

İĞDIR ÜNİVERSİTESİ

**FBEDJIST**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ  
JOURNAL OF THE INSTITUTE OF  
SCIENCE AND TECHNOLOGY



**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ**

**ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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

[www.igdir.edu.tr](http://www.igdir.edu.tr)



# İĞDIR ÜNİVERSİTESİ

## Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)

*Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)*

*(Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal)*

**Basılı ISSN** 2146-0574

**Elektronik ISSN** 2536-4618

### **Veri Tabanı / Indexed by**

TR Dizin, EBSCO, ROAD, Open Access Library (oalib),  
COSMOS IF, Sobiad, Google Scholar

### **Sahibi / Owner**

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA  
Rektör / Rector

### **Sorumlu Müdür / Director**

Doç. Dr. Süleyman TEMEL / Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEMEL  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü / Director of the Inst. of Sci. and Technology

### **Baş Editör / Editor in Chief**

Doç. Dr. Süleyman TEMEL / Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEMEL

### **Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Doç. Dr. Bilal KESKİN / Assoc. Prof. Dr. Bilal KESKİN  
Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY  
Yrd. Doç. Dr. Adem KOÇYIĞIT / Assist. Prof. Dr. Adem KOÇYIĞIT  
Yrd. Doç. Dr. Ümit YILDIKO / Assist. Prof. Dr. Ümit YILDIKO

### **Yayın Komisyonu / Publication Committee**

Yrd. Doç. Dr. Gökçe DİLEK KÜÇÜK / Assist. Prof. Dr. Gökçe DİLEK KÜÇÜK  
Yrd. Doç. Dr. Tuba GENÇ KESİMCİ / Assist. Prof. Dr. Tuba GENÇ KESİMCİ  
Yrd. Doç. Dr. Uğur GÜLLER / Assist. Prof. Dr. Uğur GÜLLER  
Yrd. Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK / Assist. Prof. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK

### **Tasarım / Design**

Hangar Marka İletişim Reklam Hizmetleri Yayıncılık Ltd. Şti.

Konur Sokak No: 57/4 Kızılay, Ankara - Türkiye

Tel / Phone : +90 312 425 07 34

Faks / Fax : +90 312 425 07 36

www.hangarreklam.com.tr

## ULUSAL EDİTÖRLER KURULU

### NATIONAL EDITORIAL BOARD

Doç. Dr. Mikdat ŞİMŞEK, Bahçe Bitkileri Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye  
Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Bahçe Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, Bahçe Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Mücahit PEHLUVAN, Bahçe Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Bitki Koruma Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, Bitki Koruma Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Tuba GENÇ KESİMCİ, Bitki Koruma Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biyoloji Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Emel DİRAZ, Biyoloji Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, K.Maraş, Türkiye  
Doç. Dr. Hakan KİBAR, Biyosistem Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye  
Doç. Dr. Sefa ALTİKAT, Biyosistem, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Doç. Dr. Aysun ALTİKAT, Çevre Mühendisliği Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, Elektrik-Elektronik Müh. Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. İkram ORAK, Fizik Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye  
Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Gıda Mühendisliği Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Gıda Mühendisliği Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Uğur GÜLLER, Gıda Mühendisliği Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Doç. Dr. İlker KAZAZ, İnşaat Mühendisliği, Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, İnşaat Müh., Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Fikret TÜRKAN, Kimya, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Zeynep TURHAN IRAK, Kimya, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Prof. Dr. Ömer GÜNDOĞDU, Makine Mühendisliği, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Doç. Dr. Faruk YEŞİLDAL, Makine Müh. İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. İsmail Hakkı KORKMAZ, Makine Müh. Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Gökçe DİLEK KÜÇÜK, Matematik Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Lokman BİLEN, Matematik Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Orman Endüstri Mühendisliği, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye

Doç. Dr. Ahmet Tuğrul POLAT, Peyzaj Mimarlığı, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye  
Doç. Dr. Murat ZENGİN, Peyzaj Mimarlığı Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye  
Prof. Dr. Deniz ÇOBAN, Su Ürünleri Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. İlkur MERİÇ, Su Ürünleri Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye  
Prof. Dr. Füsün ERDEN, Tarım Ekonomisi Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Prof. Dr. Kamil HALILOĞLU, Tarla Bitkileri Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Doç. Dr. Bilal KESKİN, Tarla Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Doç. Dr. Süleyman TEMEL, Tarla Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. Adem GÜNEŞ, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye  
Doç. Dr. Eser Kemal GÜRCAN, Zootekni Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye  
Yrd. Doç. Dr. İsa YILMAZ, Zootekni, Iğdır Üniversitesi Iğdır, Türkiye

## ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU

### INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, Mathematic Lahore Üniversitesi, Lahore, Pakistan  
Prof. Dr. Muhammad SARWAR, Animal Science University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan  
Prof. Dr. Tan YANWEN, Economics South China Agricultural University, Guangzhou, China  
Prof. Dr. Abdul WAHID, Department of Botany University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan  
Prof. Dr. Zafar IQBAL, Veterinary Science University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan  
Prof. Dr. Khalid JAVED, Dep. of Livestock Prod. University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan  
Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, Forestry, Beijing Forestry University, China  
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, Chemistry, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan  
Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, Food Science and Technology Free University of Bozen, Bolzano, Italy  
Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition, Czech University of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic  
Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, Dep. of Bus. Admin. Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece  
Dr. Abdul WAHEED, Animal Science Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan  
Dr. Ferhat ABBAS, Vet- Animal Science, CASVAB University of Balochistan, Balochistan, Pakistan  
Dr. Naveen KUMAR, Horticulture University of Florida, Florida, USA

## DİL EDİTÖRLERİ

### LANGUAGE CONSULTANTS

Okutman Didem ERDEL, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Uzm. Handan YILDIZ, Milli Eğitim Müdürlüğü, Iğdır, Türkiye  
Uzm. Talha YILDIZ, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

## BU SAYININ HAKEM LİSTESİ

### REFeree LIST IN THIS NUMBER

Prof. Dr. Ali KAYGISIZ, Zootekni Bölümü Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye  
Prof. Dr. Alper ÖNENÇ, Zootekni Bölümü Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye  
Prof. Dr. Atakan SUKATAR, Biyoloji Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye  
Prof. Dr. Ayhan SARIOĞLUGİL, Matematik Bölümü Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Prof. Dr. Ayla ÇELİK, Biyoloji Bölümü Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye  
Prof. Dr. Fedai ERLER, Bitki Koruma Bölümü Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye  
Prof. Dr. Füsün ERDEN, Tarım Ekonomisi Bölümü Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye  
Prof. Dr. Halise İnci GÜL, Farmasötik Kimya Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Prof. Dr. İlkay DELLAL, Tarım Ekonomisi Bölümü Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye  
Prof. Dr. Kağan KÖKTEN, Tarla Bitkileri Bölümü Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet BAŞBAĞ, Tarla Bitkileri Bölümü  
Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Murat KARAOĞLU, Gıda Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Muharrem ERGUN, Bahçe Bitkileri Bölümü  
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN, Su Ürünleri  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Semra SARDAŞ, Farmasötik Toksikoloji  
Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

Prof. Dr. Suat ŞENSOY, Bahçe Bitkileri Bölümü  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ, Fizik Bölümü  
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye

Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biyoloji Bölümü  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Beyhan TAŞ, Biyoloji  
Ordu Üniversitesi, Ordu, Türkiye

Doç. Dr. Ertan Sait KURTAR, Bahçe Bitkileri Bölümü  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Doç. Dr. Hakan AŞKIN, Moleküler Biyoloji ve Genetik  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Halil Gökçe, Optisyenlik  
Giresun Üniversitesi, Giresun, Türkiye

Doç. Dr. İbrahim Han, Fizik Bölümü  
Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye

Doç. Dr. Kani ARICI, Fizik Bölümü  
Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, Türkiye

Doç. Dr. Mahmut TOPRAK, Kimya Bölümü  
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Doç. Dr. Mehmet ÖZTÜRK, Kimya Bölümü  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, Türkiye

Doç. Dr. Melek MASAL, Matematik Bölümü  
Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye

Doç. Dr. Murat ZENGİN, Peyzaj Mimarlığı  
Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye

Doç. Dr. Müdahir ÖZGÜL, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Naki ÇOLAK, Kimya Bölümü  
Hitit Üniversitesi, Çorum, Türkiye

Doç. Dr. Satı UZUN, Tarla Bitkileri Bölümü  
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Doç. Dr. Süleyman TEMEL, Tarla Bitkileri Bölümü  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Süleyman TOY, Şehir ve Bölge Planlama  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Şeyda Çelebi ZORER, Tarla Bitkileri Bölümü  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATALAY, İnşaat Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Ahmet Özgür DOĞRU, Geomatik Mühendisliği  
İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Atilla ÇAKIR, Bahçe Bitkileri Bölümü  
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Aysun ALTİKAT, Çevre Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Bahri GÜR, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, Bitki Koruma Bölümü  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Çağrı Çağlar SİNMEZ, Veteriner Hekimliği Tarihi ve  
Deontoloji,  
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Çağrı KARAMAN, Matematik Bölümü  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Emine AŞKAN, Tarım Ekonomisi Bölümü  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Emrah YERLİKAYA, Biyokimya  
Siirt Üniversitesi, Siirt, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Emre Demirel DURAK, Bitki Koruma Bölümü  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Engin YILMAZ, Potansiyometri  
Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Ersin KANTAR, Fizik Bölümü  
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Fatma EKMEKYAPAR, Çevre Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Fikret TÜRKAN, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Günsel BİNGÖL, Biyomedikal Mühendisliği  
Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Halim KOVACI, Makine Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Hayriye Didem SAĞLAM, Bitki Koruma Bölümü  
Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALKAN, Kimya Bölümü  
Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ÇETİN, Bitki Koruma Bölümü  
Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. İlhan ÇELİK, Makine Mühendisliği  
Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. İsmail Hakkı KORKMAZ, Makine Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Medeni AYKUT, Biyoloji Bölümü  
Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Meltem TAN, Farmasötik Kimya  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, İnşaat Mühendisliği  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Muhammed YİĞİDER, Matematik Bölümü  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Murat BEYTUR, Kimya Bölümü  
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa KAZANCIOĞLU, Kimya Bölümü  
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Mücahit PEHLUVAN, Bahçe Bitkileri Bölümü  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Nurettin MENGEŞ, Farmasötik Kimya  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Sertaç GÜNGÖR, Peyzaj Mimarlığı  
Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Sezai KIZILTUĞ, Matematik Bölümü  
Erzincan Üniversitesi, Erzincan, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Şükran UYGUN, Matematik Bölümü  
Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Tuba GENÇ KESİMCİ, Bitki Koruma Bölümü  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Ümit YILDIKO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi Bölümü  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Yasemin Çiftçi, Fizik Bölümü  
Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Yusuf KONCA, Zootekni  
Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Zeki GÖKALP, Biyosistem Mühendisliği  
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Zeynep AYDOĞAN, Biyoloji Bölümü  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Zübeyir HUYUT, Biyokimya  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Züleyha BİNGÖL, Çevre Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Tugay AYAŞAN, Zootekni  
Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Adana, Türkiye

Araş. Gör. Ahmet ÜNAL, İnşaat Mühendisliği  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Araş. Gör. Merve Kayacı ÇODUR, Endüstri Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Araş. Gör. Mustafa Ali DOKUYUCU, Matematik Bölümü  
Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye

Uzman Sevgi KANSIZ, Fizik Bölümü  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)**  
**YAYIN İLKELERİ**

1. FBED, yılda dört kez yayınlanır. Dergimiz herhangi bir ücret talep etmemektedir. Makalelerin tümüne açık erişimle ulaşılabilir ve tam metin olarak indirilebilir.
2. Dergiye gönderilebilecek makale konuları bahçe bitkileri, bitki fizyolojisi, bitki koruma, bitkisel ve hayvansal üretim, biyoloji, biyosistem mühendisliği, çevre mühendisliği, elektrik elektronik mühendisliği, fizik, gıda mühendisliği, harita mühendisliği, inşaat mühendisliği, kimya, makina mühendisliği, matematik, moleküler biyoloji ve genetik, orman mühendisliği, peyzaj mimarlığı, su ürünleri, tarım ekonomisi, tarımsal biyoteknoloji, tarımsal mekanizasyon, tarımsal yapılar ve sulama, tarla bitkileri, toprak bilimi ve bitki besleme ve zootekni'dir
3. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir.
4. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
5. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri, kısa notlar, teknik notlar ve derlemeler (toplam yayınların %20) yayınlamayı planlamaktadır. Ayrıca, FBED diğer ülkelerden gelen araştırmaları kabul etmektedir.
6. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
7. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
8. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
9. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
10. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
11. Sunulan metinler en çok 15 sayfa olmalıdır.
12. Herhangi bir sorunuz için lütfen [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr) adresine başvurun.

## **IĞDIR UNIVERSITY**

### **Journal of The Institute of Science and Technology (JIST)**

#### **PUBLISHING POLICIES**

1. JIST publishes four times a year. Our journal does not charge any fees. All of the articles are accessible by open access and can be downloaded in full text.
2. The articles that can be sent to the journal are horticulture, plant physiology, plant protection, plant and animal production, biology, biosystem engineering, environment engineering, electrical-electronic engineering, physics, food engineering, topographical engineering, civil engineering, chemistry, mechanical engineering, mathematics, molecular biology and genetic, forestry engineering, landscape architecture, fisheries, agricultural economy, agricultural biotechnology, agricultural mechanization, agricultural structures and irrigation, field crops, soil science and plant nutrition and animal science.
3. Our journal can be published research article, review, short communication and technical note.
4. All the manuscripts submitted to our journal are peer reviewed by two professional referees, Editor in Chief, and Editorial Board.
5. JIST intends to publish original research papers, short notes, technical notes, and reviews (20% of total papers) written in Turkish and English languages. Also, JIST gladly accepts manuscript submissions from other countries.
6. Manuscripts and communications are accepted on the understanding that these have not been published nor are being considered for publication elsewhere.
7. All the authors should submit their manuscript with transfer form of copyright for potential publication. The transfer form of Copyright should be signed by all authors.
8. All the authors will be responsible contextually for contents of their manuscripts.
9. Only two manuscripts of each author as first author can be published in same issue of JIST.
10. Manuscripts should be prepared in accordance with scientific ethic rules. When required, ethical committee reports with the related documents should be submitted to JIST.
11. Manuscripts submitted should be maximum 15 pages.
12. Please contact for any question to [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr)

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### Bahçe Bitkileri / Horticulture

Türkiye'den Toplanan Popülasyonlardan Elde Edilen Çerezlik Kabak Çeşit Adaylarının Mineral Madde İçerikleri  
*Mineral Composition of Inbred Confectionary Pumpkin Candidates from Turkey Originated Populations*  
Çeknas ERDİNÇ, Musa SEYMEN, Önder TÜRKMEN, Sali FİDAN, Mustafa PAKSOY

11

Güneydoğu Anadolu'da Yetiştirilen Antepfıstığının (*Pistacia vera* L.) Üretim Potansiyeli ve Geliştirme Olanakları  
*Production Potential and Development Opportunities of Pistachio (Pistacia vera L.) Grown in Southeastern Turkey*  
Mikdat ŞİMŞEK

19

### Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

Pell Kuaterniyonlar ve - Pell-Lucas Kuaterniyonlar Üzerine  
*On the - Pell Quaternions and the - Pell-Lucas Quaternions*  
Kübra GÜL

23

### Bitki Koruma / Plant Protection

Bazı Bitki Patojeni Funguslar ve *Cuscuta campestris* Yunck.'a Karşı *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don'un Antifungal ve Herbisidal Aktivitesi  
*Antifungal and Herbicidal Activity of Trachystemon orientalis (L.) G. Don against Some Plant Pathogenic Fungi and Cuscuta campestris Yunck.*  
Abdurrahman ONARAN, Melih YILAR

37

Bitki Ekstraktlarının Avrupa Sünesi, *Eurygaster maura* L. (Hemiptera: Scutelleridae)'nın Erginine Toksisitelerinin Belirlenmesi  
*Toxicities of Some Plant Extracts to Adults of European Sunn Pest, Eurygaster maura L. (Hemiptera: Scutelleridae)*  
Fatma Nur ELMA, Özdemir ALAOĞLU

45

### Biyoloji / Biology

Dicle Nehri'nden Toplanan *Unio mancus* ve *Anodonta anatina* Türlerinde Ağır Metal Birikiminin Araştırılması  
*Investigation of Heavy Metal Accumulation in Unio mancus and Anodonta anatina Species Obtained from the Tigris River*  
Çiğdem KAYMAK ABAY

53

Adıgüzel Baraj Gölü'nde (Denizli/Türkiye) Deterjan, Fosfat, Bor ve Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesi  
*Determination of Detergent, Phosphate, Boron and Heavy Metal Pollution in Adıgüzel Dam Lake (Denizli Turkey)*  
Orkide MİNARECİ, Murat ÇAKIR

61

### Biyoteknoloji / Biotechnology

Ursodeoksikolik Asit'in İnsan Periferik Kan Lenfositlerindeki *in Vitro* Genotoksik Etkisi  
*In Vitro Genotoxic Effects of Ursodeoxycholic Acid in Human Peripheral Blood Lymphocytes*  
Songül BUDAK DİLER, Fikriye POLAT, Eyüp ÖZER

69

---

**Fizik / Physics**

---

75

Pikolinik Asit ve Türevlerinin Moleküler Yapısının, Konformasyonel ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

*Theoretical Investigation of The Molecular Structure, Conformational and Nonlinear Optical Properties of Picolinic Acid and Its Derivatives*

Güventürk UĞURLU

85

3,5-diamino-1,2,4-triazole Molekülünün Titreşim Frekanslarının ve Moleküler Parametrelerinin Üzerine Çözücü Etkilerinin bir DFT ve FT-IR Çalışması

*An FT-IR and DFT Study of Solvent Effects on Molecular Parameters and Vibrational Frequencies of 3,5-diamino-1,2,4-triazole*

Mustafa Tuğfan BİLKAN

---

**Gıda Mühendisliği / Food Engineering**

---

95

Keçiboynuzu Unu İlavesinin Kakaolu Kekin Fiziksel, Duyusal ve Tekstürel Özelliklerine Etkisi

*The Effect of Carob Flour on the Physical, Sensory and Textural Properties of Cocoa Cake*

Kamil Emre GERÇEKASLAN, Hüseyin BOZ

---

**Harita Mühendisliği / Geomatics Engineering**

---

103

Trafik Kazalarına Etki Eden Faktörler Arasındaki İlişkilerin TBA Biplot Analiz Yöntemi İle Değerlendirilmesi

*Evaluation of Relations Between Factors Affecting Traffic Accidents by PCA Biplot Analysis Method*

Emre TERCAN, Erkan BEŞDOK

---

**İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering**

---

113

Toplu Taşıma Kullanımının İkili Lojistik Regresyonu ile Karşılaştırmalı Analizi

*Comparative Analysis with Binary Logistic Regression of Using Public Transportation*

Nuriye KABAKUŞ, Ahmet TORTUM

125

İki Noktaya İndirgeme Tekniğinin Hasar Belirlemede Kullanımı

*Application of Two Point Condensation Technique for Damage Detection*

Barlas Özden ÇAĞLAYAN, Ahmed ALQAYYIM

---

**Kimya / Chemistry**

---

133

Sudaki Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi için GC-NPD Kullanılarak Method Geliştirilmesi ve Validasyonu

*Method Development and Validation for the Determination of Pesticide Residues in Water by GC-NPD*

Bahar BAYRAK

143

Organize Sürfaktant Yapılar Varlığında Floresin ve Safranin-T Arasındaki Enerji Transferi

*Energy Transfer between Fluoresin and Safranin-T in the Presence of Organized Surfactant Structures*

Ebru BOZKURT

157

4-(3-metil-3-fenilsiklobütül)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil)tiyazol'un Sentezi, Karakterizasyonu, Kristalografik Yapısı ve Hirshfeld Yüzeyinin İncelenmesi

*Synthesis, characterization, crystallographic structure and investigation of Hirshfeld surface of 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-(2-(pyridin-4-ylmethylene)hydrazinyl)thiazole*

Fatih ŞEN



N-(4-Metilfenil)-N-(5-(3-Hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-Oksadiazol-2-il)amin'in Sentezi Karakterizasyonu ve Gaussian Hesaplamaları  
*The Synthesis, Characterization and Gaussian Calculations of N-(4-Methylphenyl)-N-(5-(3-Hydroxynaphthyl-2-yl)-1,3,4-Oxadiazol-2-yl)amine*  
Murat GENÇ

169

Yenilebilir Dört Bitki Türünün Fitokimyasal İçeriğinin Miktersal Tayini için LC-MS/MS Metot Validasyonu  
*An LC-MS/MS Method Validation for the Phytochemical Quantification of Four Edible Plants*  
Mustafa Abdullah YILMAZ, Oguz ÇAKIR, Enes ARICA, İsmail YENER, Birol OTLUDİL, Mehmet Hakkı ALMA, Abdulselam ERTAŞ

179

Yeni Jenerasyon TREN ve Jeffamine® D230 Çekirdekli PEG Sonlu PAMAM Dendrimerler: Sentezi, Karakterizasyonu, Sulfametoksazol (SMZ) İçin Kompleks ve İn Vitro Salımı Çalışması  
*New-Generation TREN and Jeffamine® D230 Core PEG Terminated PAMAM Dendrimers: Synthesis, Characterization, Complexation and In Vitro Release Studies for Sulfamethoxazole (SMZ)*  
Mustafa Ulvi GÜRBÜZ, Ali Serol ERTÜRK, Metin TULÜ

189

Siçanların Kalp Dokusunda Oksitosin'in Karbonik Anhidraz ve Asetilkolinesteraz Enzimleri Üzerine İnhibisyon Etkisinin Araştırılması  
*Investigation of Inhibition Effect of Oxytocin on Carbonic Anhydrase and Acetylcholinesterase Enzymes in the Heart Tissues of Rats*  
Ümit Muhammet KOÇYİĞİT

199

---

### **Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering**

---

Magnetron Sıçratma Yöntemi ile Büyütülen Elmas Benzeri Karbon Filmlerin Adezyon ve Çoklu-Çizik Test Davranışlarının Araştırılması  
*Investigation of Adhesion and Multi-Scratch Test Behaviour of Magnetron Sputtered Diamond-Like Carbon Films*  
Hikmet ÇİÇEK

209

---

### **Matematik / Mathematics**

---

Öklid-3 Uzayında Açılabilir Olmayan Regle Yüzeylerin Striksiyon Çizgileri  
*Striction Lines of Non-developable Ruled Surfaces in Euclidean 3-Space*  
Ali ÇAKMAK

219

4-boyutlu Öklid Uzayında Kapalı Hiperyüzeylerin Eğrilikleri  
*Curvatures of Implicit Hypersurfaces in Euclidean 4-space*  
Bahar UYAR DÜLDÜL

229

Fark Denklem Sistemleriyle Oluşturulmuş Ot-Otçul Modelinin Çatallanma Analizi  
*Bifurcation Analysis of a Plant-Herbivore Model Constructed with System of Difference Equations*  
Şenol KARTAL

237

---

### **Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic**

---

Ames Testi Kullanılarak Dentis Pestisitinin Mutajenesinin Belirlenmesi  
*Evaluation of Dentis Pesticide Mutagenicity with Ames Test*  
Dilek AKYIL

249

Demir İyonunun ( $Fe^{3+}$ ) Siçan (*Rattus norvegicus*) Karaciğer Dokusundaki Isı Stres Proteini (Hsp) Genlerinin Ekspresyon Seviyeleri Üzerine Etkisi  
*The Effects of Iron ( $Fe^{3+}$ ) on The Expression Levels of Heat Stress Protein Genes in Rat Liver (*Rattus norvegicus*) Tissue*  
Atena GHOSIGHAREHAGHAJI, Hamid CEYLAN, Orhan ERDOĞAN

255

---

## **Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture**

---

263

Sürdürülebilir ve Yaşanabilir Kentler İçin Yeşil Alanların Kullanımları; Kişiyeye Tahsisli Kent Bahçeleri  
Use of Green Spaces for Liveable and Sustainable Cities; Urban Allotment Gardens  
Neslihan DEMİRCAN, Işık SEZEN

---

## **Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy**

---

271

Mersin İlinde Çiftçilerin Tarımsal Kredi Kullanım Kararlarını Etkileyen Faktörler  
Factors Affecting Farmers' Decisions on Agricultural Credit Usage in Mersin Province  
Seyit HAYRAN, Aykut GÜL

---

## **Tarla Bitkileri / Field Crops**

---

279

Farklı Sulama Suyu Tuzluluk Seviyelerinin Bazı Silajlık Sorgum (*Sorghum* sp.) Çeşitleri Üzerine Etkileri  
*The Effects of Different Irrigation Water Salinity Levels on Some Silage Sorghum (Sorghum sp.) Varieties*  
İbrahim ARAS, Bilal KESKİN

---

289

Bingöl Koşullarında Bazı Adi Fiğ Hat ve Çeşitlerinin (*Vicia sativa* L.) Tohum Verimi, Kes Verimi ve Kes Kalitesi Açısından Değerlendirilmesi  
*Evaluation of Some Common Vetch (Vicia sativa L.) Line and Cultivars in Terms of Seed Yield, Straw Yield and Straw Quality in Bingöl Conditions*  
Erdal ÇAÇAN, Mahmut KAPLAN, Kağan KÖKTEN, Halit TUTAR

---

301

Farklı Tohum Oranları ve Biçim Zamanlarının Çayır salkım otunun (*Poa pratensis* L. Geronimo) Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri  
*Impact of Different sowing rates and Cutting Times on Quality Properties of Kentucky bluegrass (Poa pratensis L. Geronimo)*  
Hakkı AKDENİZ, İbrahim HOSAFLIOĞLU, Bilal KESKİN

---

309

Zakkum (*Nerium oleander*) Çiçek Ekstraktının *Lolium multiflorum*'un Tohum Çimlenmesi ve Fide Gelişimi Üzerine Allelopatik Etkileri  
*Allelopathic Effects of Flower Extract of Oleander (Nerium oleander) on the Germination of Seed and Seedling Growth of Lolium multiflorum*  
Ömer Süha USLU, Osman GEDİK, Ali Rahmi KAYA, Adem EROL, Muhammad Azim KHAN, Mustafa Nur TAŞSEVER, Etem TÜRKKAYA

---

## **Toprak Bilimi ve Bitki Besleme / Soil Science and Plant Nutrition**

---

319

Tokat İlin'deki Uzun Yıllar Yağış Parametrelerinin CLIGEN Yağış Modeli ile Değerlendirilmesi  
*Long Years Precipitation Parameters Evaluated by CLIGEN Precipitation Model in Tokat Province*  
Saniye DEMİR, İrfan OĞUZ, Ömer Faruk CİBA

---

## **Zootekni / Animal Science**

---

329

Erciyes Üniversitesi Öğrencilerinin Süt Tüketim Alışkanlıklarının Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma  
*A Research on the Determination of the Consumption Habits of Milk among the Students in Erciyes University*  
Gül PARA, İsmail ÜLGER, Mahmut KALİBER

---

341

Erzurum İli Narman İlçesi Sığır Yetiştiricilerinin Sığır Besleme Tercihleri  
*Cattle Feeding Habits of Cattle Enterprises in Narman County of Erzurum Province*  
Abdulkerim DİLER, Rıdvan KOÇYİĞİT, Mete YANAR, Recep AYDIN, Olcay GÜLER

## Mineral Composition of Inbred Confectionary Pumpkin Candidates from Turkey Originated Populations

Çeknas ERDİNÇ<sup>1</sup>, Musa SEYMEN<sup>2</sup>, Önder TÜRKMEN<sup>2</sup>, Sali FİDAN<sup>3</sup>, Mustafa PAKSOY<sup>4</sup>

**ABSTRACT:** Turkey is one of the most important countries in the production of confectionary pumpkin. The aim of the study is to reveal the amount of some mineral elements in seed coat and the seed of confectionary pumpkin candidates which gathered from different regions of the country and reached in S5 level. In the present study, a total of twenty-seven pumpkin genotypes which were self-pollinated to the level of S5 and two local population characterized genotypes were used as plant material. Contents of P, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Cu, S and Zn minerals were determined in the seed coat and seed, separately. Results of the study indicated that the highest content inside of the seeds as following genotypes; “A14” and “A25” for P, “A14” for K, “B17” and “A8” for Ca, “B33” and “C24” for Fe, “A14” for Mg, “C30” and “A32” for Mn, “A14” for Cu, “A14” for S and “A14” for Zn. Seed coat produced the highest content as following; “B14” for P, “A14” for K, “A11” for Ca, “C25” and “B25” for Fe, “A11” for Mg, Ürgüp Sivrisi (population characterized) for Mn, “A33” for Cu, “C18” for S and “A14” for Zn. Consequently, “A14” was found as the highest content of nutritional compounds.

**Keywords:** Genotype, mineral, quality, seed composition

## Türkiye’den Toplanan Popülasyonlardan Elde Edilen Çerezlik Kabak Çeşit Adaylarının Mineral Madde İçerikleri

**ÖZET:** Türkiye, çerezlik kabak üretiminde en önemli ülkeler arasındadır. Çalışmanın amacı, ülkenin farklı bölgelerinden toplanan ve S5 kademesine ulaştırılan çerezlik kabak ıslah hatlarında tohum kabuğu ve tohumdaki bazı mineral maddelerin miktarını ortaya koymaktır. Bu çalışmada, S5 kademesinde yirmi yedi kabak genotipi ve genotip olarak karakterize edilmiş iki yerel popülasyon kullanılmıştır. Tohum kabuğu ve tohumda P, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Cu, S ve Zn minerallerinin içeriği ayrı ayrı belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarında, tohum içerisindeki en yüksek mineral madde içeriği P için “A14” ve “A25”, K için “A14”, Ca için “B17” ve “A8”, Fe için “B33” ve “C24”, Mg için “A14”, Mn için “C30” ve “A32”, Cu için “A14”, S için “A14” ve Zn için “A14” hatlarında belirlenmiştir. Tohum kabuğunda ise P için “B14”, K için “A14”, Ca için “A11”, Fe için “B25” ve “C25”, Mg için “A11”, Mn için Ürgüp Sivrisi (popülasyon), Cu için “A33”, S için “C18” ve Zn için “A14” hatlarında en yüksek değerler gözlenmiştir. Sonuç olarak A14 en yüksek mineral madde içeriğine sahip genotip olarak tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Genotip, mineral, kalite, tohum bileşimi

<sup>1</sup> Çeknas ERDİNÇ (0000-0003-1208-032X), Yüzcüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji, Van, Türkiye

<sup>2</sup> Musa SEYMEN (0000-0002-2742-137X), Önder TÜRKMEN (0000-0003-3218-6551), Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Konya, Türkiye

<sup>3</sup> Sali FİDAN (0000-0003-0063-2852), Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye

<sup>4</sup> Mustafa PAKSOY (0000-0002-6852-8659), Kırgızistan Türkiye Manas Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe ve Tarla Bitkileri, Bişkek, Kırgızistan

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Çeknas ERDİNÇ, ceknaserdinc@yyu.edu.tr

## INTRODUCTION

Seeds of many plants are produced for use in human and animal feeding. Environmentally (friendly) production techniques, which are considered to be the basis of sustainability in agricultural production, functional food production to be provided by improving soil characteristics and increasing nutritional value while intensive production techniques are applied among the topics that researchers worldwide are interested in recently (Krzebietke and Sienkiewicz, 2010; Jankowski et al., 2015; Kahraman, 2017a). It is obvious that seeds are the materials to increase desired yield and quality in crop production. Confectionary pumpkin is usually produced for fruit, as well as their seeds used as a snack or in human nutrition due to high-quality oil content (Paris, 2001). Turkey, where biodiversity and varieties vary widely in genetic variation, is located within the origin and boundaries of some cucurbit species, and most of the species of pumpkin belonging to the *Cucurbitaceae* family can be grown easily. While confectionary pumpkin is mostly consumed as a snack in Turkey, in other countries, it is widely used in food, medical and cosmetic fields. The pumpkin has a production value of 41.610 tons with 61.500 hectares in Turkey. According to the data obtained, 32.960 tons of this production takes place in the Central Anatolia region and the cultivation areas are increasing day by day (Türk, 2015). Edible pumpkin cultivation is not economic especially in inner regions of Turkey, also lack of problem in storage and marketing are among the main reasons why the spread of pumpkin growing in arid and limited irrigation water conditions (Düzeltir, 2004; Keskin, 2007; Yavuz et al., 2015).

The pumpkin seed has active ingredients that protect and cure diseases, as well as nourishing by the nutrients they contain. For centuries, it has been traditionally used for the treatment of diseases and pests such as prostate and parasites. Nowadays, it is being used increasingly as a modern therapeutic agent or as a medical preparation.

The oil obtained from the pumpkin seeds limits its use as a food product due to its color, foaming properties and sharp flavor. However, in Austria, Slovenia and Romania, it is a commonly used salad oil (Murkoviç et al., 1996). Pumpkin seeds contain approximately 42-54% fat, and fatty acid composition depends on factors such as location, climate and maturity (Murkoviç et al., 1999; Türkmen et al., 2015; Seymen et al., 2016).

The composition of amino acids, fatty acids, minerals and vitamins of pumpkin seeds of different genotypes varies depending on environmental conditions.

The determination of these properties, which are accepted as quality parameters, is important for the evaluation in food, oil and medicine industry. Omega-3 (w-3) and omega-6 (w-6) fatty acids are fatty acids that cannot be synthesized by the human body and must be taken from the outside. These compounds, called essential fatty acids, have very important functions in body metabolism (Murkoviç et al., 1996).

Essential amino acids found in the pumpkin seed protein are *isoleucine*, *leucine*, *lysine*, *methionine*, *phenylalanine*, *threonine*, *tryptophan* and *valine*. These amino acids are essential amino acids that must be taken from the outside for feeding. Pumpkin seed is very rich in vitamins such as Thiamin (B1), Riboflavin (B2), Niacin and Folic Acid from water soluble group B vitamins, and E vitamins from oil soluble vitamins. Pumpkin seeds also contain other vitamins such as A, D and K. These vitamins are a raw material which is used for the enrichment of medical extracts and increases day by day due to antioxidant activities.

The pumpkin seed is also rich in mineral content. Especially P and Mg content are higher than many oil crops. Pumpkin seeds are also an important source of Ca, K, Se, Mn, Fe and Zn minerals (Seymen et al., 2016). The aim of this study is to reveal the amount of mineral elements in seeds and seed coats of confectionary pumpkin candidates which gathered

from different regions of the country and reached S5 level.

### MATERIALS AND METHODS

In the present study, a total of 27 selected pumpkin genotypes in S5 stage and 2 local populations which are important in terms of seed shape, size, color and ease of climbing were used as plant material. Mineral analyzes were made on seed coat and seed (inner), separately in dried seeds. Seeds were sown at 100x50 cm spacing according to a randomized block design in three replications with 14 seedlings for each plot. Fertilizers were applied to plants 11 kg da<sup>-1</sup> P and 4 kg da<sup>-1</sup> N in seedling planting stage and when fruits were seen 6 kg da<sup>-1</sup>, N was performed two equal amounts in ten days.

Pumpkin seeds were dried and ground until the weight is constant at 70 °C. About 0.2 g of grounded pumpkin seed was put into a crucible with 15 ml of pure NHO<sub>3</sub> and 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % w/v). The sample was incinerated in a MARS 5 microwave oven at 210 °C. After a digestion treatment, samples were filtered through a Whatman No 42 filter. The filtrates were collected in 50-ml flasks and analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).

Mineral contents of the samples were quantified against standard solutions of known concentrations which were analyzed concurrently (Kahraman, 2014).

Instrument: ICP-AES (Varian-Vista Model)

RF power: 0.7–1.5 kW (1.2–1.3 kW for axial)

Plasma gas flow rate (Ar): 10.5–15 l/min<sup>-1</sup>.  
(radial) 15 l/min<sup>-1</sup>. (axial)

Auxiliary gas flow rate (Ar): 1.5 l/min<sup>-1</sup>.

Viewing height: 5–12 mm

Copy and reading time: 1–5 s (max. 60 s)

Copy time: 3 s (max. 100 s)

The study was conducted with three replications, and results of the research were analyzed for statistical significance by analysis of variance (Püskülcü and İkiz, 1989).

### RESULTS AND DISCUSSIONS

In the study, significant differences were found between some nutrient content in seed coat and the seed of the 27 selected genotypes at the S5 stage and 2 local populations (Table 1; Table 2).

As a result of the nutrient analysis, the contents of P, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Cu, S and Zn of seeds (inner) are statistically significant in the confectionary pumpkin (Table 1).

While P content was highest in the “A14” and “A25” genotypes with 3963 and 3888 mg kg<sup>-1</sup> respectively, the “C24” genotype had the lowest value with 1575 mg kg<sup>-1</sup>. The highest value in the K content was obtained from the “A14” genotype with 12102 mg kg<sup>-1</sup>, while the lowest value was obtained from the “B24” genotype with 3996 mg kg<sup>-1</sup>. The highest Ca content was obtained from the “B17” and “A8” genotypes with 2851 and 2769 mg kg<sup>-1</sup> respectively, and the lowest Ca content was obtained from the “B20” genotype with 1311 mg kg<sup>-1</sup>. In the Fe content, the “B33” and “C24” genotypes gave the highest values with 227 mg kg<sup>-1</sup> and 224 mg kg<sup>-1</sup>, while the “B20” and “A24” genotypes gave the lowest values with 70 mg kg<sup>-1</sup> and 65 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. When Mg contents were examined, the “A14” genotype gave the highest value with 2754 mg kg<sup>-1</sup>, while the “A4” genotype had the lowest value with 1202 mg kg<sup>-1</sup>. When the Mn contents were examined, the “C30” and “A32” genotypes gave the highest values with 27.86 mg kg<sup>-1</sup> and 25.82 mg kg<sup>-1</sup>, while the “A1” genotype had the lowest value with 5.99 mg kg<sup>-1</sup>. When the Cu content was examined, the “A14” genotype gave the highest value with 23.16 mg kg<sup>-1</sup>, while the “A5” genotype with 10.39 mg kg<sup>-1</sup> gave the lowest value.

The highest S content was obtained from “A14” genotype with 1719 mg kg<sup>-1</sup>, while the lowest value was obtained from B24 genotype with 727 mg kg<sup>-1</sup>. When Zn contents were examined, the “A14” genotype gave the highest value with 29.16 mg kg<sup>-1</sup>, while the “C24”, “A3” and “A4” genotypes gave the lowest values with 9.26, 9.22 and 8.99 mg kg<sup>-1</sup> respectively.

**Table 1.** Mineral content of the seeds (inner part) of some selected confectionary pumpkin genotypes at S5 stage (mg kg<sup>-1</sup>)

Genotype	P	K	Ca	Fe	Mg	Mn	Cu	S	Zn
A 1	2318 b-g	11354 ab	1601 j-m	90 e-g	1994 b-g	5.99 m	16.96 c-g	1208 b-f	16.52 b-e
A 3	2340 b-g	7415 c-f	2226 b-h	157 b-e	1690 d-ı	15.35 d-j	11.68 J-L	860 d-h	9.22 e
A 4	1683 fg	6365 d-g	1571 k-m	91 e-g	1202 ı	12.41 ı-l	12.52 h-l	777 gh	8.99 e
A 5	2273 b-g	6862 d-g	1766 ı-l	114 c-g	1743 c-ı	13.87 f-k	10.39 ı	610 f-h	11.23 de
A 7	1935 d-g	7734 c-f	1866 g-l	100 d-g	1607 e-ı	12.52 ı-l	16.49 e-g	921 c-h	12.41 c-e
A 8	2437 b-g	8736 b-d	2769 a	214 ab	1871 b-h	17.21 c-f	20.70 ab	1134 b-h	14.61 b-e
A 11	2287 b-g	5640 e-g	2122 c-ı	81 fg	1889 b-h	18.38 b-d	12.12 ı-l	971 c-h	13.28 b-e
A 14	3963 a	12102 a	1791 h-l	129 c-g	2754 a	10.29 l-m	23.16 a	1719 a	29.16 a
A 18	2898 a-f	6863 d-g	2124 c-ı	125 c-g	2008 b-g	16.36 c-h	16.84 d-g	1036 b-h	14.43 b-e
A 24	2774 a-g	6690 d-g	1513 lm	65 g	1734 c-ı	12.32 ı-l	12.31 ı-l	890 d-h	12.13 c-e
A 25	3888 a	8550 b-e	2046 d-j	179 a-c	2354 ab	21.80 b	15.55 e-ı	1400 ab	17.98 b-d
A 32	2456 b-g	7644 c-f	2285 b-g	132 c-g	1925 b-h	25.82 a	11.02 k-l	1204 b-f	11.83 c-e
A 33	2349 b-g	5684 d-g	2053 d-ı	119 c-g	1813 b-h	13.08 h-l	18.36 b-e	932 c-h	13.87 b-e
A 34	3499 ab	8400 b-f	2596 ab	132 c-g	2325 a-c	16.65 c-g	14.07 g-k	1306 a-c	16.02 b-e
B 14	1980 c-g	5724 d-g	2312 b-f	110 d-g	1447 g-ı	15.73 d-ı	13.52 g-L	951 c-h	12.94 b-e
B 16	2601 b-g	6854.0 d-g	2230 b-h	141 c-f	1821 b-h	17.79 c-e	14.71 f-j	1056 b-h	15.60 b-e
B 17	3240 a-c	7307 c-f	2851 a	113 c-g	2189 a-e	19.67 bc	16.24 e-g	1202 b-f	19.36 bc
B 20	3072 a-d	7790 c-f	1311 m	70 g	2031 b-g	15.09 d-j	13.93 g-l	1243 b-d	20.39 b
B 24	2170 b-g	3996 g	1831 h-l	78 fg	1588 f-ı	11.33 k-m	12.31 ı-l	727 h	14.36 b-e
B 25	2091 c-g	5348 fg	1856 g-l	115 c-g	1508 f-ı	17.34 c-e	17.87 b-f	864 d-h	13.14 b-e
B 33	1970 c-g	7717 c-f	2511 a-c	227 a	1696 d-ı	14.41 e-k	20.34 a-d	1036 b-h	12.71 b-e
C 18	2832 a-g	10193 a-c	1938 f-l	155 b-e	2243 a-d	8.87 mn	15.95 e-h	1229 b-e	18.17 b-d
C 24	1575 g	6882 d-g	2439 a-d	224 a	1342 hı	12.25 j-m	11.68 j-l	750 gh	9.26 e
C 25	2557 b-g	10219 a-c	1857 g-l	103 d-g	2062 b-f	14.92 e-j	14.31 f-k	1109 b-h	16.30 b-e
C 26	3189 a-d	8664 b-e	2415 a-e	75 fg	2032 b-g	13.76 g-k	15.52 e-ı	1222 b-f	18.07 b-d
C 27	1766 e-g	6383 d-g	1528 k-m	104 d-g	1515 f-ı	14.69 e-k	13.77 g-L	775 gh	11.89 c-e
C 30	3067 a-d	6227 d-g	2163 b-ı	160 a-d	1974 b-g	27.86 a	12.60 h-l	1143 b-g	16.58 b-e
1	3032 a-e	7958 c-f	1972 e-k	106 d-g	2075 b-f	15.20 d-j	20.43 a-c	1319 a-c	17.17 b-d
2	2375 b-g	6544 d-g	1557 k-m	80 fg	1619 e-ı	12.80 ı-l	11.09 kl	816 e-h	11.45 de
<b>LSD%5</b>	1283	3092	445	67.2	597	3.42	3.59	416	7.75

\*1-Control Population- I (Eskişehir ). 2- Control Population -II (Ürgüp sivri)

As a result of the nutrient analysis, the contents of P, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Cu, S and Zn of seeds coats are statistically significant in the confectionary pumpkin (Table 2). When we looked at the P content, the “B14” genotype gave the highest value with 14075 mg kg<sup>-1</sup>, while the Eskisehir control population gave the lowest value with 7416 mg kg<sup>-1</sup>. The highest K content was obtained from the “A14” genotype with 9467 mg kg<sup>-1</sup>, while the lowest value was obtained from the “C27” genotype with 5228 mg kg<sup>-1</sup>. The highest Ca content was obtained from the “A11” genotype with the 688 mg kg<sup>-1</sup>, while the lowest value was obtained from the “A25” and “C25” genotypes with 289 mg kg<sup>-1</sup> and 288 mg kg<sup>-1</sup>. When we look at the Fe contents, the highest value is obtained from the “B25” and “C25” genotypes with 279.4 and 281.04 mg kg<sup>-1</sup>, while the other applications are in the same group. When Mg content was examined, the “A11” genotype gave the highest value with 3559 mg kg<sup>-1</sup>, while the “C27” genotype gave the lowest value with 2463 mg kg<sup>-1</sup>. When the content of Mn was examined, Ürgüp sivrisi control population gave the highest value with 44.47 mg kg<sup>-1</sup>, while the “A32” genotype gave the lowest value with 20.81 mg kg<sup>-1</sup>.

When Cu contents were examined, the “A33” genotype gave the highest value with 23.74 mg kg<sup>-1</sup>, while the “B24” and “A34” genotypes gave the lowest value with 14.01 mg kg<sup>-1</sup> and 13.73 mg kg<sup>-1</sup>. S content was highest in the “C18” genotype with 2922 mg kg<sup>-1</sup>, the lowest in the “C27” genotype with 1996 mg kg<sup>-1</sup>. When Zn contents were examined, the “A14” genotype gave the highest value with 61.12 mg kg<sup>-1</sup>, while the “A34” and “B24” genotypes gave the lowest values with 27.58 mg kg<sup>-1</sup> and 27.57 mg kg<sup>-1</sup> respectively.

P content contained in the crust of pumpkin seeds is higher about three times more than the seed coat. Phosphorus is especially high in protein-rich products and has an important place in the diet. It has been reported that there are high amounts P in dairy products, dry pulses, pumpkin seeds, nuts and walnuts (Kacaroglu Vicdan and Gulseven Karabacak, 2014; Kahraman et al., 2015). It has been determined

that the contents of different genotypes grown in different regions are different in the study of a confectionary pumpkin seed in Turkey. In the study, while the same genotype had the best P content in all regions, genotypes were found different P value. Among the genotypes, P content was between 6800 and 17510 mg kg<sup>-1</sup> (Ermiş, 2010). The reason why our results are lower than the results of the related reports is thought to have originated from difference ecological conditions and genotypes. Some researchers have reported that changes in mineral content are affected by genetic, climate, soil and even the maturation period of seeds (Akwaowo et al., 2000; Glew et al., 2006). Phosphorus content in a different study in the hull-less pumpkin seed was found between 3569-9108 mg kg<sup>-1</sup> (Seymen et al., 2016). The present results are in line with the results of Seymen et al., 2016.

Potassium, magnesium, iron, copper and sulfur contents were similar in seed and seed coat, as well. Potassium is an element that acts an important role in the workings of the heart and muscles. Potassium is high in vegetables and fruits, and it is also known as a rich source of potash in the pumpkin seed (Kacaroglu Vicdan and Gulseven Karabacak, 2014). Iron is an important mineral for hemoglobin and myoglobin in the body.

It has significant effects protection from fatigue and disease, as well as on growth and development (Karadeniz, 2004; Kahraman, 2017b). In a study conducted in our country, it was found to be potassium 3820-14370 mg kg<sup>-1</sup>, magnesium 4100-7710 mg kg<sup>-1</sup> and iron 38.90-128.70 mg kg<sup>-1</sup>. In the study, it was reported that the contents of phosphorus, potassium and magnesium are high and iron and zinc are low in pumpkin seeds (Ermiş, 2010). All genotypes are considered to have higher nutrient content due to ecological reasons and harvesting time. In another study, however, K between 2704 and 10332 mg kg<sup>-1</sup>, Mg between 1352 and 3938 mg kg<sup>-1</sup>, Fe between 20.41 and 71.50 mg kg<sup>-1</sup>. Cu between 8.18 and 23.49 mg kg<sup>-1</sup> were obtained from pumpkin seeds (Seymen et al., 2016). The present results are in line with the results of Seymen et al., 2016.

**Table 2.** Mineral content of the seed coat of some selected confectionary pumpkin genotypes at S5 stage (mg kg<sup>-1</sup>)

Genotype	P	K	Ca	Fe	Mg	Mn	Cu	S	Zn
<b>A 1</b>	11360 a-f	9071 ab	367 f-1	105.34 b	3104 b-f	26.20 f-k	15.17 h-k	2833 a-c	54.95 a-c
<b>A 3</b>	10416 d-g	8163 a-g	459 b-g	65.98 b	3009 b-g	29.76 c-j	16.26 d-k	2629 a-f	29.15 jk
<b>A 4</b>	11551 a-f	8180 a-f	295 h1	97.27 b	3151 b-e	31.51 b-h	18.51 b-g	2609 a-g	55.31 a-c
<b>A 5</b>	10568 d-g	8270 a-f	436 b-h	62.59 b	2958 c-g	35.67 b-e	16.27 d-k	2488 b-g	41.00 h-j
<b>A 7</b>	10983 b-g	678 g-j	571 ab	79.75 b	3048 b-g	23.91 h-k	18.81 b-e	2277 f-h	57.26 a-c
<b>A 8</b>	11223 b-g	7751 b-1	441 b-g	86.57 b	2940 c-g	38.38 ab	18.97 b-d	2547 a-g	42.18 d-1
<b>A 11</b>	12196 a-e	8600 a-d	688 a	90.72 b	3559 a	33.12 b-f	15.34 h-k	2852 ab	33.81 h-k
<b>A 14</b>	13441 ab	9467 a	328 g-1	79.33 b	3269 a-c	24.38 h-k	18.46 b-g	2280 ab	61.12 a
<b>A 18</b>	10160 d-h	6579 h-k	411 d-1	63.95 b	2884 d-g	25.41 g-k	19.05 b-d	2274 f-h	39.18 f-k
<b>A 24</b>	10507 d-g	7688 b-j	442 b-g	77.19 b	3027 b-g	28.29 d-k	15.84 e-k	2409 d-g	32.71 h-k
<b>A 25</b>	9389 f-h	7263 d-j	289 1	62.31 b	2682 gh	26.41 f-k	17.24 c-j	2315 e-h	31.41 1-k
<b>A 32</b>	9868 e-h	7356 c-j	369 e-1	65.59 b	2755 f-h	20.81 k	14.33 j-k	2766 a-d	36.19 g-k
<b>A 33</b>	11930 a-f	6931 f-j	488 b-f	99.24 b	3274 a-c	35.92 b-d	23.74 a	2697 a-e	57.44 ab
<b>A 34</b>	10659 c-g	8311 a-f	353 f-1	73.09 b	2880 d-g	27.77 f-k	13.73 k	2514 a-g	27.58 k
<b>B 14</b>	14075 a	8415 a-e	556 a-c	72.01 b	3118 b-f	30.30 c-1	18.64 b-f	2761 a-d	52.54 a-e
<b>B 16</b>	10289 d-g	7167 e-j	335 g-1	56.82 b	2847 e-h	25.11 g-k	15.53 g-k	2295 e-h	34.93 g-k
<b>B 17</b>	11006 b-g	7359 c-j	434 b-h	55.42 b	2911 c-g	30.43 c-1	17.14 c-j	2423 d-g	47.07 b-g
<b>B 20</b>	9605 e-h	6547 1-k	326 g-1	69.15 b	2910 c-g	22.85 1-k	15.34 h-k	2211 gh	29.89 1-k
<b>B 24</b>	10102 d-h	7131 e-j	436 b-h	70.12 b	2921 c-g	28.45 d-k	14.01 k	2488 b-g	27.57 k
<b>B 25</b>	10681 c-g	6454 1-k	409 d-1	279.4 a	2984 b-g	29.36 c-j	15.77 f-k	2585 a-g	34.82 g-k
<b>B 33</b>	10287 d-g	6350 jk	549 a-d	67.50 b	2877 d-g	28.19 e-k	18.67 b-f	2274 f-h	42.20 d-1
<b>C 18</b>	13356 a-c	8938 ab	349 f-1	88.93 b	3354 ab	28.49 d-j	18.04 b-h	2922 a	56.88 a-c
<b>C 24</b>	11150 b-g	7993 b-g	398 e-1	79.87 b	3081 b-f	36.84 a-c	19.02 b-d	2664 a-f	40.75 e-j
<b>C 25</b>	11868 a-f	8196 a-f	288 1	281.04 a	3176 a-e	32.40 b-g	20.89 ab	2530 a-g	49.03 a-f
<b>C 26</b>	11959 a-f	7963 b-h	493 b-f	61.20 b	3240 a-d	22.24 j-k	18.83 b-e	2853 ab	44.91 c-h
<b>C 27</b>	8585 gh	5228 k	397 e-1	53.94 b	2463 h	24.34 h-k	14.79 1-k	1996 h	36.13 g-k
<b>C 30</b>	11122 b-g	7251 d-j	426 c-1	67.50 b	2908 c-g	31.38 b-h	18.91 b-d	2444 c-g	44.91 c-h
<b>1</b>	7416 h	7185 e-j	375 e-1	61.07 b	2892 c-g	29.61 c-j	17.33 c-1	2550 a-g	39.49 f-k
<b>2</b>	12644 a-d	8720 a-c	514 b-e	86.78 b	3155 b-e	44.47 a	20.13 bc	2622 a-f	53.95 a-d
<b>LSD %5</b>	2746	1388	144	151	384	7.68	3.00	407	12.48

\*1- Control Population- I (Eskişehir ). 2- Control Population -II (Ürgüp sivri)

When calcium content is taken into account, pumpkin seeds contain four times more than seed coats. Ca is a mineral that is essential for human health. It is important for the development of bones,

health of teeth and red cells (Karadeniz, 2004). It is known that pumpkin seed is rich in Ca, Mn and Zn in the seed coats those two times more than seeds. It has been reported that the content of Zn in the pumpkin



seed is between 52.30-130.70 mg kg<sup>-1</sup> (Ermiş, 2010). Results obtained from our genotypes are lower and are thought to be caused by ecological change and harvesting time. However, in another study, mineral matter contents were determined between Ca 77-526 mg kg<sup>-1</sup>, Mn 12.77-42.04 mg kg<sup>-1</sup>, Zn 27.13-83.04 mg kg<sup>-1</sup> (Seymen et al., 2016). The results we obtained are similar to the work done.

## CONCLUSION

Consequently, the confectionary pumpkins in Turkey are a type of vegetable that is economically attractive as an alternative to grain products in barren lands. In the present study, the content of the nutrients in

the seeds and seed coats of the confectionary pumpkin is revealed. Varied data obtained from different genotypes act an important role in breeding works. Future studies focused on breeding should take care of gene pools must have determined contents of nutritional elements, and for human health care; it is necessary to using of high nutritional valued varieties in crossing studies. In the screened genetic pool, the A14 genotype was the highest genotype of the nutrient content. In terms of nutrient element contents; P, K, Ca and Mg are the predominant elements of confectionary pumpkins seeds and seed coats. Additionally, Fe was found as the highest in seed coat and seed, while S was higher in seed coat.

## REFERENCES

- Akwaowo EU, Ndon BA, Etuk EU, 2000. Minerals and antinutrients in fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis Hook F.*). Food Chem., 70: 235-240.
- Düzeltir, B, 2004. Description of pumpkin lines for seed (*Cucurbita pepo L.*) by morphological characteristics and selection studies. M.Sc. thesis (unpublished). Dept. of Horticulture, Ankara University, Ankara, Turkey.
- Ermiş S, 2010. The effect of ecology on seed production and snack quality of pumpkin (*Cucurbita pepo L.*) in Turkey. Ph.D. thesis (unpublished). Dept. of Horticulture, Ankara University, Ankara, Turkey.
- Glew RH, Glew RS, Chuang LT, Huang YS, Millson M, 2006. Amino acid, mineral and fatty acid content of pumpkin seeds (*Cucurbita spp.*) and *Cyperus esculentus* nuts in the republic of Niger. Plant Foods Hum. Nutr., 61: 51-56.
- Jankowski KJ, Kijewski L, Krzebietke S, Budzynski WS, 2015. The effect of sulphur fertilization on macronutrient concentrations in the post-harvest biomass of mustard. Plant Soil Environ., 61(6): 266-272.
- Kacaroglu Vicdan A, Gülseven Karabacak B, 2014. The use of patient education Roy Adaptation Model hemodialysis. International Journal of Human Sciences, 11(2): 209-220 (in Turkish).
- Kahraman A, 2014. Effects of sowing times on the yield, yield components and quality characteristics of dry bean (*Phaseolus vulgaris L.*) genotypes. Ph.D. thesis. Dept. of Field Crops, Selcuk University, Konya, Turkey.
- Kahraman A, Harmankaya M, Ceyhan E, 2015. Nutritional variation and drought tolerance in chickpeas (*Cicer arietinum L.*). J. Elem., 20(2): 331-341.
- Kahraman A, 2017a. Nutritional value and foliar fertilization in soybean. J. Elem., 22(1): 55-66.
- Kahraman A, 2017b. Effect of humic acid doses on yield and quality parameters of cowpea [*Vigna unguiculata (L.) Walp*] cultivars. Legume research, 40(1):155-159. DOI: 10.18805/lr.v0i0F.3763.
- Karadeniz T, 2004. Şifalı Meyveler. Burcan Ofset Matbacılık Sanayi. 208 p (in Turkish).
- Keskin L, 2007. Çekirdek Kabak Yetiştiriciliği, Sorunları ve Çözüm Önerileri. M.Sc Seminary, Dept. of Horticulture, Selcuk University, Konya, Turkey (in Turkish).
- Krzebietke SJ, Sienkiewicz S, 2010. Effect of foliar application of anthracene and pyrene (PAH) on yields and chemical composition of butterhead lettuce (*Lactuca sativa L.*) grown under varied abundance of substrate in nutrients. J. Elem., 15(3): 531-538.
- Murkoviç M, Hillebrand A, Winkler J, Pfannhauser W, 1996. Variability of vitamin e content in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo L.*). Z Lebensm Unters Forsch., 202: 275-278.
- Murkoviç M, Hillebrand A, Draxl S, Winkler J, Pfannhauser W, 1999. Distribution of fatty acids and vitamin e content in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo L.*) in breeding lines. Acta Hort., 492: 47- 55.
- Paris HS, 2001. History of the cultivar-groups of *Cucurbita pepo* (Janick J. Eds.). Horticultural Reviews. 25: 71-170.
- Püskülcü H, İzik F, 1989. Introduction to statistics. Bilgehan Press, Bornova, İzmir. p: 333 (in Turkish).
- Seymen M, Uslu N, Türkmen Ö, Juahaimi FA, Özcan MM, 2016. Chemical compositions and mineral contents of some hull-less pumpkin seed and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 93: 1095-1099.
- Tüik 2015. Turkish statistical institute. (<https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>). Accessed 15 November 2016.
- Türkmen Ö, Uslu N, Paksoy M, Seymen M, Fidan S, Özcan MM, 2015. Evaluation of fatty acid composition, oil yield and total phenol content of various pumpkin seed genotypes. La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse., 92: 93-97.
- Yavuz D, Yavuz N, Seymen M, Türkmen Ö, 2015. Evapotranspiration, crop coefficient and seed yield of drip irrigated pumpkin under semi-arid conditions. Scientia Horticulturae, 197: 33-40.



## Production Potential and Development Opportunities of Pistachio (*Pistacia vera* L.) Grown in Southeastern Turkey

Mikdat ŞİMŞEK<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** Turkey is the homeland of many nuts, such pistachio and walnut, as hazelnut, chestnut, and almond. Because Anatolia is the gene center of pistachio, the richness of our country on genetic variation of this species provides facility for achievement in breeding studies in a short period of time. Because this fruit is cultivated on some regions of Anatolia, it is extremely important to develop cultivars proper for some regions. The world has 1,023.000 tons of total pistachio production. According to 2015 statistics, Turkey has 144.000 tons of total pistachio production. Considering the total pistachio production by the regions in Turkey, Southeast Anatolia and Aegean regions rank first and second with 134.481 and 4.197 tons respectively as West Blacksea Region is the last with a production of 73 tons. In this context, Southeast Anatolia region has 93.39% of Turkey's pistachio production. Considering the provinces in Southeastern region, Gaziantep and Şanlıurfa rank first and second with 53.109 and 47.848 tons of pistachio productions respectively as Şırnak province comes last with a production of only 43 tons. In this study, through presenting the existing status of the pistachio production of Southeastern Turkey, it was aimed to increase the awareness and set light to decision makers for making use of and directing the existing potential in future plans in Turkey.

**Keywords:** Development opportunity, pistachio, production potential, Southeastern Turkey

## Güneydoğu Anadolu'da Yetiştirilen Antepfıstığının (*Pistacia vera* L.) Üretim Potansiyeli ve Geliştirme Olanakları

**ÖZET:** Türkiye fındık, kestane ve badem kadar antepfıstığı ceviz anavatanıdır. Anadolu antepfıstığının gen merkezi olduğundan dolayı, ülkemizde bu türün genetik çeşitliliği üzerindeki zenginliği nedeniyle kısa sürede yetiştirme çalışmalarına başarı sağlama imkanı sağlamaktadır. Bu meyve Anadolu'nun bazı bölgelerinde yetiştirildiği için, bazı bölgeler için uygun çeşitlerin yetiştirilmesi son derece önemlidir. Dünya 1.023.000 ton toplam antepfıstığı üretimine sahiptir. 2015 istatistiklerine göre Türkiye toplam 144.000 ton antepfıstığı üretmektedir. Bölgelerdeki toplam antepfıstığı üretimi dikkate alındığında, Güneydoğu Anadolu ve Ege bölgeleri sırasıyla 134.481 ve 4.197 ton ile birinci ve ikinci sırada yer alırken, Batı Karadeniz Bölgesi 73 ton'luk bir üretimle son sırada yer almaktadır. Bu bağlamda, Güneydoğu Anadolu bölgesi, Türkiye'nin antepfıstığı üretiminin % 93.39'una sahiptir. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki iller dikkate alındığında Gaziantep ve Şanlıurfa illeri sırasıyla 53.109 ve 47.848 ton antepfıstığı üretimi ile birinci ve ikinci sırada yer alırken Şırnak ili 43 ton'luk bir üretimle son sırada yer almaktadır. Bu çalışmada, Güneydoğu'nun Türkiye'deki antepfıstığı üretiminin mevcut durumu ortaya konularak, gelecekteki planmalarda mevcut potansiyelin kullanılması ve yönlendirilmesine yönelik bilinçlenmeyi artırmak ve karar vericilere ışık tutulması amaçlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Antepfıstığı, geliştirme olanakları, Güneydoğu Türkiye, üretim potansiyeli

<sup>1</sup> Mikdat ŞİMŞEK (0000-0002-6108-088X), Dicle Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, DİYARBAKIR, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mikdat ŞİMŞEK, mikdat.simsek@dicle.edu.tr

## INTRODUCTION

According to archaeological research, It has been known that many fruit species were grown in Anatolia a few thousand years ago (Gerçekcioglu et al., 2014; Şimşek, 2015; Gülsoy et al., 2016). In this context, Turkey is the homeland of many nuts, such as pistachio, walnut, hazelnut, chestnut, and almond (Sykes, 1975; Soyly, 1984; Köksal, 2002; Akça, 2009; Gülsoy et al., 2015) Pistachio nuts are conventionally produced in Turkey (Satil et al., 2003). The majority of pistachio (*Pistacia vera* L.) are grown in the Southeastern Turkey. Grafted pistachio on wild *Pistacia* species are also grown in different regions of Turkey (Kaska, 1995). Therefore, the production of pistachio nuts in Turkey has increased in recent years.

Pistachio is one of the most popular tree nuts in the World (Aldars-Garcia et al., 2016). This fruit is the richest source of heart-healthy fatty-acids, metals, phytosterols, phenolic and other compounds, and their consumption has become increasingly popular over the past decade (Dreher, 2012). Pistachios are served principally as salted nuts. A large percentage of pistachios are marketed in the shell for snack food. The food industry uses pistachios for biscuits, pies, candies, cakes, ice cream and pistachio butter. It is also used as the main ingredient of many Turkish desserts. This fruit contains 16% carbohydrate, 25% protein and 55% oil (Aktas and Polat, 2007).

Turkey has a large potential of fruit species and their production (Şimşek and Kara, 2016; Şimşek and Gülsoy, 2017). Turkey is one of the important pistachio producing countries with 14.08% of the world. The world has about 1.023.000 tons of total pistachio production. The largest producer of pistachio in the world is Iran with 480.000 tons.

After Iran, USA, Turkey, China and Syria produce 240.000, 144.000, 80.000 and 57.000 tons annually, respectively (FAO, 2015). According to 2015 statistics Turkey has 144.000 tons of total pistachio production. Considering the total pistachio production by the regions in Turkey, Southeast Anatolia and Aegean regions rank first and second with 134.481 and 4.197 tons of pistachio

productions respectively as West Blacksea Region is the last with a production of 73 tons (TSI, 2015).

Pistachio's wild trees are spread in almost all parts of Turkey. However, the majority of this species' trees are in the Southeastern parts of the country. Because the ecological conditions (climate and soil) of this region is quite suitable for growth of this species' trees or shrubs. Eventually this region is the most significant area for pistachio production although the annual precipitation is very low, the soils are poor, stony and calcareous, summers are very hot and dry and the winters are rather cold. So in a way pistachio trees are grown in Southeastern Turkey in marginal lands where no other fruit or even field crops can be grown economically unless some cultural measures such as irrigation, fertilization are taken.

In this study, through presenting the existing status of the pistachio production of Turkey, it was aimed to increase the awareness and set light to decision makers in Turkey.

### Some Important Pistachio Cultivars in Southeastern Turkey

Turkey has about twenty pistachio cultivars. Pistachio cultivars such as 'Siirt', 'Uzun', 'Kırmızı', 'Halebi', 'Ohadi', 'Keten Gömleği', 'Beyaz Ben', 'Değirmi, Çakmak', 'Sultani', 'Vahidi', 'Mümtaz', 'Sefidi' and 'Hacı Şerif' are grown in Southeastern region and Anatolia. However, the most popular pistachio cultivars in both this region and our country are 'Siirt', 'Kırmızı' and 'Uzun' (TREM, 2013)

### Pistachio Production of Southeastern Turkey

Southeastern Turkey has 144.000 tons of total pistachio production (TSI, 2015). Southeastern Region has 93.39% of Turkey's pistachio production. In this context, this region has 134.481 tons of pistachio production. Pistachio production is carried out in 40 provinces in Turkey. Considering the provinces in Southeastern Anatolia Region, Gaziantep and Şanlıurfa rank first and second with 53.109 and 47.848 tons of pistachio productions respectively as Şırnak province come last with a production of only 43 tons (TSI, 2015) (Table 1).

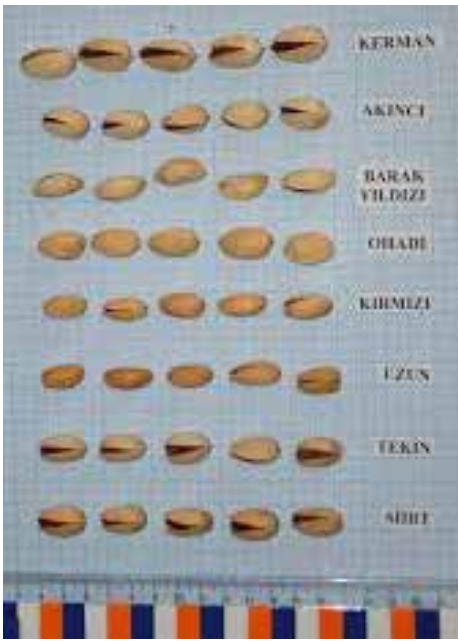


Figure 1. Some Pistachio Cultivars (Anonymus, 2017a).



Figure 2. Some Pistachio Cultivars (Anonymus, 2017a).

Table 1. Pistachio trees's numbers and production of southeastern turkey

Provinces	Area covered by bulk fruit (hectars)	Production (tons)	Average yield per tree (kilogram)	Number of fruitful trees	Number of unfruitful trees	Total number of trees
Gaziantep	1.299.203	53.109	3	16.412.510	3.575.368	19.987.878
Adıyaman	254.397	15.368	4	4.209.355	862.476	5.071.831
Kilis	59.477	2.271	3	713.724	237.908	951.632
Şanlıurfa	968.629	47.848	4	12.843.690	4.348.102	17.191.792
Diyarbakır	4.384	1.408	10	139.980	78.005	217.985
Mardin	10.021	1.659	9	178.157	138.516	316.673
Batman	20.670	1.654	5	340.335	255.802	596.137
Şırnak	2.493	43	4	10.160	61.777	71.937
Siirt	190.663	11.221	4	2.742.800	1.219.000	3.961.800
Southeastern Turkey	2.809.937	134.581	4	37.590.711	10.776.954	48.367.665
TURKEY	2.914.179	144.000	4	40.597.427	11.632.973	52.230.400

### Development Opportunities of Pistachio in Southeastern Turkey

Pistachio producers in Southeastern Turkey need to develop policies to get the expected profit from

shell nuts together with production plans for domestic consumption and exports. These producers need to make regular cultural processes to reduce profit inefficiency. Authorized institutions need to reform nut subsidy purchases and subsidy pricing policies. Pistachio yield

and quality will increase in case of more contribution to scientific research and will make a positive contribution to the economy both the nut producers.

The pistachio's fruits are in the group of risky products in terms of Aflatoxin. Therefore, the fruit's storage conditions should be emphasized. It is necessary to speed up the breeding works to develop new pistachio varieties to be suitable for different climatic and soil conditions. Necessary measures should be taken and timely and regularly done to prevent diseases and

harmful. Technical and scientific studies must be done to reduce input cost in pistachio production.

## CONCLUSION

Pistachio grows in all provinces of Southeastern Turkey. Therefore, pistachio production potential is very important for this region. Pistachio producers should act in cooperation with other institutions and organizations, for example, agricultural faculties, and other colleges, the universities and Ministry of Food, Agriculture and Livestock.

## REFERENCES

- Akça Y, 2009. Ceviz Yetiştiriciliği. Anı Matbaası. Ankara., 371s.
- Aktas T, Polat R, 2007. Changes in the drying characteristics and water activity values of selected pistachio cultivars during hot air drying, *Journal of Food Process Engineering*, 30, 607–624.
- Aldars-García L, Ramos AJ, Sanchis V, Marín S, 2016. Modeling the probability of growth and aflatoxin B1 production of *Aspergillus flavus* under changing temperature conditions in pistachio nuts, *Procedia Food Science*, 7, 76–79.
- Anonymus, 2017 a [https://www.google.com.tr/search?q=Ohadı+C3%A7e%C5%9Fidi&safe=active&tbm=isch&source=iu&pf=m&ictx=1&fir=1ibex7\\_f4FJWbM%253A%-252Co-4hUVmXIZX5HM%252C\\_&usg=\\_\\_InrpVAvQr-93nHJDjt77HL2F5dd0%3D&sa=X&ved=0ahUKEwig-8YOIzbTXAhXCmLQKHdgnCFQQ9QEINzAD#imgrc=MM-l0iq6YgTcoM](https://www.google.com.tr/search?q=Ohadı+C3%A7e%C5%9Fidi&safe=active&tbm=isch&source=iu&pf=m&ictx=1&fir=1ibex7_f4FJWbM%253A%-252Co-4hUVmXIZX5HM%252C_&usg=__InrpVAvQr-93nHJDjt77HL2F5dd0%3D&sa=X&ved=0ahUKEwig-8YOIzbTXAhXCmLQKHdgnCFQQ9QEINzAD#imgrc=MM-l0iq6YgTcoM): (Accessed: 10.10.2017).
- Anonymus, 2017b [https://www.google.com.tr/search?safe=active&tbm=isch&sa=1&ei=TusFWuSUI4rXwQKaya-oBg&q=antepf%C4%B1st%C4%B1%C4%9F%C4%B1+Uzun+C3%A7e%C5%9Fidi&oq=antepf%C4%B1st%C4%B1%C4%9F%C4%B1+Uzun+C3%A7e%C5%9Fidi&gs\\_l=psy-ab...555293.573863.0.576749.17.17.0.0.0.156.1979.0j16.16.0...0...1.1.64.psy-ab..1.5.666..0i7i30k1j0i8i13i30k1.0.NmmR4CxKv5I#imgrc=d3hApIMW8U2UhM](https://www.google.com.tr/search?safe=active&tbm=isch&sa=1&ei=TusFWuSUI4rXwQKaya-oBg&q=antepf%C4%B1st%C4%B1%C4%9F%C4%B1+Uzun+C3%A7e%C5%9Fidi&oq=antepf%C4%B1st%C4%B1%C4%9F%C4%B1+Uzun+C3%A7e%C5%9Fidi&gs_l=psy-ab...555293.573863.0.576749.17.17.0.0.0.156.1979.0j16.16.0...0...1.1.64.psy-ab..1.5.666..0i7i30k1j0i8i13i30k1.0.NmmR4CxKv5I#imgrc=d3hApIMW8U2UhM): (Accessed: 10.10.2017).
- Dreher ML, 2012. Pistachio nuts: composition and potential health benefits,” *Nutrition Review*, 70, 234-240.
- Ertürk YE, Geçer MK, Gülsoy E., Yalçın S, 2015. Antepfıstığı Üretimi ve Pazarlaması. *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Inst. Der. / Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech.* 5(2): 43-62,
- FAO, 2015. Food and Agriculture Organization (FAO). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Accessed: 10.10.2017).
- Gerçekcioglu R, Bilgener S, Soylu A, 2014. General orcharding (Principles of Fruit Growing). NOBEL Academic Publishing, Improved 4th Edition, Istanbul, 498 p. 2014.
- Gülsoy E, Kaya T, Şimşek M, Pehlivan M, 2016. Selections of walnut (*Juglans regia* L.) in Iğdır district. *Iğdır University Journal Institute Science & Technology*, 6, 25-30.
- Kaska N, 1995. Pistachio Nut Growing in Turkey. *Acta Horticulturae*, 419, 161-164.
- Köksal İ, 2002. Türk Fındık Çeşitleri. Fındık tanıtım Grubu Yayınları, Ankara. 136s.
- Satıl F, Azcan N, Baser KHC, 2003. Fatty Acid Composition of Pistachio Nuts in Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, 39, Number 4.
- Soylu, 1984. Kestane Yetiştiriciliği ve Özellikleri. Atatürk Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü, Yayın No: 59, Yalova, 1984
- Sykes JT, 1975. The Influence of Climate on the Regional Distribution of Nut Crops in Turkey. *Economic Botany*. Vol. 29, No. 2, April-June, pp. 108-115.
- Şimşek M, Kara A, 2016. Diyarbakir fruit growing potential an overview. *International Diyarbakir Sempodium*, 2-5 October 2016, Diyarbakır-Turkey (in press).
- Şimşek M, 2015. A research on almond growing in Turkey and the state of selection studies. *DUFED*, 4, 95-100.
- Şimşek, M, Gülsoy E, 2017. A Research on pomegranate (*Punica granatum* L.) production Potential of Southeastern Anatolia Region. *Iğdır University Journal Institute Science & Technology*, 7, 131-141.
- TREM, 2013. Turkey Republic's Economy Ministry (TREM). Pistachio. [file:///C:/Users/ziraaat/Downloads/antep\\_fistigi-sektor-raporu-293.pdf](file:///C:/Users/ziraaat/Downloads/antep_fistigi-sektor-raporu-293.pdf) (Accessed: 10.10.2017).
- TSI, 2015. Turkish Statistical Institute (TSI). <http://www.turkstat.gov.tr/Start.do> (Accessed:10.10.2017).

## On the $k$ - Pell Quaternions and the $k$ - Pell-Lucas Quaternions

Kübra GÜL<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** The quaternions form a four-dimensional associative and non-commutative algebra over the set of real numbers. In this paper, firstly, we give some relations for  $k$ - Pell quaternions and  $k$ - Pell-Lucas quaternions. Then, by using Binet's formula, we obtain their sums formulas, their the identities such as Cassini's identity and generating function, also derive relationships between these quaternions.

**Keywords:**  $k$ - Pell numbers,  $k$ - Pell-Lucas numbers, quaternions

## $k$ - Pell Kuaterniyonlar ve $k$ - Pell-Lucas Kuaterniyonlar Üzerine

**ÖZET:** Kuaterniyonlar, reel sayılar kümesinde dört boyutlu birleşmeli ve değişmeli olmayan bir cebir oluştururlar. Bu makalede ilk olarak,  $k$ - Pell kuaterniyonlar ve  $k$ - Pell-Lucas kuaterniyonların bazı bağıntılarını verdik. Daha sonra, Binet formülünü kullanarak toplam formüllerini, Cassini özdeşliği ve geren fonksiyonu gibi özdeşliklerini elde ettik, ayrıca bu kuaterniyonların arasındaki ilişkileri türettik.

**Anahtar Kelimeler:**  $k$ - Pell sayıları,  $k$ - Pell-Lucas sayıları, kuaterniyonlar

<sup>1</sup> Kübra GÜL(0000-0002-8732-5718), Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği, Kars, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Kübra GÜL, k.polat85@hotmail.com

## INTRODUCTION

In recent years, number sequences such as Fibonacci, Pell, Lucas etc. play an important role in many fields of science (Koshy, 2001). Topics in these sequences has attracted the attention of

several researchers (see (Everest, 2005; Cerin and Gianella, 2006; Cerin and Gianella, 2007; Falcon and Plaza, 2007; Bolat and Köse, 2010; Falcon, 2011; Catarino, 2013; Catarino and Vasco, 2013; Catarino and Vasco, 2013)).

For  $n \in \mathbb{N}$  and  $n \geq 2$ , the Pell numbers  $\{P_n\}$  are defined by the recursive recurrence

$$P_0 = 0, P_1 = 1, P_n = 2P_{n-1} + P_{n-2},$$

the Pell-Lucas numbers  $\{p_n\}$

$$p_0 = 2, p_1 = 2, p_n = 2p_{n-1} + p_{n-2}.$$

It is well known that the relationship between  $\{P_n\}$  and  $\{p_n\}$

$$p_n = P_n + P_{n-1} \text{ (Horadam, 1971).}$$

$k$ -Pell and  $k$ -Lucas numbers which are the generalizations of Pell and the Pell-Lucas numbers, their some properties which are studied Binet formulas, sum formulas, several identities and generating functions and many applications have

been studies by some authors (Cerin and Gianella, 2006; Cerin and Gianella, 2007; Catarino, 2013; Catarino and Vasco, 2013; Catarino and Vasco, 2013; Vasco et al., 2015).

For any positive real number  $k$  and  $n \geq 2$ ,  $k$ -Pell numbers,  $k$ -Pell-Lucas numbers and

Modified  $k$ -Pell numbers are defined by

$$P_{k,0} = 0, P_{k,1} = 1, P_{k,n+1} = 2P_{k,n} + kP_{k,n-1}, \quad (1)$$

$$p_{k,0} = 2, p_{k,1} = 2, p_{k,n+1} = 2p_{k,n} + kp_{k,n-1}, \quad (2)$$

$$q_{k,0} = 1, q_{k,1} = 1, q_{k,n+1} = 2q_{k,n} + kq_{k,n-1}, \quad (3)$$

respectively. The relationship between these numbers is presented by

$$q_{k,n} = P_{k,n} + kP_{k,n-1} \text{ and } p_{k,n} = 2(P_{k,n} + kP_{k,n-1}) \text{ since } 2q_{k,n} = p_{k,n} \text{ (Vasco et al., 2015).}$$



We now summarize some properties given for the  $k$ -Pell and the  $k$ -Pell Lucas numbers in literature. For more details about these sequences, see (Catarino, 2013; Catarino and Vasco, 2013; Catarino and Vasco, 2013; Vasco et al., 2015).

The characteristic equation of these sequences is  $r^2 - 2r - k = 0$ . The roots of this equation are  $r_1 = 1 + \sqrt{1+k}$  and  $r_2 = 1 - \sqrt{1+k}$ . Also, There are the following identities:

$$r_1 + r_2 = 2, r_1 - r_2 = 2\sqrt{1+k}, r_1 r_2 = -k.$$

Binet formula for  $n$ -th the  $k$ -Pell, the  $k$ -Pell-Lucas numbers and Modified  $k$ -Pell numbers is  $P_{k,n} = \frac{r_1^n - r_2^n}{r_1 - r_2}$ ,  $p_{k,n} = r_1^n + r_2^n$  and  $q_{k,n} = \frac{r_1^n + r_2^n}{2}$ , respectively.

Catalan's identities for the  $k$ -Pell numbers and the  $k$ -Pell-Lucas numbers are

$$P_{k,n-r} P_{k,n+r} - P_{k,n}^2 = (-1)^{n-r+1} k^{n-r} P_{k,r}^2,$$

$$p_{k,n-r} p_{k,n+r} - p_{k,n}^2 = (-k)^{n-r} (p_{k,r}^2 - 4(-k)^r).$$

The generating functions for these numbers are

$$(P_{k,n}; x) = \frac{x}{1-2x-kx^2} \text{ and } (p_{k,n}; x) = \frac{2-2x}{1-2x-kx^2}.$$

There exists closely relationship between the Modified  $k$ -Pell and the  $k$ -Pell-Lucas numbers where  $2q_{k,n} = p_{k,n}$ . Thus, we only deal with the  $k$ -Pell and the  $k$ -Pell-Lucas numbers.

## MATERIALS AND METHODS

### The $k$ -Pell quaternions and $k$ -Pell-Lucas quaternions

The quaternions of the sequences firstly are introduced by Horadam (Horadam, 1993). These quaternions have been investigated by several authors. For example, some relations of the Fibonacci and Lucas quaternions have been defined in ( Horadam, 1963; Iyer, 1969; Iyer, 1969; Swamy, 1973; Iakin, 1981; Horadam, 1993;

Halici, 2012; Ramirez, 2015), and Pell quaternions and Pell-Lucas quaternions have been defined and obtained some properties about these quaternions in (Çimen and İpek, 2016; Szyal-Liana and Wloch, 2016). Paulo have introduced the Modified Pell, the Modified  $k$ -Pell quaternions and their octions (Catarino P, 2016). The researches working on quaternions of the sequences deal with Binet formulas, the generating functions and summation formulas for these quaternions. In this section,

we introduce the  $k$ -Pell quaternions and  $k$ -Pell-Lucas quaternions and in section 3, we give some properties for these quaternions. Furthermore, we obtain some summation formulas for these quaternions and relationships between these quaternions.

$n$ -th Pell quaternion and Pell-Lucas quaternion numbers are defined as follow:

$$QP_n = P_n + iP_{n+1} + jP_{n+2} + kP_{n+3},$$

$$QPL_n = p_n + ip_{n+1} + jp_{n+2} + kp_{n+3},$$

where  $P_n$  and  $p_n$  are  $n$ -th Pell and Pell-Lucas numbers (Çimen and İpek, 2016).

In here, there exist the basis  $i, j, k$  which satisfies the following:

$$i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1 \text{ and } ij = k = -ji, ki = j = -ik, jk = i = -kj.$$

A quaternion is a hyper-complex number and is defined by

$$q = q_0 + iq_1 + jq_2 + kq_3.$$

$q^*$  the conjugate of the quaternion  $q$  equal  $q^* = q_0 - iq_1 - jq_2 - kq_3$ .

The conjugates of  $QP_n$  and  $QPL_n$  are defined by, respectively,

$$QP_n^* = P_n - iP_{n+1} - jP_{n+2} - kP_{n+3},$$

$$QPL_n^* = p_n - ip_{n+1} - jp_{n+2} - kp_{n+3}.$$

The norm of  $QP_n$  and  $QPL_n$  are defined by, respectively,

$$QP_n QP_n^* = P_n^2 + P_{n+1}^2 + P_{n+2}^2 + P_{n+3}^2,$$

$$QPL_n QPL_n^* = p_n^2 + p_{n+1}^2 + p_{n+2}^2 + p_{n+3}^2.$$

The  $k$ -Pell quaternion  $QP_{k,n}$  is defined by

$$QP_{k,n} = P_{k,n} + iP_{k,n+1} + jP_{k,n+2} + kP_{k,n+3},$$

where  $P_{k,n}$  is the are  $n$ -th  $k$ -Pell number for  $n \geq 0$ . The  $k$ -Pell-Lucas quaternion

$QPL_{k,n}$  is defined by

$$QPL_{k,n} = p_{k,n} + ip_{k,n+1} + jp_{k,n+2} + kp_{k,n+3},$$

where  $p_{k,n}$  is the are  $n$ -th  $k$ -Pell-Lucas number for  $n \geq 0$ .

**RESULTS AND DISCUSSION**

Some identities of the  $k$ -Pell quaternions and  $k$ -Pell-Lucas quaternions and relationships between these quaternions

In this section, we mainly focus on the  $k$ -Pell and  $k$ -Pell-Lucas quaternions to get some important results. We give some relations about these quaternions as in the following.

**Proposition 1.**

- i.  $QP_{k,n}^2 = 2P_{k,n}QP_{k,n} - QP_{k,n}QP_{k,n}^*$
- ii.  $QPL_{k,n}^2 = 2p_{k,n}QPL_{k,n} + QPL_{k,n}QPL_{k,n}^*$
- iii.  $QP_{k,n} + QP_{k,n}^* = 2P_{k,n}$
- iv.  $QPL_{k,n} + QPL_{k,n}^* = 2p_{k,n}$
- v.  $2QP_{k,n+1} + kQP_{k,n} = QP_{k,n+2}$
- vi.  $2QPL_{k,n+1} + kQPL_{k,n} = QPL_{k,n+2}$ .

**Proof.**

- i.  $QP_{k,n}^2 = P_{k,n}^2 - P_{k,n+1}^2 - P_{k,n+2}^2 - P_{k,n+3}^2 + 2i(P_{k,n}P_{k,n+1}) + 2jP_{k,n}P_{k,n+2} + 2kP_{k,n}P_{k,n+3}$   
 $= 2P_{k,n}(P_{k,n} + iP_{k,n+1} + jP_{k,n+2} + kP_{k,n+3}) - P_{k,n}^2 - P_{k,n+1}^2 - P_{k,n+2}^2 - P_{k,n+3}^2$   
 $= 2P_{k,n}QP_{k,n} - QP_{k,n}QP_{k,n}^*$
- iii.  $QP_{k,n} + QP_{k,n}^* = (P_{k,n} + iP_{k,n+1} + jP_{k,n+2} + kP_{k,n+3}) + (P_{k,n} - iP_{k,n+1} - jP_{k,n+2} - kP_{k,n+3}) = 2P_{k,n}$
- v.  $2QP_{k,n+1} + kQP_{k,n} = 2(P_{k,n+1} + iP_{k,n+2} + jP_{k,n+3} + kP_{k,n+4}) + k(P_{k,n} + iP_{k,n+1} + jP_{k,n+2} + kP_{k,n+3}) = P_{k,n+2} + iP_{k,n+3} + jP_{k,n+4} + kP_{k,n+5} = QP_{k,n+2}$ .

The proofs of the others similarly have been done.

**Proposition 2.**

- i.  $QP_{k,n+1} + kQP_{k,n} = \frac{1}{2}QPL_{k,n+1}$
- ii.  $QP_{k,n+1} - QP_{k,n} = \frac{1}{2}QPL_{k,n}$

$$\text{iii. } (2k + 2)QP_{k,n} + QPL_{k,n} = QPL_{k,n+1}.$$

**Proof**

i. Since  $p_{k,n} = 2(P_{k,n} + kP_{k,n-1})$ , we get

$$QP_{k,n+1} + kQP_{k,n} = P_{k,n+1} + iP_{k,n+2} + jP_{k,n+3} + kP_{k,n+4} + k(P_{k,n} + iP_{k,n+1} + jP_{k,n+2} + kP_{k,n+3}).$$

$$QP_{k,n+1} + kQP_{k,n} = \frac{1}{2}(p_{k,n+1} + ip_{k,n+2} + jp_{k,n+3} + kp_{k,n+4}) = \frac{1}{2}QPL_{k,n+1}.$$

ii. Since  $q_{k,n} = P_{k,n+1} - P_{k,n}$  (Horadam, 1971), we get

$$QP_{k,n+1} - QP_{k,n} = P_{k,n+1} + iP_{k,n+2} + jP_{k,n+3} + kP_{k,n+4} - (P_{k,n} + iP_{k,n+1} + jP_{k,n+2} + kP_{k,n+3}) = \frac{1}{2}QPL_{k,n}.$$

iii. From  $2(k + 1)P_{k,n} = p_{k,n} + kp_{k,n-1}$  (Vasco et al., 2015) and

$$p_{k,n+1} = 2p_{k,n} + kp_{k,n-1}, \text{ we have}$$

$$\begin{aligned} 2(k + 1)QP_{k,n} + QPL_{k,n} &= 2(k + 1)(P_{k,n} + iP_{k,n+1} + jP_{k,n+2} + kP_{k,n+3}) + p_{k,n} + \\ &ip_{k,n+1} + jp_{k,n+2} + kp_{k,n+3} = 2(k + 1)P_{k,n} + p_{k,n} + i(2(k + 1)P_{k,n+1} + \\ &p_{k,n+1}) + j(2(k + 1)P_{k,n+2} + p_{k,n+2}) + k(2(k + 1)P_{k,n+3} + p_{k,n+3}) = \\ &QPL_{k,n+1}. \end{aligned}$$

In (Catarino, 2016), the author obtained some the following results. We give the following properties for the modified  $k$ -Pell quaternion. theorem (Catarino, 2016) by adapting our using Now, as a different approximation we will prove symbols.

**Theorem 1.** (Binet's formula)

Binet's formula for  $QP_{k,n}$  and  $QPL_{k,n}$ , respectively, are as the following equations

$$QP_{k,n} = \frac{\hat{r}_1 r_1^n - \hat{r}_2 r_2^n}{r_1 - r_2} \text{ and } QPL_{k,n} = \hat{r}_1 r_1^n + \hat{r}_2 r_2^n, \text{ where } \hat{r}_1 = 1 + ir_1 + jr_1^2 + kr_1^3 \text{ and } \hat{r}_2 = 1 + ir_2 + jr_2^2 + kr_2^3.$$

**Proof**

The characteristic equation in (Catarino, 2013) is  $r^2 - 2r - k = 0$ . Moreover, the initial

values are  $QP_{k,0} = (0,1,2, k + 4)$  and  $QP_{k,1} = (1,2, k + 4,4k + 8)$ . Thus,  $QP_{k,n} = Ar_1^n + Br_2^n$ . Then, we have  $QP_{k,0} = A + B$  and  $QP_{k,1} = Ar_1 + Br_2$ . We obtain that

$$A = \frac{QP_{k,1} - r_2QP_{k,0}}{r_1 - r_2} = \frac{1 + ir_1 + jr_1^2 + kr_1^3}{2\sqrt{1+k}}$$

$$B = -\frac{QP_{k,1} - r_1QP_{k,0}}{r_1 - r_2} = -\frac{1 + ir_2 + jr_2^2 + kr_2^3}{2\sqrt{1+k}}$$

$$QP_{k,n} = \frac{1}{2\sqrt{1+k}} \left( (1 + ir_1 + jr_1^2 + kr_1^3)r_1^n - (1 + ir_2 + jr_2^2 + kr_2^3)r_2^n \right)$$

$$= \frac{(1 + ir_1 + jr_1^2 + kr_1^3)r_1^n - (1 + ir_2 + jr_2^2 + kr_2^3)r_2^n}{r_1 - r_2}$$

$$= \frac{\hat{r}_1 r_1^n - \hat{r}_2 r_2^n}{r_1 - r_2}.$$

Similarly, the initial values are  $QPL_{k,0} = (2,2,2k + 4,6k + 8)$  and  $QPL_{k,1} = (2,2k + 4,6k + 8, 2k^2 + 16k + 16)$  for  $k$ -Pell-Lucas quaternion. Then, we have  $QPL_{k,0} = A + B$  and  $QPL_{k,1} = Ar_1 + Br_2$ . We obtain that

$$A = \frac{QPL_{k,1} - r_2QPL_{k,0}}{r_1 - r_2} = \frac{(r_1 - r_2)(1 + ir_1 + jr_1^2 + kr_1^3)}{r_1 - r_2} = 1 + ir_1 + jr_1^2 + kr_1^3,$$

$$B = -\frac{QPL_{k,1} - r_1QPL_{k,0}}{r_1 - r_2} = -\frac{(r_2 - r_1)(1 + ir_2 + jr_2^2 + kr_2^3)}{r_1 - r_2} = 1 + ir_2 + jr_2^2 + kr_2^3$$

and  $QPL_{k,n} = \hat{r}_1 r_1^n + \hat{r}_2 r_2^n$ .

**Theorem 2.** (Catalan’s identity) We have the following equations:

$$QP_{k,n-r}QP_{k,n+r} - QP_{k,n}^2 = (-1)^{n-r+1}k^{n-r}\hat{r}_1\hat{r}_2\frac{(r_1^r - r_2^r)^2}{(r_1 - r_2)^2} = (-1)^{n-r+1}k^{n-r}\hat{r}_1\hat{r}_2P_{k,r}^2,$$

$$QPL_{k,n-r}QPL_{k,n+r} - QPL_{k,n}^2 = (-1)^{n-r+1}(4 + 4k)k^{n-r}\hat{r}_1\hat{r}_2P_{k,r}^2.$$

**Proof:** By using the Binet formula and  $r_1r_2 = -k$ , we obtain

$$QP_{k,n-r}QP_{k,n+r} - QP_{k,n}^2 = \left(\frac{\hat{r}_1 r_1^{n-r} - \hat{r}_2 r_2^{n-r}}{r_1 - r_2}\right) \left(\frac{\hat{r}_1 r_1^{n+r} - \hat{r}_2 r_2^{n+r}}{r_1 - r_2}\right) - \left(\frac{\hat{r}_1 r_1^n - \hat{r}_2 r_2^n}{r_1 - r_2}\right)^2$$

$$= (-1)^{n-r+1}k^{n-r}\hat{r}_1\hat{r}_2\frac{(r_1^r - r_2^r)^2}{(r_1 - r_2)^2} = (-1)^{n-r+1}k^{n-r}\hat{r}_1\hat{r}_2P_{k,r}^2.$$

Similarly, we get

$$QPL_{k,n-r}QPL_{k,n+r} - QPL_{k,n}^2 = (\hat{r}_1 r_1^{n-r} + \hat{r}_2 r_2^{n-r})(\hat{r}_1 r_1^{n+r} + \hat{r}_2 r_2^{n+r}) - (\hat{r}_1 r_1^n + \hat{r}_2 r_2^n)^2 = (-1)^{n-r}(4 + 4k)k^{n-r}\hat{r}_1\hat{r}_2P_{k,r}^2.$$

**Theorem 3.** (Cassini's identity) For  $n \geq 1$ ,

$$QP_{k,n-1}QP_{k,n+1} - QP_{k,n}^2 = (-1)^n k^{n-1} \hat{r}_1 \hat{r}_2,$$

$$QPL_{k,n-1}QPL_{k,n+1} - QPL_{k,n}^2 = (-1)^{n-1}(4 + 4k)k^{n-1}\hat{r}_1\hat{r}_2.$$

For  $r = 1$  in the above theorem and using the initial conditions of these sequences, we hold the Cassini's identity for the  $k$ - Pell quaternions and  $k$ - Pell-Lucas quaternions.

**Theorem 4.** If  $m > n$ , then we get

$$QP_{k,m}QP_{k,n+1} - QP_{k,m+1}QP_{k,n} = \hat{r}_1\hat{r}_2(-k)^n P_{k,m-n},$$

$$QPL_{k,m}QPL_{k,n+1} - QPL_{k,m+1}QPL_{k,n} = (-1)^{n+1}4\hat{r}_1\hat{r}_2k^n(1 + k)P_{k,m-n}.$$

**Proof**

$$\begin{aligned} QP_{k,m}QP_{k,n+1} - QP_{k,m+1}QP_{k,n} &= \left(\frac{\hat{r}_1 r_1^m - \hat{r}_2 r_2^m}{r_1 - r_2}\right) \left(\frac{\hat{r}_1 r_1^{n+1} - \hat{r}_2 r_2^{n+1}}{r_1 - r_2}\right) - \left(\frac{\hat{r}_1 r_1^{m+1} - \hat{r}_2 r_2^{m+1}}{r_1 - r_2}\right) \left(\frac{\hat{r}_1 r_1^n - \hat{r}_2 r_2^n}{r_1 - r_2}\right) \\ &= \hat{r}_1 \hat{r}_2 (r_1 r_2)^n (r_1 - r_2) \left(\frac{r_1^{m-n} - r_2^{m-n}}{(r_1 - r_2)^2}\right) \\ &= \hat{r}_1 \hat{r}_2 (-k)^n \left(\frac{r_1^{m-n} - r_2^{m-n}}{r_1 - r_2}\right) \\ &= \hat{r}_1 \hat{r}_2 (-k)^n P_{k,m-n}. \end{aligned}$$

Similarly, the identities  $QPL_{k,m}QPL_{k,n+1} - QPL_{k,m+1}QPL_{k,n} = (-1)^{n+1}4\hat{r}_1\hat{r}_2k^n(1 + k)P_{k,m-n}$  are proved by using Theorem 1 and Theorem 2.

**Theorem 5.**

$$QPL_{k,n}^2 - QP_{k,n}^2 = (3 + 4k)QP_{k,n}^2 + 4\hat{r}_1\hat{r}_2(-k)^n.$$

**Proof**

$$\begin{aligned} QPL_{k,n}^2 - QP_{k,n}^2 &= (\hat{r}_1 r_1^n + \hat{r}_2 r_2^n)^2 - \left(\frac{\hat{r}_1 r_1^n - \hat{r}_2 r_2^n}{r_1 - r_2}\right)^2 \\ &= \frac{(r_1 - r_2)^2(\hat{r}_1^2 r_1^{2n} + 2\hat{r}_1 \hat{r}_2 r_1^n r_2^n + \hat{r}_2^2 r_2^{2n}) - \hat{r}_1^2 r_1^{2n} + 2\hat{r}_1 \hat{r}_2 r_1^n r_2^n - \hat{r}_2^2 r_2^{2n}}{(r_1 - r_2)^2} \\ &= (3 + 4k)QP_{k,n}^2 + 4\hat{r}_1\hat{r}_2(-k)^n. \end{aligned}$$

**Theorem 6.** Suppose that the generating function for the  $k$ -Pell quaternion is  $G(QP_{k,n}; x) = \sum_{n=0}^{\infty} QP_{k,n}x^n$ . Then,  $G(QP_{k,n}; x) = \frac{QP_{k,0} + QP_{k,1}x - 2QP_{k,0}x}{1 - 2x - kx^2}$  (Catarino, 2016).

**Corollary 1.** Let be  $G(QP_{k,n}; x), H(QPL_{k,n}; x)$  the generating functions for the  $k$ -Pell and  $k$ -Pell-Lucas quaternions, respectively.

$$G(QP_{k,n}; x) = \frac{x + i + (2 + xk)j + (4 + k + 2kx)k}{1 - 2x - kx^2},$$

$$H(QPL_{k,n}; x) = 2 \frac{1 - x + (1 + xk)i + (k + 2 + xk)j + (xk(k + 2) + 3k + 4)k}{1 - 2x - kx^2}.$$

**Proof:** The generating function for  $\{QP_{k,n}\}_{n=0}^{\infty}$  is

$$G(QP_{k,n}; x) = QP_{k,0} + QP_{k,1}x + QP_{k,2}x^2 + \dots + QP_{k,m}x^m + \dots.$$

Multiplying both side of equation with  $2x$  and  $k$ , we obtain

$$2xG(QP_{k,n}; x) = 2QP_{k,0}x + 2QP_{k,1}x^2 + 2QP_{k,2}x^3 + \dots + 2QP_{k,m}x^{m+1} + \dots,$$

$$kx^2G(QP_{k,n}; x) = kQP_{k,0}x^2 + kQP_{k,1}x^3 + kQP_{k,2}x^4 + \dots + kQP_{k,m}x^{m+2} + \dots.$$

And then, adding these equations, we get

$$(1 - 2x - kx^2)G(QP_{k,n}; x) = QP_{k,0} + QP_{k,1}x - 2QP_{k,0}x$$

$$\begin{aligned} G(QP_{k,n}; x) &= \frac{QP_{k,0} + QP_{k,1}x - 2QP_{k,0}x}{1 - 2x - kx^2} \\ &= \frac{x + i + (2 + xk)j + (4 + k + 2kx)k}{1 - 2x - kx^2}. \end{aligned}$$

Similarly, we obtain  $H(QPL_{k,n}; x)$  as follows;

$$H(QPL_{k,n}; x) = QPL_{k,0} + QPL_{k,1}x + QPL_{k,2}x^2 + \dots + QPL_{k,m}x^m + \dots$$

$$2xH(QPL_{k,n}; x) = 2QPL_{k,0}x + 2QPL_{k,1}x^2 + 2QPL_{k,2}x^3 + \dots + 2QPL_{k,m}x^{m+1} + \dots$$

$$kx^2H(QPL_{k,n}; x) = kQPL_{k,0}x^2 + kQPL_{k,1}x^3 + kQPL_{k,2}x^4 + \dots + kQPL_{k,m}x^{m+2} + \dots$$

$$(1 - 2x - kx^2)H(QPL_{k,n}; x) = QPL_{k,0} + QPL_{k,1}x - 2QPL_{k,0}x$$

$$H(QPL_{k,n}; x) = \frac{QPL_{k,0} + (QPL_{k,1} - 2QPL_{k,0})x}{1 - 2x - kx^2}.$$

$$H(QPL_{k,n}; x) = 2 \frac{1 - x + (1 + xk)i + (k + 2 + xk)j + (xk(k + 2) + 3k + 4)k}{1 - 2x - kx^2}.$$

**Theorem 7.** For the  $k$ -Pell quaternions  $QP_{k,n}$  and the  $k$ -Pell-Lucas quaternions  $QPL_{k,n}$ ,

$$\sum_{i=0}^n QP_{k,mi+j} = \begin{cases} \frac{(-k)^m QP_{k,mn+j} - QP_{k,mn+m+j} + QP_{k,j} + (-k)^j QP_{k,m-j}}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}}, & \text{if } j < m; \\ \frac{(-k)^m QP_{k,mn+j} - QP_{k,mn+m+j} + QP_{k,j} - (-k)^m QP_{k,j-m}}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}}, & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\sum_{i=0}^n QPL_{k,mi+j} = \begin{cases} \frac{(-k)^m QPL_{k,mn+j} - QPL_{k,mn+m+j} + QPL_{k,j} - (-k)^j QPL_{k,m-j}}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}}, & \text{if } j < m; \\ \frac{(-k)^m QPL_{k,mn+j} - QPL_{k,mn+m+j} + QPL_{k,j} - (-k)^m QPL_{k,j-m}}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}}, & \text{otherwise} \end{cases}.$$

**Proof.**

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^n QP_{k,mi+j} &= \sum_{i=0}^n \frac{\hat{r}_1 r_1^{mi+j} - \hat{r}_2 r_2^{mi+j}}{r_1 - r_2} = \frac{1}{2\sqrt{1+k}} \left( \hat{r}_1 r_1^j \sum_{i=0}^n r_1^{mi} - \hat{r}_2 r_2^j \sum_{i=0}^n r_2^{mi} \right) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1+k}} \left( \hat{r}_1 r_1^j \frac{r_1^{mn+m} - 1}{r_1^m - 1} - \hat{r}_2 r_2^j \frac{r_2^{mn+m} - 1}{r_2^m - 1} \right) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1+k}} \frac{1}{(r_1 r_2)^m - (r_1^m + r_2^m) + 1} (\hat{r}_1 r_1^{mn+m+j} r_2^m - \hat{r}_1 r_1^{mn+m+j} - \hat{r}_1 r_1^j r_2^m + \\ &\hat{r}_1 r_1^j - \hat{r}_2 r_2^{mn+m+j} r_1^m + \hat{r}_2 r_2^{mn+m+j} + \hat{r}_2 r_2^j r_1^m - \hat{r}_2 r_2^j) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1+k}} \frac{1}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}} \left( (\hat{r}_1 r_1^{mn+m+j} r_2^m - \hat{r}_2 r_2^{mn+m+j} r_1^m) - \right. \\ &(\hat{r}_1 r_1^{mn+m+j} - \hat{r}_2 r_2^{mn+m+j}) - (\hat{r}_1 r_1^j r_2^m - \hat{r}_2 r_2^j r_1^m) + (\hat{r}_1 r_1^j - \hat{r}_2 r_2^j) \left. \right) \\ &= \frac{(-k)^m QP_{k,mn+j} - QP_{k,mn+m+j} + QP_{k,j}}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}} - \frac{\hat{r}_1 r_1^j r_2^m - \hat{r}_2 r_2^j r_1^m}{2\sqrt{1+k}} \frac{1}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}}. \end{aligned}$$

In addition to  $\frac{\hat{r}_1 r_1^j r_2^m - \hat{r}_2 r_2^j r_1^m}{2\sqrt{1+k}} = \begin{cases} -(-k)^j QP_{k,m-j}, & \text{if } j < m; \\ (-k)^m QP_{k,j-m}, & \text{otherwise} \end{cases}$

Then,

$$\sum_{i=0}^n QP_{k,mi+j} = \begin{cases} \frac{(-k)^m QP_{k,mn+j} - QP_{k,mn+m+j} + QP_{k,j} + (-k)^j QP_{k,m-j}}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}}, & \text{if } j < m; \\ \frac{(-k)^m QP_{k,mn+j} - QP_{k,mn+m+j} + QP_{k,j} - (-k)^m QP_{k,j-m}}{(-k)^{m-p_{k,m}+1}}, & \text{otherwise.} \end{cases}$$



The second part of the proof is found in a similar way.

**Corollary 2.** For the  $k$ -Pell quaternions  $QP_{k,n}$ ,

$$\sum_{i=0}^n QP_{k,mi} = \frac{(-k)^m QP_{k,mn} - QP_{k,mn+m} + QP_{k,0} + QP_{k,m}}{(-k)^m - p_{k,m} + 1},$$

$$\sum_{i=0}^n QP_{k,i} = \frac{kQP_{k,n} + QP_{k,n+1} - QP_{k,0} - QP_{k,1}}{k + 1}.$$

Moreover, for the  $k$ -Pell-Lucas quaternions  $QPL_{k,n}$ ,

$$\sum_{i=0}^n QPL_{k,mi} = \frac{(-k)^m QPL_{k,mn} - QPL_{k,mn+m} + QPL_{k,0} - QPL_{k,m}}{(-k)^m - p_{k,m} + 1},$$

$$\sum_{i=0}^n QPL_{k,i} = \frac{kQPL_{k,n} + QPL_{k,n+1} - QPL_{k,0} + QPL_{k,1}}{k + 1}.$$

**Theorem 8.** For  $n \geq 0$ , we obtain the following summation formula:

$$\sum_{i=0}^n QP_{k,i} = \frac{QPL_{k,n+1} - 2(QP_{k,0} + QP_{k,1})}{p_{k,2} - p_{k,1}}.$$

**Proof.** From Corollary 2, we know that  $\sum_{i=0}^n QP_{k,i} = \frac{kQP_{k,n} + QP_{k,n+1} - QP_{k,0} - QP_{k,1}}{k+1}$ .

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^n QP_{k,i} &= \frac{kQP_{k,n} + QP_{k,n+1} - QP_{k,0} - QP_{k,1}}{k+1} = \frac{\frac{1}{2}QPL_{k,n+1} - QP_{k,0} - QP_{k,1}}{\frac{1}{2}(p_{k,2} - p_{k,1})} \\ &= \frac{QPL_{k,n+1} - 2(QP_{k,0} + QP_{k,1})}{p_{k,2} - p_{k,1}}. \end{aligned}$$

**Theorem 9.**

$$\sum_{r=0}^{\infty} QP_{k,r+s} = \frac{-1}{2(k+1)} QPL_{k,s},$$

$$\sum_{r=0}^{\infty} QPL_{k,r+s} = \frac{-1}{k+1} (QPL_{k,s} + kQPL_{k,s-1}).$$

**Proof** By using Binet’s formula, we obtain the following equations:

$$\begin{aligned} \sum_{r=0}^{\infty} QP_{k,r+s} &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\hat{r}_1 r_1^{r+s} - \hat{r}_2 r_2^{r+s}}{r_1 - r_2} \\ &= \frac{\hat{r}_1 r_1^s}{r_1 - r_2} \sum_{r=0}^{\infty} r_1^r - \frac{\hat{r}_2 r_2^s}{r_1 - r_2} \sum_{r=0}^{\infty} r_2^r \\ &= \frac{\hat{r}_1 r_1^s}{r_1 - r_2} \frac{1}{1 - r_1} - \frac{\hat{r}_2 r_2^s}{r_1 - r_2} \frac{1}{1 - r_2} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1+k}} \left( \frac{\hat{r}_1 r_1^s}{1 - r_1} - \frac{\hat{r}_2 r_2^s}{1 - r_2} \right) \\ &= \frac{-1}{k+1} (QP_{k,s} + kQP_{k,s-1}) \\ &= \frac{-1}{2(k+1)} QPL_{k,s}. \end{aligned}$$

The second sum is found in a similar manner.

**Theorem 10.** Let be  $G(x)$  the generating function for the  $k$ -Pell-Lucas quaternions. Then, for the  $k$ -Pell quaternions and  $H(x)$  the generating function there exists in the following equation:

following equation:

$$2(k+1)G(x) + H(x) = \frac{2[1+kx+(kx+k+2)i+(k^2x+2kx+3k+4)j+(3k^2x+4kx+k^2+8k+8)k]}{1-2x-kx^2}.$$

**Proof.**

$$\begin{aligned} G(QP_{k,n}; x) &= \frac{QP_{k,0} + QP_{k,1}x - 2QP_{k,0}x}{1 - 2x - kx^2} \\ H(QPL_{k,n}; x) &= \frac{QPL_{k,0} + QPL_{k,1}x - 2QPL_{k,0}x}{1 - 2x - kx^2} \end{aligned}$$

From Proposition 2 (iii) and Proposition 1 (vi), we get

$$\begin{aligned} 2(k+1)G(x) + H(x) &= 2(k+1) \frac{QP_{k,0} + QP_{k,1}x - 2QP_{k,0}x}{1 - 2x - kx^2} + \frac{QPL_{k,0} + QPL_{k,1}x - 2QPL_{k,0}x}{1 - 2x - kx^2} \\ &= \frac{QP_{k,1} + QPL_{k,2}x - 2QPL_{k,1}x}{1 - 2x - kx^2} = \frac{QP_{k,1} + kxQPL_{k,0}}{1 - 2x - kx^2}. \end{aligned}$$

$$2(k+1)G(x) + H(x) = \frac{2[1+kx+(kx+k+2)i+(k^2x+2kx+3k+4)j+(3k^2x+4kx+k^2+8k+8)k]}{1-2x-kx^2}.$$

## REFERENCES

- Bolat C, Köse H, 2010. On the properties of  $k$ -Fibonacci numbers. *Int. J. Contemp. Math. Sciences*, 5(22):1097-1105.
- Catarino P, 2013. On some identities and generating functions for  $k$ -Pell numbers. *Int. Journal of Math. Analysis*, 7:1877-1884.
- Catarino P, 2016. The Modified Pell and the Modified  $k$ -Pell quaternions and octonions. *Adv. Appl. Clifford Algebras*, 26:577-590.
- Catarino P, Vasco P, 2013. Some basic properties and a two-by-two matrix involving the  $k$ -Pell numbers. *Int. Journal of Math. Analysis*, 7:2209-2215.
- Catarino P, Vasco P, 2013. On some identities and generating functions for  $k$ -Pell-Lucas sequence. *Applied Mathematical Sciences*, 7(98):4867-4873.
- Cerin Z, Gianella GM, 2007. On sums of Pell numbers. *Acc. Sc. Torino-Atti Sc. Fis.*, 141:23-31.
- Cerin Z, Gianella GM, 2006. On sums of squares of Pell-Lucas numbers. *Integers J. Comb. Number Theory*, 6:1-16.
- Çimen CB, İpek A, 2016. On Pell quaternions and Pell-Lucas quaternions. *Adv. Appl. Clifford Algebras*, 26: 39-51.
- Everest G, 2005. *An introduction to number theory*. Graduate Texts in Mathematics, London, 294 p.
- Falcon S, 2011. On the  $k$ -Lucas numbers. *Int. J. Contemp. Math. Sciences*, 6(21):1039-1050.
- Falcon S, Plaza A, 2007. On the Fibonacci  $k$ -numbers. *Chaos Solitons Fractals*, 32(5):1615-1624.
- Halici S, 2012. On Fibonacci quaternions. *Adv. Appl. Clifford Algebras*, 22:321-327.
- Horadam AF, 1963. Complex Fibonacci numbers and Fibonacci quaternions. *Am. Math Quart.*, 70: 289-291.
- Horadam AF, 1971. Pell identities. *Fibonacci Quart.*, 9: 245-252.
- Horadam AF, 1993. Quaternion recurrence relations. *Ulam Quart.*, 2: 23-33.
- Iakin AL, 1981. Extended Binet forms for generalised quaternions of higher order. *The Fib. Quaterly*, 19, 410-413.
- Iyer MR, 1969. A note on Fibonacci quaternions. *The Fib. Quaterly*, 3:225-229.
- Iyer MR, 1969. Some results on Fibonacci quaternions. *The Fib. Quaterly*, 7:201-210.
- Koshy T, 2001. *Fibonacci and Lucas Numbers with Applications*. A Wiley-Interscience Publication, Newyork, 672 p.
- Ramirez JL, 2015. Some combinatorial properties of the  $k$ -Fibonacci and the  $k$ -Lucas quaternions. *An. Şt. Univ. Ovidius Constanta*, 23(2): 201-2012.
- Swamy MN, 1973. On generalized Fibonacci quaternions. *The Fib. Quaterly*, 5:547-550.
- Szynal-Liana A, Wloch I, 2016. The Pell quaternions and the Pell octonions. *Adv. Appl. Clifford Algebras*, 26:435-440.
- Vasco P, Catarino P, Campos H, Aires AP, Borges A, 2015.  $k$ -Pell,  $k$ -Pell-Lucas and Modified  $k$ -Pell numbers: Some identities and norms of Hankel matrices. *Int. Journal of Math. Analysis*, 9(1):31-37.



## Antifungal and Herbicidal Activity of *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don against Some Plant Pathogenic Fungi and *Cuscuta campestris* Yunck\*

Abdurrahman ONARAN<sup>1</sup>, Melih YILAR<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** The antifungal and herbicidal activity of *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don aqueous plant extracts were evaluated against important plant pathogenic fungi (*Sclerotinia sclerotiorum* Lib. De Bary, *Alternaria solani* (Ellis & G. Martin) Sorauer, *Phytophthora infestans* (Mont.) de Bary, and *Botrytis cinerea* Pers.) and *Cuscuta campestris* Yunck. Antifungal activity experiments were conducted under laboratory conditions and herbicidal activity was tested in the greenhouses. The leaves, root and flowers of aqueous extracts of *T. orientalis* at 1, 3, 5, 7, 10 and 20% doses were applied on Potato Dextrose Agar (PDA) and tested to plant diseases, and the dose of 5% of flowers and leaves aqueous extracts of *T. orientalis* were examined on tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) and sugar beet (*Beta vulgaris* L.) against *C. campestris*. Antifungal activity displayed differences inhibited effects on mycelium growth of plant pathogenic fungi according to increasing extract dose and plant pathogenic fungi. The results showed that mycelial growth inhibitions were found effective in all extracts (leaf, flower and root) on *S. sclerotiorum* 0 to 100%, on *A. solani* 21 to 100%, on *P. infestans* 25 to 100% and, on *B. cinerea* 0 to 100% depending on the extract dose. According to herbicidal activity result the development of *C. campestris* has been reduced by looking the fresh (in tobacco: 0.3639 g and in sugar beet:0.6749 g) and dry (leaf extracts: in tobacco:0.0675 g and sugar beet: 0.1546 g; flower extracts: in tobacco 0.3246 g and sugar beet: 0.3421g) weight.

**Keywords:** Antifungal activity, *Cuscuta campestris*, herbicidal activity, plant extract, *Trachystemon orientalis*.

## Bazı Bitki Patojeni Funguslar ve *Cuscuta campestris* Yunck.'a Karşı *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don'un Antifungal ve Herbisidal Aktivitesi

**ÖZET:** *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don bitkisinin su ekstraktlarının bitki patojeni funguslara (*Sclerotinia sclerotiorum* Lib. De Bary, *Alternaria solani* (Ellis& G. Martin) Sorauer, *Phytophthora infestans* (Mont.) de Bary, ve *Botrytis cinerea* Pers.) ve *Cuscuta campestris* Yunck. karşı antifungal ve herbisidal aktiviteleri belirlenmiştir. Antifungal aktivite denemeleri laboratuvar koşullarında, herbisit etkinlik denemeleri ise sera koşullarında yürütülmüştür. *T. orientalis*'in %1, 3, 5, 7, 10 ve 20 dozundaki yaprak, kök ve çiçek ekstraktlarının bitki patojenlerine karşı Patates Dekstroz Agar (PDA) ortamı üzerinde antifungal aktivite çalışmaları yürütülmüştür. Herbisidal aktivite çalışmalarında ise, *C. campestris*'e karşı *T. orientalis*'in çiçek ve yaprak ekstraktlarının %5 dozları tütün (*Nicotiana tabacum* L.) ve şeker pancarı (*Beta vulgaris* L.) bitkileri üzerinde uygulanmıştır. Bitki patojeni funguslar ve ekstraktların doz artışına göre antifungal aktivitelerde farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre, ekstraktın doz miktarına bağlı olarak bütün ekstraktlar için (yaprak, çiçek ve kök) *S. sclerotiorum*'da %0-100, *A. solani*'de %21-100, *P. infestans*'da %25-100 ve *B. cinerea*'da %0-100 arasında yüzde miselyum gelişim engellemeleri gözlenmiştir. Herbisidal aktivite çalışmaları sonucunda, *C. campestris*'in kontrol bitkilerine göre taze (tütünde; 0.3639 g ve şeker pancarında; 0.6749 g) ve kuru (yaprak ekstraktı:tütünde 0.0675 g ve şeker pancarında: 0.1546 g; çiçek ekstraktı: tütünde 0.3246 g ve şeker pancarında: 0.3421g) ağırlıklarına bakılarak gelişimini azalttığı ortaya konmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Antifungal aktivite, bitki ekstraktı, *Cuscuta campestris*, herbisidal aktivite, *Trachystemon orientalis*.

<sup>1</sup> Abdurrahman ONARAN (0000-0003-0665-8535), Gaziosmanpaşa University, Faculty of Agriculture, Department of Plant Protection, Tokat, Türkiye

<sup>2</sup> Melih YILAR (0000-0001-5963-4743), Ahi Evran University, Faculty of Agriculture, Department of Plant Protection, Kırşehir, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Abdurrahman ONARAN, abdonaran@hotmail.com

\* Bu makale 06-09 Ekim 2016 tarihinde Bosna-Hersek Jahorina'da VII. International Scientific Agriculture Symposium'unda sunulmuştur.

## INTRODUCTION

Weeds and plant diseases are the important reasons to yield losses in crop all around the world. Weeds constitute a problem due to increasing costs and hosting diseases and pests in competition with the cultivated plants. Plant diseases cause to be infection and reduce the quality and production in agricultural products (Dellavalle et al., 2011; Işık et al., 2016). Synthetic pesticides are generally used intensively in the control of weeds and plant diseases. The extensive use of synthetic pesticides has brought negative effect on human health and the environment (Işık et al., 2016). In addition, intensive pesticide that is used to control weed and plant diseases bring about resistance problems. For this reason, alternative methods need to be developed for pesticides.

Therefore, researchers focus on developing new bio-pesticide against weed and controlling of plant diseases by using new active molecules such as seconder metabolites (Onaran et al., 2014; Yılar and Kadioğlu, 2016; Onaran, 2016). Secondary metabolites are naturally contained in plants and their effectiveness on diseases and harmful weeds have been studied by isolating the allelochemicals with the potential of biological activity from the plants.

*Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) De Bary is the causal agent of white mold, which is common in cucumber in Turkey (Yanar and Onaran, 2011). *Alternaria solani* (Ell. and G. Martin) Sorauer and *Phytophthora infestans* (Mont.) de Bary cause intense damage in tomato both in the world and in our country. *A. solani* is an early blight agent, is very common in tomatoes in Turkey (Yazıcı et al., 2011). *P. infestans* is the causal agent of late blight, is an important fungal disease of tomato worldwide (Soylu et al., 2006). *Botrytis cinerea* Pers., causes grey mold disease in strawberries all around the world (Grabke et al., 2014).

*Cuscuta campestris* Yunck belongs to genus of *Cuscuta* (Convolvulaceae) is an obligate parasite (Dawson et al., 1994). This parasite has a wide range of host species. It parasites tobacco, sugar beet, some horticultural crops, legumes and broadleaved weeds

(Yuncker, 1932).

*Trachystemon orientalis* (L.) G. Don (Boraginaceae) is known colloquially as kaldirik, fish poison and borage in Turkey, is a perennial plant at heights of 30-40 cm with rhizome. It can be seen in the Black Sea Region in Turkey, especially under beech forests, in different habitats of the Black Sea Region, in addition to east Bulgaria and the west Caucasus. It has diuretic, blood cleansing, emollient and antipyretic effects. It can be used internally as infusion, and flower buds and leaves are consumed as vegetables. It contains tannins, essential oils, nitrate salts, mucilage, saponins and resin (Karagöz et al., 2002; Akçin et al., 2004). The antioxidant, antifungal and herbicidal properties of this plant were determined in previous studies and found to contain phenolic compounds and flavonoids (Özen, 2010; Onaran and Yılar, 2012; Ayvaz, 2015).

The purpose of this study was to determine the effect of *T. orientalis* on plant pathogenic fungi (*S. sclerotiorum*, *A. solani*, *P. infestans*, and *B. cinerea*), and against *Cuscuta campestris*, which is an important parasite of the plants.

## MATERIALS AND METHODS

### Plant Material

Plant materials were collected from the Saz Village in the city of Düzce in April 2014. The leaves, flowers, and roots of the collected plants were dried at room temperature. The dried plant materials were passed through the electric grinder. Plant powder was kept room temperatures in the jar until using the experiment.

### Fungi Cultures

The plant pathogenic fungi (Table 1) were obtained from the stock cultures in the phytopathology laboratories of the Plant Protection Department at Gaziosmanpasa University, Faculty of Agriculture. Fungus cultures were used in the study after being developed for seven days at 25±2°C in 60 mm petri plates, containing 10 ml Potato Dextrose Agar (PDA).

**Table 1.** Species of fungi used in study

Plant Pathogens	Isolated Plants
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i> (Lib.) de Bary	Cucumber ( <i>Cucumis sativus</i> L.)
<i>Alternaria solani</i> (Ell. and G. Martin) Sorauer	Tomato ( <i>Solanum lycopersicum</i> L.)
<i>Phytophthora infestans</i> (Mont.) de Bary	Tomato ( <i>Solanum lycopersicum</i> L.)
<i>Botrytis cinerea</i> Pers.	Strawberry ( <i>Fragaria</i> L.)

### Preparation of Extracts

Four hundred grams of each grained plant material (leaf, flower and root) were weighed and placed in an Erlenmeyer flask and 1000 ml sterile purified water (pH:6.5) was added. This solution was left for 24 h on a shaker at room temperature for extraction. Then it was filtered through filter paper. The obtained extracts were filtered with the Millipore mechanism by using 0.45µm membrane paper after being centrifuged for 15 minutes at 5000 rpm. The obtained solutions were used in the tests (Onaran and Yılar, 2012).

### Weed Cultures

*Cuscuta campestris* Yunck plants were grown on sugar beet plants in the greenhouses from Gaziosmanpasa University (Tokat-Turkey) in 2014. *C. campestris* transferred to the new sugar beet and tobacco seedlings from sugar beet plants (all experiment pot sizes were 16 (w) x 21 (h) cm). *C. campestris* was infected to plants and waited approximately 3-4 weeks for development (Çakmakçı et al., 2006). The same grown of *C. campestris* intensity were attentive to use for experiment.

### Herbicidal Activity

The resulting stock solution was adjusted to 10% dose. The 95 ml stock solution (% 5 dose) was taken, and added 5 ml of acetone (5% acetone v/v) inside the taken solution for preparing the application (Onaran

and Yılar, 2012). This solution was applied by spraying methods on sugar beet and tobacco plants, which were infected by *C. campestris*. The changes in the plants were recorded daily. Two weeks after application, *C. campestris* was taken on sugar beet and tobacco plants and then recorded fresh and dry weights (Khaliq et al., 2013). This experiment was set up 3 replicate and repeated twice in the greenhouse conditions.

### Antifungal Activity

The specific dose of the obtained extracts was 10%. The extracts of 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 25 and 50 ml respectively were added to 250 ml PDA and final doses were obtained at 1%, 3%, 5%, 7%, 10% and 20% respectively. These PDAs including different doses were cooled to 45-50°C, and poured into the 60 mm petri plates in 10 ml. The mycelium discs (diameter: 5mm) were taken from 7 days old plant fungus cultures were placed in extract with PDA added. As control, fungi were added to PDA plate without contained plant extract. The fungus cultures were left for incubation for seven days in 25±2°C after inoculation. The changes in the mycelium growth of the pathogen were started to record 24 h after inoculation and continued 7 days. This experiment was set up 4 replicate and repeated twice (Onaran and Yılar, 2012). The growing mycelium diameters were measured with a digital calliper and mycelial growth inhibition (MGI) was calculated based on the following formula (1) (Pandey et al., 1982);

$$MGI=100 \times (dc-dt) \div dc \quad (1)$$

dc: Mycelial growth in control

dt: Mycelial growth in treatment

### Statistical Analysis

Data were analyzed statistically using SPSS 16.0 program (SPSS, Chicago, IL). Differences among

doses and each pathogen were compared with using DUNCAN Multiple Range Test of p<0.05.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The effect on leaf, flower, and root extracts of *Trachystemon orientalis* L. on plant pathogenic fungi are summarized in Table 2.

**Table 2.** The antifungal activity of flower, leaves, and root extracts of *Trachystemon orientalis* on mycelium growth of plant pathogens

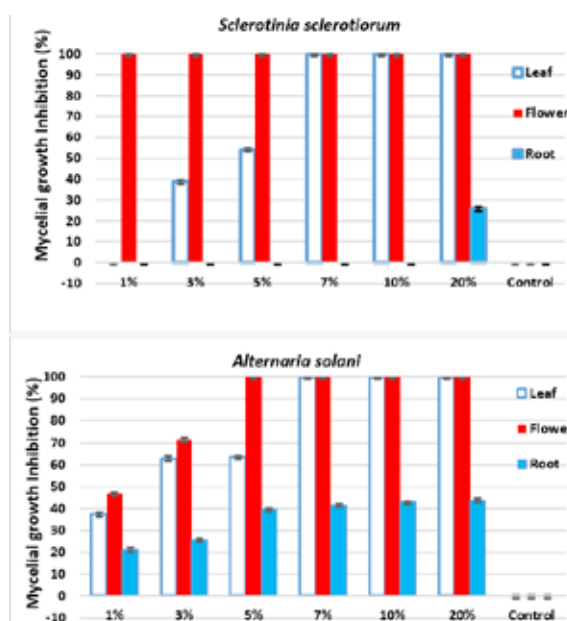
Plant pathogens	Doses	Plant Parts		
		Leaf	Flower	Root
		Mycelium Growth (mm)	Mycelium Growth (mm)	Mycelium Growth (mm)
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	Control	60.00 <sup>1</sup> a <sup>2</sup> ±0.00	60.00a±0.00	60.00a±0.00
	1%	60.00a±0.00	0.00b±0.00	60.00a±0.00
	3%	36.85ab± 0.80	0.00b±0.00	60.00a±0.00
	5%	27.64b±1.99	0.00b±0.00	60.00a±0.00
	7%	0.00c±0.00	0.00b±0.00	60.00a±0.00
	10%	0.00c±0.00	0.00b±0.00	60.00a±0.00
	20%	0.00c±0.00	0.00b±0.00	44.45b±0.65
<i>Alternaria solani</i>	Control	53.13a±0.36	53.13a±0.36	53.13a±0.36
	1%	32.07b±1.02	28.48b±0.37	43.19b±0.33
	3%	19.05c±0.82	15.33c±0.78	40.67b±1.82
	5%	18.68d±1.16	0.00d±0.00	33.15c±0.29
	7%	0.00e±0.00	0.00d±0.00	32.01c±0.28
	10%	0.00e±0.00	0.00d±0.00	31.23c±0.52
	20%	0.00e±0.00	0.00d±0.00	30.83c±1.58
<i>Phytophthora infestans</i>	Control	46.19a±0.97	46.19a±0.97	46.19a±0.97
	1%	22.85b±0.27	0.00b±0.00	34.58bc±0.78
	3%	19.62c±0.75	0.00b±0.00	26.86c±1.67
	5%	12.45c±1.80	0.00b±0.00	25.69c±0.59
	7%	0.00d±0.00	0.00b±0.00	23.30c±1.56
	10%	0.00d±0.00	0.00b±0.00	22.76c±0.35
	20%	0.00d±0.00	0.00b±0.00	20.35d±0.54
<i>Botrytis cinerea</i>	Control	60a±0.00	60a±0.00	60a±0.00
	1%	56.52ab±0.59	52.45b±2.08	60.00a±0.00
	3%	55.27ab±0.18	0.00c±0.00	60.00a±0.00
	5%	54.97ab±0.58	0.00c±0.00	60.00a±0.00
	7%	53.91ab±0.69	0.00c±0.00	48.84b±0.55
	10%	52.75ab±2.72	0.00c±0.00	45.72b±1.48
	20%	50.45b±0.19	0.00c±0.00	41.60c±0.56

Mycelial growth± Standard deviation.<sup>1</sup>Mycelial growth after 7 days (mm). <sup>2</sup>Different letters represent statistically significant differences among mycelia growths between treatments according to Duncan's test (P < 0.05)

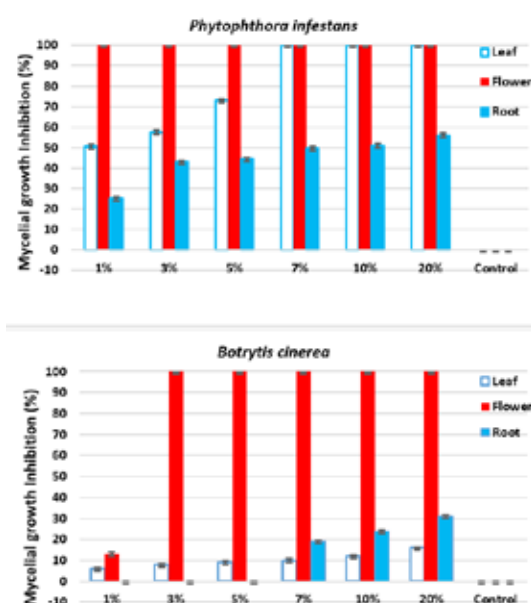


*T. orientalis* extracts were showed a significant effect on the inhibition of plant diseases. This effect has varied depending on the extracts, pathogens and doses. The flower extract has showed highest effect on pathogens, this was followed by leaves, and root extract. Mycelial growth inhibition of *S. sclerotiorum*, *A. solani*, *P. infestans* and *B. cinerea* at a rate of 100% according to the control were affected by the flower extract of *T. orientalis* (Figure 1 and 2). Mycelium growth has negatively affected by the leaves extract of *T. orientalis* depending on increasing applied dose. The 20% dose

of *T. orientalis* was inhibited mycelium growth of *S. sclerotiorum*, *A. solani* and *P. infestans* at a rate of 100% but *B. cinerea* mycelium growth was reduced at a rate of 16% compared to the control (Figure 1 and 2). The root extract of *T. orientalis* showed lower effect on plant pathogens compared with flower and leaf extracts, in general. The 20 % dose of *T. orientalis* root extract inhibited the mycelium growth of *S. sclerotiorum* was 26%; (Figure 1) *A. solani* was 44%; (Figure 1) *P. infestans* was 56%, (Figure 2) and *B. cinerea* was 31% (Figure 2) compared with the control.



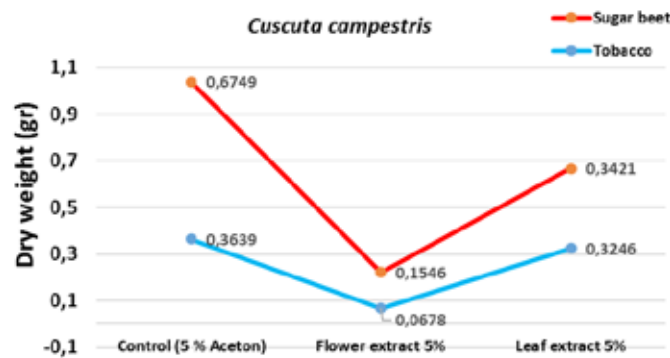
**Figure 1.** Mycelial growth inhibition values *Trachystemon orientalis* extracts (leaf, flower and root) against *Sclerotinia sclerotiorum* and *Alternaria solani*. Bars show standard deviation



**Figure 2.** Mycelial growth inhibition values of *Trachystemon orientalis* extracts (leaf, flower and root) against *Phthophthora infestans* and *Botrytis cinerea*. Bars show standard deviation

With this study, herbicidal activity of *T. orientalis* was examined. The leaves and flower extracts were applied against development of *C. campestris*. During the experiment, the control plants grew vigorously and developed normally. The 5 % of leaves and flower extracts of *T. orientalis* was applied by spray on *C. campestris* and were obtained significantly reduced the fresh (control) and dry weight of *C. campestris* (Figure 3). In addition, after application of extract, *C. campestris* was observed brownish colouring. The flower extracts were found more effective than leave extracts. This result is similar with antifungal experiment results. Özkurt et al., (2007) reported that *T. orientalis* plant

water extracts inhibited seed germination and seedling development of *Sinapis arvensis* L., *Agrostemma githago* L., *Triticum vulgare* L., *Lepidium sativum* L., and *Lactuca sativa* L. In another study, Hassannejad and Ghafarbi, (2013) reported that the aqueous extracts of medicinal plants (*Lavandula vera* DC., *Rosmarinus officinalis* L., *Salvia officinalis* L., *Thymus vulgaris* L., and *Melisa officinalis* L.) had inhibited effect the germination percentage of *C. campestris* and reduced seedling length of *C. campestris*. These results have shown that *T. orientalis* has herbicidal activity on weeds. Thus, the use of extracts could be potentially an effective way of controlling *C. campestris*.



**Figure 3.** Herbicidal effect of *Trachystemon orientalis* flower and leaf extracts against *Cuscuta campestris* on the tobacco and sugar beet plants

According to the results of this study, the flower extracts of *T. orientalis* was showed the greatest effect, this was followed by leaf and root extracts respectively. This difference came from secondary metabolites, which were possession of different parts of plant contain different level. Similar result has been reported by many researchers (Okigbo and Ogbonnaya, 2006; Kanan and Al-Najar, 2008; Yılar and Kadioğlu, 2016). Onaran and Yılar, (2012) reported that the aqueous flower extract of *T. orientalis* showed inhibitory effect against the plant pathogens (*Ascochyta rabiei*, *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*, *Fusarium oxysporum* f.sp. *radicis-lycopersici*, *Verticillium dahliae* and *Rhizoctonia solani*). The flower extract completely inhibited mycelial growth of *A. rabiei*, *V. dahliae* and *R. solani* in all applied doses.

## CONCLUSION

Consequently, *Trachystemon orientalis* aquatic extract has demonstrated antifungal activity on *Sclerotinia sclerotiorum*, *Alternaria solani*, *Botrytis*

In this study, the extracts of *T. orientalis* were observed the different antifungal activity rates against plant pathogens. The most tolerant plant disease was found *B. cinerea*, in contrast *S. sclerotiorum* was observed more susceptible against plant extracts. This difference arises from the structural diversities of pathogens and effect of the chemical substance mechanisms in plant extracts (Türksoy and Onogur, 1998; Kordali et al., 2009). The previous studies showed that *T. orientalis* plant extracts have antiviral, antioxidant, allelopathic, and antimicrobial activities (Karagöz et al., 2002; Uzun et al., 2004; Özkurt et al., 2007; Özen, 2010). As result of this study, *T. orientalis* has showed herbicidal and antifungal activities, these results are consistent with previous studies.

*cinerea* and *Phytophthora infestans* plant pathogens, and has showed herbicidal activity on *C. campestris*. From these results, *T. orientalis* has determined that could be an alternative to synthetic pesticides against important plant diseases and weed problems.

## REFERENCES

- Akçin ÖE, Kandemir N, Akçin Y, 2004. A Morphological and anatomical study on a medicinal and edible plant *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don (Boraginaceae) in the black sea region. Turkish Journal of Botany, 28:435-442.
- Ayvaz MC, 2015. Antioxidant activity of *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don (Borage) grown and eaten as food in Ordu, Turkey. Herba Polonica Journal, 61(4): 40-51.
- Çakmacı R, Dönmez F, Aydın A, Şahin F, 2006. Growth promotion of plants by plant growth-promoting rhizobacteria under greenhouse and two different field soil conditions. Soil Biology and Biochemistry, 38(6):1482-1487.
- Dawson JH, Musselman LJ, Wolswinkel P, Dörr I, 1994. Biology and control of *Cuscuta*. Review of Weed Science, 6: 265-317.
- Dellavalle PD, Cabrera A, Alem D, Larrañaga P, Ferreira F, Rizza MD, 2011. Antifungal activity of medicinal plant extracts against phytopathogenic fungus *Alternaria* spp. Chilean Journal of Agricultural Research, 71(2): 231-239.
- Grabke A, Fernández-Ortuño D, Amiri A, Li X, Peres NA, Smith P, Schnabel G, 2014. Characterization of iprodione resistance in *Botrytis cinerea* from strawberry and blackberry. Phytopathology, 104:396-402.
- Hassannejad S, Ghafarbi SP, 2013. Allelopathic effects of some Lamiaceae on seed germination and seedling growth of dodder (*Cuscuta campestris* Yunck.). International Journal of Biosciences, 3(3): 9-14.
- Isik D, Mennan H, Cam M, Tursun N, Arslan M, 2016. Allelopathic potential of some essential oil bearing plant extracts on common Lambsquarters (*Chenopodium album* L.). Revista De Chimie. (Bucharest), 67(3):455-459.
- Kanan GJ, Al-Najar RA, 2008. In vitro antifungal activities of various plant crude extracts and fractions against Citrus post-harvest disease agent *Penicillium digitatum*. Jordan Journal of Biological Sciences, 1(3):89-99.
- Karagöz A, Cevahir G, Özcan T, Sadıkoğlu N, Yentur S, Kuru A, 2002. The evaluation of antiviral activity potentials of the prepared aqueous extract of some higher plants. XIV. Herbal medicine raw materials meeting, 29-31 May, Eskişehir, Turkey.
- Khaliq A, Matloob A, Khan MB, Tanveer A, 2013. Differential suppression of rice weeds by allelopathic plant aqueous extracts. Planta Daninha, Viçosa-MG, 31(1): 21-28.
- Kordali S, Cakir A, Akcin TA, Mete E, Akcin A, Aydın T, Kilic H, 2009. Antifungal and herbicidal properties of essential oils and n-hexane extracts of *Achillea gypsicola* Hub-Mor. and *Achillea biebersteinii* Afan. (Asteraceae). Industrial Crops and Products, 29:562-570.
- Okigbo RN, Ogbonnaya UO, 2006. Antifungal effects of two tropical plant leaf extracts (*Ocimum gratissimum* and *Aframomum melegueta*) on postharvest yam (*Dioscorea* spp.) rot. African Journal of Biotechnology, 5(9): 727-731.
- Onaran A, Yılar M, Belguzar S, Bayan Y, Aksit H, 2014. Antifungal and bioherbicidal properties of essential oils of *Thymus fallax* Fish & Mey., *Origanum vulgare* L. and *Mentha dumetorum* Schult. Asian Journal of Chemistry, 26(16): 5159-5164.
- Onaran A, Yılar M, 2012. Antifungal activity of *Trachystemon orientalis* L. aqueous extracts against plant pathogens. Journal of Food Agriculture & Environment, 10(3): 287-291.
- Onaran A, 2016. In vitro antifungal activities of some plant extracts against plant pathogenic fungi in Turkey. Egyptian Journal of Biological Pest Control, 26(1): 111-114.
- Özen T, 2010. Antioxidant activity of wild edible plants in the Black Sea Region of Turkey. Grasas Y. Aceites, 61(1): 86-94.
- Özkurt M, Yılar M, Önen H, 2007. *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don. (Kaldırık)'nin allelopatik potansiyelinin belirlenmesi. Türkiye II. Bitki Koruma Kongresi 27-29 Ağustos, Isparta.
- Pandey DK, Tripathi NN, Tripathi, RD, Dixit SN, 1982. Fungitoxic and phytotoxic properties of essential oil of *Hyptis suaveolens* (L.) Poir. Journal of Plant Diseases and Protection, 89: 344-349.
- Soylu EM, Soylu S, Kurt S, 2006. Antimicrobial activities of the essential oils of various plants against tomato late blight disease agent *Phytophthora infestans*. Mycopathologia, 161(2): 119-128.
- Türküsoy H, Onogur E, 1998. Studies on antifungal effects of some plant extracts in vitro. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 22: 267- 271.
- Uzun E, Sariyar G, Adsersen A, Karakoç B, Otuk G, Oktayoğlu, E, Pirildar S, 2004. Traditional medicine in Sakarya province (Turkey) and antimicrobial activities of selected species. Journal of Ethnopharmacology, 95(2-3):287-96.
- Yanar Y, Onaran A, 2011. Mycelial compatibility groups and pathogenicity of *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) De Bary causal agent of white mold disease of greenhouse grown cucumber in Antalya-Turkey. African Journal of Biotechnology, 10(19):3739-3746.
- Yazıcı S, Yanar Y, Karaman I, 2011. Evaluation of bacteria for biological control of early blight disease of tomato. African Journal of Biotechnology, 10(9):1573-1577.
- Yuncker TG, 1932. The genus *Cuscuta*. Memoirs of the Torrey Botanical Club, 18:113-331.
- Yılar M, Kadioğlu I, 2016. Antifungal Activities of some *Salvia* Species Extracts on *Fusarium oxysporum* f. *spradicis-lycopersici* (Forl) Mycelium Growth In-vitro. Egyptian Journal of Biological Pest Control, 26(1): 115-118.



## Toxicities of Some Plant Extracts to Adults of European Sunn Pest, *Eurygaster maura* L. (Hemiptera: Scutelleridae)\*

Fatma Nur ELMA<sup>1</sup>, Özdemir ALAOĞLU<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this research, toxicities of methanol extracts from the eight plants; *Cuminum cyminum* L., *Foeniculum vulgare* Miller, *Pimpinella anisum* L. (Umbelliferae), *Lavandula angustifolia* Miller, *Thymus vulgaris* L. (Lamiaceae), *Achillea millefolium* L., *Artemisia absinthium* L. (Asteraceae) and *Hypericum perforatum* L. (Hypericaceae), were evaluated under laboratory conditions using two test methods (topical application and spraying) on adult stage of the European Sunn pest, *Eurygaster maura* L. (Hemiptera: Scutelleridae), one of the most important cereal pests. The experiments were conducted in conditions at 26±1°C, 60±10% RH and 16/8 hours light/dark. Percent mortalities were recorded 24, 48 and 96 h after treatment. The results from the both assays showed that all of the plant extracts tested had a toxic effect in varying degrees. After 96 h, *F. vulgare* extract was the most toxic extract in both tests. After 48 h, the ranking of extracts with regard to toxic effects (LC<sub>50</sub> values) obtained from the both assays was as follows; *F. vulgare* > *L. angustifolia* > *C. cyminum* > *A. millefolium* > *P. anisum* > *A. absinthium* > *T. vulgaris* > *H. perforatum* at the topical, and *F. vulgare* > *C. cyminum* > *T. vulgaris* > *H. perforatum* > *L. angustifolia* > *A. absinthium* > *P. anisum* > *A. millefolium* at the spraying assays. Over all the results suggest that the plant extracts tested, especially *F. vulgare* extract, have a potential in the control adults of *E. maura*.

**Keywords:** *Eurygaster maura*, plant extract, sunn pest, toxic effect

## Bitki Ekstraktlarının Avrupa Sünesi, *Eurygaster maura* L. (Hemiptera: Scutelleridae)'nın Erginine Toksisitelerinin Belirlenmesi

**ÖZET:** Bu çalışmada, 8 bitki [*Cuminum cyminum* L., *Foeniculum vulgare* Miller, *Pimpinella anisum* L. (Umbelliferae), *Lavandula angustifolia* Miller, *Thymus vulgaris* L. (Lamiaceae), *Achillea millefolium* L., *Artemisia absinthium* L. (Asteraceae) ve *Hypericum perforatum* L. (Hypericaceae)]'den elde edilen metanol ekstraktlarının toksik etkileri laboratuvar koşullarında iki test yöntemi (topikal aplikasyon ve püskürtme) kullanılarak en önemli tahıl zararlılarından biri olan Avrupa sünesi *Eurygaster maura* L. (Hemiptera: Scutelleridae)'nın ergin dönemine karşı araştırılmıştır. Denemeler, 28±1°C sıcaklık %60±5 orantılı nem ve 16/8 aydınlık/ karanlık şartlarında iklim odasında yürütülmüştür. Uygulamadan 24, 48 ve 96 saat sonra ölüm oranları kaydedilmiştir. Her iki testten elde edilen sonuçlar test edilen tüm bitki ekstraktlarının değişen düzeylerde toksik bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Uygulamadan 96 saat sonra, *F. vulgare* ekstraktı her iki testte de en toksik ekstrakt olmuştur. Uygulamadan 48 saat sonra LC<sub>50</sub> değerleri göz önüne alınarak toksik etki durumuna göre bitki ekstraktlarının sıralanması topikal uygulamada, *F. vulgare* > *L. angustifolia* > *C. cyminum* > *A. millefolium* > *P. anisum* > *A. absinthium* > *T. vulgaris* > *H. perforatum* şeklinde iken, püskürtme uygulamasında *F. vulgare* > *C. cyminum* > *T. vulgaris* > *H. perforatum* > *L. angustifolia* > *A. absinthium* > *P. anisum* > *A. millefolium* şeklinde olmuştur. Tüm bu sonuçlar, test edilen bitki ekstraktlarının, özellikle *F. vulgare* ekstraktının, *E. maura*'nın mücadelesinde kullanılabilecek potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Avrupa sünesi, bitki ekstraktı, *Eurygaster maura*, toksik etki

<sup>1</sup> Fatma Nur ELMA (0000-0003-0985-0338), Özdemir ALAOĞLU (0000-0003-3657-5204), Selçuk Üniversitesi, Bitki Koruma, Bitki Koruma, Konya, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fatma Nur ELMA, fdundar@selcuk.edu.tr

\* This study is a part of the first author's Ph.D. thesis

## INTRODUCTION

Wheat, one of cool climate cereals, is an important cultivated plant that contributes to the national economy as well as being an indispensable nutrient in our daily nutrition. Cereals constitute a major part of the present cultivated areas in our country. In Turkey, according to the data for 2016, wheat constitutes 20 600 000 tonnes of 35 281 164 tonnes of cereals produced (TUIK, 2017).

Sunn pest (Hemiptera: Scutelleridae) is among the most important pests in our country that affect the cereal production negatively in terms of yield and quality. Among the species belonging to *Eurygaster* species, *E. integriceps* (Put), *E. maura* (L) and *E. austriaca* (Schrk) are the species that cause a major damage economically (Critchley, 1998; Koçak ve ark., 2007; Özkan ve Babaroğlu, 2015). Among them, *E. maura* is reported to be the sunn pest species that pervades Central Anatolia (Koçak and Babaroğlu, 2005). Up to the present, sunn pest management in our country has been carried out by a chemical control considering the activity of egg parasitoids. Chemical control poses some risks in terms of environment and human health with the development of pesticide resistance in pests and pesticide residues in the crop produced. For the purpose of its becoming an alternative to chemical pesticides, the use of extracts obtained from various plants in the pest management has gained quite an importance in recent years. While botanical pesticides obtained from plants do not harm nature because they are present in nature, they also do not cause environmental pollution by decomposing in a short time and do not form residues in the product (EPA, 2016). In this regard, it has been put forward by many researchers that plants both around the world and in our country and the compounds obtained from them are important potential resources in developing insecticides (Kumral et al., 2010; Soummane et al., 2011; Bashır et al., 2013; Sagheer et al., 2014; Güdek ve Çetin, 2016). However, the literature on the effects of plant extracts on sunn pest is very limited (Zibae and Bandani, 2009; 2010; Elma, 2014; Elma ve Alaoğlu, 2014). In the light of

all this information, when the flora diversity of Turkey is also taken into consideration, the need to benefit from these treasures in the most efficient way emerges. Our country has an important resource in terms of botanical richness with nearly 3000 endemic plant species (Avcı, 2005). In this regard, the studies carried out with plant extracts should be sustained and the usability of promising ones in pest control should be investigated. In this study, it was aimed to contribute to the studies on developing environmentally friendly plant-derived insecticides bearing a low risk in terms of human and environmental health which can be used in the sunn pest control. In this study, the toxicities of the methanol extracts of 8 different plants to the adult stage of European sunn pest were evaluated.

## MATERIALS AND METHODS

### Insect Material

The adult sunn pests used in the study were collected from the bottom of the plants and among the leaf waste of oaks in Karaman-Karadağ winter area which is the most intensive winter area in Konya at the end of April and May. The adult sunn pests collected were brought to the laboratory in plastic storage containers on a daily basis and their adaptation was enabled by making them wait at room temperature for 24 h and later by sorting out the dead sunn pests among the overwintered adults the living ones were taken into cylindrical plastic containers with the diameters of 20 and 30 cm in height on the sides of which holes were made for ventilation to feed them in the climate chambers. Approximately 100 sunn pests and enough amount of fresh wheat stem for their feeding were placed in the cultivating containers and by covering them with a cheese cloth, they were used in the experiments by placing them in a climate chamber with the temperature of  $26\pm 1^\circ\text{C}$ ,  $60\pm 10\%$  humidity and 16 h of the light exposure period. Their nutrition was changed once in 2-3 days.

### Plant Material and Extraction

The plant materials used in the present study and specific information on them are presented in Table 1.

**Table 1.** Specific information on the plants used in the study

Family	Scientific name	Plant part used for extraction
Umbelliferae	<i>Cuminum cyminum</i> L.	Seed
Umbelliferae	<i>Pimpinella anisum</i> L.	Fruit
Umbelliferae	<i>Foeniculum vulgare</i> Miller	Seed
Asteraceae	<i>Artemisia absinthium</i> L.	Leaf
Asteraceae	<i>Achillea millefolium</i> L.	Flower
Lamiaceae	<i>Thymus vulgaris</i> L.	Flower
Lamiaceae	<i>Lavandula angustifolia</i> Miller	Flower
Hypericaceae	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Stem and leaf

For the preparation of the methanol extracts of the plants used in the study, 50 g of each dried plant material crumbled by grinding were weighed and transferred into glass jars and 500 ml of methanol was added to them. The mouth of the jar was covered with aluminium foil and the mixture was waited for 7 days at room temperature by shaking occasionally. At the end of this period, the mixture was filtered through Whatman (no 1) filter paper. By evaporating the methanol of the suspensions in the liquid form obtained with the help of a rotary evaporator, the pure extracts of the plants were obtained. Later, 40% (w/w) stock solutions were prepared from the extracts and by diluting them with 10% acetone (v/v), five concentrations to be used in the study as 5%, 10%, 20%, 30% and 40% (w/w) were made ready. The distilled water containing 10% acetone was used as a control.

### Toxicity Studies

In determining the toxicities of plant extracts, 2 different methods, topical application and spraying, were used to the sunn pest adults. In the topical application test, 5 different concentrations prepared from each plant extract were applied to the sternum of the 3<sup>rd</sup> thorax segment of sunn pest adults with the help of a microsyringe as 2  $\mu$ l for each concentration (Zibae and Bandani, 2009).

It was ensured that the insects remained still during the application by keeping the sunn pest adults at 4°C for 5 min before the extract application. After the topical application, 20 adult individuals along with fresh-leaved wheat stem were placed in the plastic containers (18 x 25 cm) over the cover part of which a transparent cheese cloth was mounted. The experiments were carried out in the climate chamber with the temperature of 26±1°C and 60±10% rate. At the end of 24, 48 and 96 h, the number of the dead and alive adults was recorded. To be able to distinguish the insects pretending to be dead, whether they were alive or not was observed by stimulating the suspected insects with a brush. The accuracy of the counting was made certain by making the dead adult individuals that were taken into a separate container from the trial containers wait for another day. In the spraying assay, 5 concentrations were prepared and sprayed over the 20 adults of the pest in each Petri dish with a spray pressure of 0.8 bar in a way that it would be 2 ml for each concentration with the help of a spray tower (Burkard Manufacturing Co. Ltd. Uxbridge, U.K.). Later, treated adults were transferred to the plastic storage container including fresh wheat, and then the container was placed in the climate chamber. In the counts made after 24, 48 and 96 h, the dead and alive insects were recorded separately. The experiments were replicated for three times.

### Data Analysis

The data obtained from the both assays with sunn pest adults were subjected to the probit analysis by using Polo-

PC packaged software (Le Ora Software, 1994) and the LC<sub>50</sub> and LC<sub>90</sub> values (w/w) and the confidence intervals were determined.

## RESULTS AND DISCUSSION

Mortalities of sunn pest adults exposed to the plant extracts in the topical application are presented in Table 2. The rate of mortality increased in parallel with the increasing application time and the increase in the concentration applied. Twenty-four hours after application, *L. angustifolia* extract demonstrated the lowest LC<sub>50</sub> value with 4.39%. *F. vulgare* extract occupied the second place and its LC<sub>50</sub> value was 8.18%. At the end of 48 h, the lowest LC<sub>50</sub> value was calculated to be 1.17% in *L. angustifolia* extract in topical assays and *C. cyminum* extract followed it (7.82%). *F. vulgare* extract demonstrated high toxicity but its LC<sub>50</sub> value could not be calculated. In the study conducted by Ikeura et al. (2012), they reported that the toxicity of the ethanol extract of lavender (*Lavandula intermedia* L.) plant in the assays with *Myzus persicae* Sulzer was weak yet its repellent effect was stronger. Their results were different from ours. This could be attributed to different insect species (afid versus sunn pest), as well as different plant species, solvent, concentration and time were used in both studies. Since the contents of the extracts obtained with different solvents are also different, their effects may be different from each other even for the same pest. The LC values were not calculated for *F. vulgare* extract at the two highest concentrations because of being 100% mortality in topical application after 96 h. The same was also valid for *L. angustifolia* extract (Table 2). Taking into toxicities of *F. vulgare* and *L. angustifolia* extracts, we can say that these two plant extracts occupy the first and the second places. Top (2005) reported that *F. vulgare* extract caused 100% mortality in *Anopheles superpictus* (Diptera: Culicidae) larvae 2 days after application, and the same extract caused 59.00 and 63.35% mortalities in *Culex pipiens* (Diptera: Culicidae) and *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae) larvae, respectively, after 3 days. Al Qahtani et al. (2012) reported that the dry powder extract of *F. vulgare* had toxic effect against the adults of *Oryzaephilus surinamensis* (L.) (Coleoptera: Silvanidae) and found its LC<sub>50</sub> value to be 0.7 mg g<sup>-1</sup>. Although *F. vulgare* extract contains various compounds, particularly in the phytochemical analysis of the methanol extract of *F. vulgare* seed, terpenoids, phenolic compounds, flavonoids, saponins, tannins, and amino acids were determined to be the main and effective compounds (Manonmani, 2011). There are various studies on the effects of some of these compounds against various pests (Kim and Ahn, 2001; Kim et al., 2002; Lee, 2004; Conti et al., 2010).

**Table 2.** LC<sub>50</sub> and LC<sub>90</sub> values of the test plant extracts against the adults of *E. maura* after the topical application

	Exposed time (hour)		
	24	48	96
<i>Pimpinella anisum</i>			
LC <sub>50</sub> (%)	*	16.46	2.12
Lower-upper confidence interval <sup>b</sup>		(11.66-23.22)	(0.48-3.95)
LC <sub>90</sub> (%)	*	30.51	21.38
Lower-upper confidence interval		(27.92-37.05)	(15.11-38.54)
Slope±SE	-	1.02±0.22	1.27±0.28
<i>Thymus vulgaris</i>			
LC <sub>50</sub> (%)	42.48	28.19	9.81
Lower-upper confidence interval	(31.14-81.44)	(23.72-35.07)	(5.60-13.75)
LC <sub>90</sub> (%)	73.65	36.21	40.39
Lower-upper confidence interval	(68.59-89.03)	(35.58-50.67)	(26.81-96.28)
Slope±SE	2.11±0.33	2.17±0.29	2.08±0.27
<i>Cuminum cyminum</i>			
LC <sub>50</sub> (%)	42.23	7.82	0.44
Lower-upper confidence interval	(32.93-63.13)	(3.02-11.92)	(0.00-1.84)
LC <sub>90</sub> (%)	76.25	70.98	10.17
Lower-upper confidence interval	(65.02-82.09)	(37.43-99.1)	(3.70-18.49)
Slope±SE	1.83±0.29	1.33±0.24	0.94±0.33
<i>Foeniculum vulgare</i>			
LC <sub>50</sub> (%)	8.18	**	**
Lower-upper confidence interval	(2.10-13.40)		
LC <sub>90</sub> (%)	51.65	**	**
Lower-upper confidence interval	(46.59-59.93)		
Slope±SE	1.03±0.23	-	-
<i>Lavandula angustifolia</i>			
LC <sub>50</sub> (%)	4.39	1.17	**
Lower-upper confidence interval	(0.55-8.01)	(0.01-3.27)	
LC <sub>90</sub> (%)	84.23	39.15	**
Lower-upper confidence interval	(39.47-97.08)	(22.07-58.98)	
Slope±SE	0.99±0.23	0.84±0.27	
<i>Artemisia absinthium</i>			
LC <sub>50</sub> (%)	61.09	20.73	4.11
Lower-upper confidence interval	(40.44-79.3)	(14.38-32.58)	(0.66-7.05)
LC <sub>90</sub> (%)	89.57	84.88	17.61
Lower-upper confidence interval	(45.09-99.20)	(47.15-98.13)	(11.15-50.23)
Slope±SE	2.60±0.50	2.09±0.28	2.03±0.32
<i>Achillea millefolium</i>			
LC <sub>50</sub> (%)	42.48	13.88	1.27
Lower-upper confidence interval	(31.14-81.44)	(9.33-19.14)	(0.01-3.56)
LC <sub>90</sub> (%)	101.01	61.96	52.12
Lower-upper confidence interval	(86.60-187.89)	(38.25-184.3)	(27.48-67.2)
Slope±SE	2.11±0.33	1.97±0.21	0.79±0.25
<i>Hypericum perforatum</i>			
LC <sub>50</sub> (%)	52.72	29.77	1.78
Lower-upper confidence interval	(32.74-74.6)	(22.21-51.13)	(0.11-3.91)
LC <sub>90</sub> (%)	73.33	81.4	15.11
Lower-upper confidence interval	(54.66-76.99)	(88.85-118.83)	(9.55-30.77)
Slope±SE	1.75±0.31	2.00±0.38	1.38±0.39
n <sup>a</sup>	300	300	300

\*: The assessed LC is very high (The death data obtained are low)

\*\*:100% mortality occurred

<sup>a</sup>:The total number of individuals tested<sup>b</sup>: Lower-upper confidence interval (at 95% significance level)



**Table 3.** LC<sub>50</sub> and LC<sub>90</sub> values of the plant extracts against the adults of *E. maura* in the spraying assays

	Exposed time (h)		
	24	48	96
	<i>Pimpinella anisum</i>		
LC <sub>50</sub> (%)	*	*	22.98
Lower-upper confidence interval <sup>b</sup>			(17.62-31.52)
LC <sub>90</sub> (%)	*	*	46.50
Lower-upper confidence interval			(43.25-50.53)
Slope±SE	-	-	1.75±0.27
	<i>Thymus vulgaris</i>		
LC <sub>50</sub> (%)	51.55	32.82	11.11
Lower-upper confidence interval	(35.31-78.5)	(22.85-68.66)	(5.40-16.78)
LC <sub>90</sub> (%)	107.23	86.70	65.37
Lower-upper confidence interval	(81.67-168.94)	(75.78-109.89)	(35.90-83.89)
Slope±SE	2.28±0.40	1.63±0.27	1.66±0.24
	<i>Cuminum cyminum</i>		
LC <sub>50</sub> (%)	61.10	30.15	9.48
Lower-upper confidence interval	(37.14-97.3)	(20.05-72.97)	(3.80-14.75)
LC <sub>90</sub> (%)	111.01	78.01	35.06
Lower-upper confidence interval	(98.25-159.01)	(73.68-89.02)	(21.31-78.02)
Slope±SE	1.97±0.35	1.59±0.25	2.25±0.27
	<i>Foeniculum vulgare</i>		
LC <sub>50</sub> (%)	35.10	20.14	9.91
Lower-upper confidence interval	(27.52-51.11)	(14.45-30.37)	(6.97-12.67)
LC <sub>90</sub> (%)	56.22	34.28	66.77
Lower-upper confidence interval	(52.67-72.23)	(31.38-49.35)	(44.48-89.40)
Slope±SE	1.64±0.26	1.20±0.23	1.54±0.25
	<i>Lavandula angustifolia</i>		
LC <sub>50</sub> (%)	*	78.13	23.31
Lower-upper confidence interval		(41.06-96.01)	(16.55-36.95)
LC <sub>90</sub> (%)	*	129.02	60.39
Lower-upper confidence interval		(98.90-160.09)	(52.29-77.41)
Slope±SE	-	1.29±0.28	1.28±0.24
	<i>Artemisia absinthium</i>		
LC <sub>50</sub> (%)	*	*	11.35
Lower-upper confidence interval			(3.97-19.01)
LC <sub>90</sub> (%)	*	*	50.47
Lower-upper confidence interval			(45.83-56.93)
Slope±SE	-	-	0.71±0.29
	<i>Achillea millefolium</i>		
LC <sub>50</sub> (%)	*	*	24.81
Lower-upper confidence interval			(18.64-38.10)
LC <sub>90</sub> (%)	*	*	104.05
Lower-upper confidence interval			(79.32-136.29)
Slope±SE	-	-	1.32±0.27
	<i>Hypericum perforatum</i>		
LC <sub>50</sub> (%)	*	68.68	26.38
Lower-upper confidence interval		(37.12-88.17)	(18.40-51.32)
LC <sub>90</sub> (%)	*	98.91	53.58
Lower-upper confidence interval		(90.01-118.67)	(51.09-86.57)
Slope±SE	-	0.79±0.24	1.04±0.26
n <sup>a</sup>	300	300	300

\*: The assessed LC is very high (The death data obtained are low)

<sup>a</sup>: The total number of individuals tested

<sup>b</sup>: Lower-upper confidence interval (at 95% significance level)

The LC values of the test plant extracts against the adults of European sunn pest and their confidence intervals obtained from the spraying application are presented in Table 3. It was also observed that the mortality rate increased depending on the increasing application time in the spraying application similarly to the topical application. When the mortalities caused by the plant extracts applied with the spraying method 24 h after application were taken into consideration, *F. vulgare* extract demonstrated the lowest LC<sub>50</sub> value with 35.10% and *T. vulgaris* and *C. cyminum* followed this with 51.55% and 61.10%, respectively.

At the end of 48 h, *F. vulgare* extract again demonstrated the lowest LC<sub>50</sub> value with 20.14% value and this was followed by *C. cyminum* and *T. vulgaris* extracts, respectively (30.15%; 32.82%). At the end of 96 h, differently from other application times, the lowest LC<sub>50</sub> value was observed in *C. cyminum* with 9.48% and *F. vulgare* extract followed this with the value of 9.91%. According to the results of the test carried out by Taş et al. (2015) to determine the contact effect of the methanol extracts of 4 different plant species on the adults of *Callosobruchus maculatus* (F.) (Coleoptera: Bruchidae) by using the topical application method, the highest mortality ratio was 98.21% in the 16% concentration of *C. cyminum* extract at the end of 48 h. Although the insect species tested are different, there

is a similarity between these results and the results obtained in our study.

It was observed that *F. vulgare* extract was quite toxic towards the adults of *E. maura* in general and demonstrated the insecticidal effect in both application methods. This result shows similarity with the results of the researchers who have previously tested *F. vulgare* extract on different pests (Kim et al., 2003a; b; Top, 2005; Han et al., 2006; Conti et al., 2010; Zoubiri and Baaliouamer, 2011).

## CONCLUSION

As a result of this study, it was put forward that *F. vulgare* extract was the most efficient extract in both application methods in European sunn pest adults. By taking these data into consideration, in the following studies it is necessary to determine the active agent(s) in *F. vulgare* plant, which have better insecticidal activity, to determine their mode action in the mortality of pests, to develop the formulation type convenient for use, to try it in the field conditions and to carry out studies similar to this. These results will contribute to the development of biopesticides with low or no toxicity to the environment and humans, which can be used instead of synthetic chemicals.

## REFERENCES

- Al Qahtani AM, Al-Dhafar ZM, Rady MH, 2012. Insecticidal and biochemical effect of some dried plants against *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera-Silvanidae). The Journal of Basic and Applied Zoology, 65: 88-93.
- Avcı M, 2005. Çeşitlilik ve endemizm açısından Türkiye'nin bitki örtüsü. İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Coğrafya Dergisi, 13: 27-55.
- Bashır MH, Gogi MD, Ashfaq M ,Afzal M, Khan MA, Ihsan M, 2013. The efficacy of crude aqueous extracts of some plants as grain protectants against the stored grain mite, *Rhizoglyphus tritici*. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 37: 585-594.
- Conti B, Canale A, Bertoli A, Gozzini F, Pistelli L, 2010. Essential oil composition and larvicidal activity of six Mediterranean aromatic plants against the mosquito *Aedes albopictus* (Diptera: Culicidae). Parasitology Research, 107:1455-1461.
- Critchley BR, 1998. Literature review of sunn pest *Eurygaster integriceps* Put. (Hemiptera, Scutelleridae). Crop Protection, 17 (4): 271-287.
- Elma FN, 2014. Screening of some medicinal and aromatic plant extracts for their insecticidal efficacies. II. International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST), May 14-17 2014, Antalya.
- Elma FN ve Alaoğlu Ö, 2014. Bazı bitki ekstraktlarının Avrupa Sünesi [*Eurygaster maura* L. (Heteroptera: Scutellaridae)]'nin farklı dönem nimflerine toksik etkileri. Türkiye Entomoloji Dergisi, 38 (2): 181-188.
- EPA, 2016. <http://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/biopesticide-active-ingredients>. (Erişim tarihi: 16 Aralık 2016).
- Güdek M, Çetin H, 2016. *Rosmarinus officinalis* L. (Lamiales: Lamiaceae) uçucu yağının *Callosobruchus maculatus* (Fabricius, 1775) (Coleoptera: Chrysomelidae)'un ergin öncesi dönemlerine karşı fumigant toksisitesi. Türkiye Entomoloji Dergisi, 40 (4): 455-466.
- Han MK, Kim S, Ahn YJ, 2006. Insecticidal and antifeedant activities of medicinal plant extracts against *Attagenus unicolor japonicus* (Coleoptera: Dermestidae). Journal of Stored Products Research, 42: 15-22.

- Ikeura H, Kobayashi F, Hayata Y, 2012. Repellent effect of herb extracts on population of wingless Green peach aphid, *Myzus persicae* Sulzer (Hemiptera: Aphididae). *Journal of Agricultural Science*, 4 (5): 139-144.
- Kim DH, Ahn YJ, 2001. Contact and fumigant activities of constituents of *Foeniculum vulgare* fruit against three coleopteran stored-product insects. *Pest Management Science*, 57 (3): 301-306.
- Kim DH, Kim SI, Chang KS, Ahn YJ, 2002. Repellent activity of constituents identified in *Foeniculum vulgare* fruit against *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (24): 6993-6996.
- Kim SI, Park C, Ohh MH, Cho HC, Ahn YJ, 2003a. Contact and fumigant activities of aromatic plant extracts and essential oils against *Lasioderma serricornis* (Coleoptera: Anobiidae). *Journal of Stored Products Research*, 39: 11-19.
- Kim SI, Roh JY, Kim DH, Lee HS, Ahn YJ, 2003b. Insecticidal activities of aromatic plant extracts and essential oils against *Sitophilus oryzae* and *Callosobruchus chinensis*. *Journal of Stored Products Research*, 39: 293-303.
- Koçak E, Babaroğlu N, 2005. Orta Anadolu Bölgesi kışlaklarındaki *Eurygaster* (Heteroptera: Scutelleridae) türleri [*Eurygaster* (Heteroptera: Scutelleridae) species in the winter quarters of the Central Anatolia Region]. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 29 (4): 301-307.
- Koçak E, Çetin G, Hantaş C, 2007. Güney Marmara İleri Hububat Alanlarındaki Süne (*Eurygaster* spp., Heteroptera: Scutelleridae) Türleri ve Mücadele Durumu. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(1):43-50.
- Kumral NA, Çobanoğlu S, Yalçın C, 2010. Acaricidal, repellent and oviposition deterrent activities of *Datura stramonium* L. against adult *Tetranychus urticae* (Koch). *Journal Pest Science*, 83:173-180.
- Lee HS, 2004. Acaricidal activity of constituents identified in *Foeniculum vulgare* fruit oil against *Dermatophagoides* spp. (Acari: Pyroglyphidae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (10): 2887-2889.
- Le Ora Software, 1994. Polo-PC a user's guide to probit or logit analysis, 1119 Shattuck Avenue, Berkeley, CA, 94707.
- Manonmani R, 2011. Antibacterial Evaluation and Phytochemical Analysis of the seed extract of *Foeniculum vulgare* Mill. *Journal of Pharmacy Research*, 4(11):4035-4037.
- Özkan M, Babaroğlu NE, 2015. Süne. Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara. 208 s.
- Sagheer M, Hasan M, Najam-ul-Hassan, Farhan M, Ahmad Khan FZ, Rahman A, 2014. Repellent effects of selected medicinal plant extracts against Rust-Red Flour Beetle, *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera:Tenebrionidae). *Journal of Entomology and Zoology Studies*, 2 (3):107-110.
- Soummane H, Larhsini M, Naamani K, Coll J, 2011. Studies of larvicidal and adulticidal activities of some halophyte plant extracts against *Ceratitis capitata* Wiedemann. *Journal of Entomology*, 8 (6): 548-556.
- Taş MN, Uysal M, Çetin H, 2015. Bazı bitki ekstraktlarının *Callosobruchus maculatus* (F.) (Col.:Bruchidae)'e olan kontakt toksisiteleri. *Bitki Koruma Bülteni*, 55 (3): 195-205.
- Top M, 2005. Türkiye'de yetişen bazı bitkilerin biyo-pestisit özellikleri üzerine araştırmalar. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 59s.
- TUIK, 2017. [www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=1001](http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001), istatistiksel tablolar, tahıllar. (Erişim tarihi: 03 Mart 2017).
- Zibae A, Bandani AR, 2009. Effect of five different type pesticides on the sunn pest, *Eurygaster integriceps*. *Munis Entomology & Zoology*, 4 (2):542-550.
- Zibae A, Bandani AR, 2010. A study on the toxicity of a medicinal plant, *Artemisia annua* L. (Asteracea) extracts to the sunn pest, *Eurygaster integriceps* Puton (Hemiptera: Scutellaridae). *Journal of the Plant Protection Research*, 50(1): 79-85.
- Zoubiri S, Baaliouamer A, 2011. Potentiality of plants as source of insecticide principle. *Journal of Saudi Chemical Society*, 1-4.



## Dicle Nehri'nden Toplanan *Unio mancus* ve *Anodonta anatina* Türlerinde Ağır Metal Birikiminin Araştırılması

Çiğdem KAYMAK ABAY<sup>1</sup>

### ÖZET

Bu çalışmada, Dicle Nehri'nden 2013-2014 yılları arasında toplanan *Unio mancus* ve *Anodonta anatina* türlerinin iç organ kitlesinde Cu, Ni, Co, Zn, Cd ve Pb'nun birikim düzeyinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla belirlenen üç istasyondan alınan 90 adet midye örneğinde ağır metal analizi ICP-OES ile yapılmıştır. *Unio mancus* türünde ölçülen ağır metal konsantrasyonları Zn (94.2 ppm) > Cu (31.66 ppm) > Ni (14.10 ppm) > Pb (5.72 ppm) > Co (2.51 ppm) olmak üzere en yüksek değerlerin (Zn hariç) I. istasyonda olduğu görülmüştür. Zn metalinin en yüksek değeri ise II. istasyonda 107.86 ppm olarak ölçülmüştür. *Anodonta anatina* türünde I. ve II. istasyonda konsantrasyonlar Zn > Cu > Ni > Pb > Co, III. istasyonda ise Zn > Ni > Cu > Pb > Co olarak ölçülmüştür. Cu (23.75 ppm), Ni (16.06 ppm), Co (3.05 ppm), Pb (3.84 ppm) metallerinin en yüksek değerleri I. istasyonda, Zn (117.68 ppm) metalinin ise en yüksek değeri III. istasyonda ölçülmüştür. İstatistik hesabı ANOVA-Tukey testi ile yapılmış ve ağır metal konsantrasyonları *Unio mancus* türünde Cu (F=74.238; P=0.000), Ni (F=39.584; P=0.000), Co (F=13.738; P=0.000); *Anodonta anatina* türünde ise Cu (F=35.369; P=0.000), Ni (F=20.107; P=0.000), Co (F=6.777; P=0.004), Zn (F=16.298; P=0.000) ve Pb (F=16.347; P=0.000) şeklinde anlamlı bulunmuştur (p<0.05). Çalışmamızda elde edilen ağır metal düzeyleri ülkemizde çift kabuklu yumuşakçalarda Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'ne (2011) göre kabul edilir değerlerin üzerinde, EPA ve FAO'ya göre belirlenen sınır değerlerin ise altında olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Ağır metal, *Anodonta anatina*, Dicle Nehri, *Unio mancus*

## Investigation of Heavy Metal Accumulation in *Unio mancus* and *Anodonta anatina* Species Obtained from the Tigris River

### ABSTRACT

In this study, it was aimed that to determine the accumulation levels of Cu, Ni, Co, Zn, Cd and Pb in the *Unio mancus* and *Anodonta anatina* species visceral mass which collected from Tigris River between 2013-2014. For this reason, heavy metal analysis of 90 mussels samples which taken from three stations were carry out by ICP-OES. Heavy metal concentrations were measured in the *Unio mancus* species Zn (94.2 ppm) > Cu (31.66 ppm) > Ni (14.10 ppm) > Pb (5.72 ppm) > Co (2.51 ppm) maximum value (except Zn) was found in the first station. The highest value of Zn was measured in II. station as 107.86 ppm. In *Anodonta anatina* species the concentration of Zn > Cu > Ni > Pb > Co at I. and II. station; and Zn > Ni > Cu > Pb > Co at III. station were measured. The highest values of Cu (23.75 ppm), Ni (16.06 ppm), Co (3.05 ppm) and Pb (3.84 ppm) were measured in the I. station ; the highest values of Zn (117.68 ppm) was measured in the III. station. Statistical calculations made with ANOVA-Tukey test and heavy metal concentrations were found significant of Cu (F=74.238; P=0.000), Ni (F=39.584; P=0.000), Co (F=13.738; P=0.000) in *Unio mancus* species; in *Anodonta anatina* species, Cu (F=35.369; P=0.000), Ni (F=20.107; P=0.000), Co (F=6.777; P=0.004), Zn (F=16.298; P=0.000) and Pb (F=16.347; P=0.000) (p <0.05). The heavy metal levels obtained from the present study, are higher than the accepted values according to Turkish Food Codex Contaminants Regulation (2011) and below the limit values determined according to EPA and FAO in bivalve.

**Keywords:** Heavy metal, *Anodonta anatina*, Tigris River, *Unio mancus*

<sup>1</sup> Çiğdem KAYMAK ABAY (0000-0002-4827-8488), Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji, Diyarbakır, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Çiğdem KAYMAK ABAY, kaymakcigdem@gmail.com

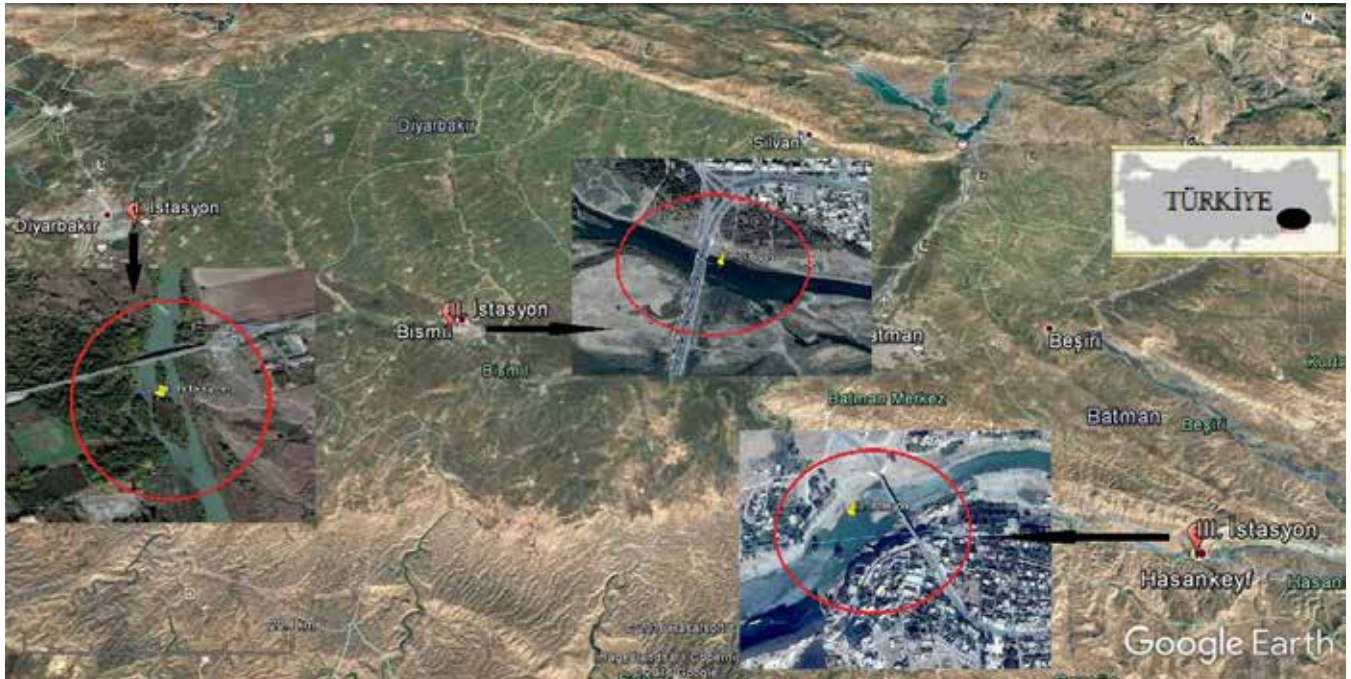
## GİRİŞ

Kentsel yaşamın başlaması ile ortaya çıkan ve endüstrinin gelişmesiyle artmaya başlayan çevre kirliliği etkisini en çok sucul sistemlerde göstermektedir (Sartor et al, 1974; Kaya ve ark., 1998). Ülkemizde giderek artan problemlerin başında da ağır metal iyonlarından kaynaklanan su kirliliği gelmektedir (Karadede and Ünlü, 2000; Çavuşoğlu ve ark., 2007). Sucul ortamların kirlenmesiyle bu ortamda yaşayan canlı organizmalarda ağır metal birikebilmektedir. Bu metallerin canlılar üzerinde meydana getirdiği değişimlere yönelik çalışmalar artış göstermektedir (Sağlamtimur et al., 2003; Farkas et al., 2003; Canlı and Atlı, 2003; Canpolat and Çalta, 2003; Karadede et al., 2004; Guevara et al., 2004; Kalay et al., 2004; Argese et al., 2005; Yılmaz, 2006; Demirak et al., 2006; Kır et al., 2006; Tekin-Özan and Kır, 2006; Velcheva, 2006). Dolayısıyla sucul ortamlarda yaşayan canlılar metal kirliliğini göstermesi açısından indikatör türler olarak değerlendirilmektedir. Bentik organizma olan midyeler sularda bol miktarda bulunmaları, metalleri yüksek yoğunluklarda biriktirip bunları uzun bir süre bünyelerinde tutmalarından dolayı, sularda kirliliği yansıtan biyolojik indikatörlerin

başında gelir (Uzunören, 1987; Uzun, 1993; Şentürk, 1993; Naimo, 1995; Öktener, 2004; Taylan ve Özkoç, 2007; Grabarkiewicz and Davis, 2008; Hongyi et al., 2009; Mendil et al., 2010). Çalışmamızda, doğal ve antropojenik çevresel faktörlerin etkisi altında kalan Dicle Nehri'nin belirlenen üç istasyonundan belli aralıklarla alınan *Unio mancus* (Lamarck, 1819), *Anodonta anatina* (Linnaeus, 1758) türlerinde Cu, Ni, Co, Zn, Cd ve Pb gibi ağır metallerin birikim düzeylerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Lokaliteler arasında elde ettiğimiz değerler istatistiksel olarak karşılaştırılıp hangi bölgenin daha fazla kirlenmeye maruz kaldığı belirlenmeye çalışılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Eylül 2013'te başlamış olan arazi çalışmaları 2014 Eylül ayına kadar düzenli aralıklarla sürdürülmüştür. Çalışma Dicle Nehri üzerinde belirlenen üç istasyon üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu istasyonlar belirlenirken nehrin çevresinde yerleşim yeri ve tarım alanlarının olduğu yerler dikkate alınarak örnekler alınmıştır. Çalışma alanının haritası Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Dicle Nehri üzerinde örnekleme yapılan istasyonlar

İstasyonlardan alınan midye örnekleri tür seviyesinde teşhis ve sayımları yapılarak ayrı ayrı poşetlere konulmuş ve içinde buz kalıplarının bulunduğu dikdörtgen şekilli üstten blok kapaklı 30

L hacimli termoslarla aynı gün içinde laboratuara getirilmiştir. Birçok çalışmada *Unio mancus* (Lamarck, 1819) türü *Unio elongatulus* (Pfeiffer, 1825) olarak, *Anodonta anatina* (Linnaeus, 1758) türü de *Anodonta*

*piscinalis* (Nilsson, 1823) olarak kabul edilmektedir. Bu türlerin bilimsel adı üzerindeki tartışmalar sürmektedir (Lopes-Lima et al., 2016). Çalışmamızda bu türleri *Unio mancus* ve *Anodonta anatina* olarak ele aldık. Öncelikle *Unio mancus* ve *Anodonta anatina* örneklerine ait uzunluk ölçümleri bir kumpas yardımı ile alınmıştır. Total ağırlıkları ise 0.001 g hassasiyetli dijital elektronik terazi ile ölçülmüştür. Her istasyondan yaş ve ağırlıkları birbirine yakın olan 15'er adet midye örneği analize hazırlanmıştır. Midyelerin kabukları bir pens yardımıyla açılarak iç organ kitlesi dikkatli bir biçimde alınarak dissekte edilmiştir. 0.001 g hassasiyetli dijital elektronik terazi ile darası alınmış ısıdan etkilenmeyen polietilenli steril kaplara aktarılan numunelerin yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Baget yardımıyla homojen hale getirilen örnekler etüvde yaklaşık 80-85 °C'de 72 saat bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Sabit kuru ağırlığa getirilen örneklerin kuru ağırlıkları tartılmış, kayıp olmaması için bulunduğu kap içerisinde dövülerek tamamen homojenize edilmiştir. Tekrar sabit kuruluğa gelmesi için etüvde 1 saat bekletilmiş ve analiz işlemine kadar nem kapmalarını önlemek amacıyla vakumlu poşetlerde bekletilmiştir. Analiz işlemine başlamadan önce midye türlerinin asit eşliğinde parçalanmasını sağlamak amacıyla Berghof marka Speedwave MWS-3+ Mikrodalga çözünürleştirme cihazı kullanılmıştır. Numunelerde bulunan metal konsantrasyonlarını ölçmek amacıyla da Perkin Elmer Optima 2100 DV markalı ICP-OES cihazı kullanılmıştır.

Çözünürleştirme işlemi için hassas terazi yardımıyla bütün numunelerden yaklaşık 0.1-0.2 g alınarak mikrodalga çözünürleştirme tüplerine yerleştirilmiştir. Her bir tüpün üzerine 5 ml HNO<sub>3</sub> ve 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiş, buhar ve gaz çıkışının sağlanması amacıyla çeker ocakta bir süre bekletilmiştir. İçinde numunelerin bulunduğu 12 adet tüp mikrodalga fırınına yerleştirilerek çözünürleştirme işlemi başlatılmıştır. Mikrodalga fırınında 40 dk çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra cihazdan çıkarılan tüplerin oda sıcaklığında soğumaları sağlanmıştır. Soğuyan tüplerin kapakları açılmış, tüplerdeki çözelti filtre edilerek falkon tüplerine aktarılmış ve çözelti miktarı ultra saf su ile seyreltilerek 15 mL'ye tamamlanmıştır. Cu, Ni, Co, Cd, Pb ağır metalleri için 0.025, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5 ppm konsantrasyonlarda, Zn metali için 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ppm standartlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Bu standartlar 1 000 ppm'lik stok çözeltilerden seyreltmeler yoluyla hazırlanmıştır. Sonuçlar kuru ağırlık üzerinden mg kg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Midye türlerinde yaptığımız çözünürleştirme ve analiz sonuçlarının doğruluğundan emin olabilmek için standart referans materyal olarak NRC-CNRC DOLT-3 kullanılmış ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. En yüksek uyumluluk % 109 ile Zn'de, en düşük uyumluluk ise % 83 ile Cd metalinde ölçülmüştür.

**Çizelge 1.** NRC-CNRC DOLT-3 standart referans materyal ile ölçülen değerler

Metaller	Referans Değerler (mg kg <sup>-1</sup> )	Ölçülen Değerler (mg kg <sup>-1</sup> )	Uyumluluk (%)
Cu	31.2 ± 1.0	30.53±0.22	97
Ni	2.72 ± 0.35	2.42±0.007	89
Zn	86.6 ± 2.4	94.4±1.05	109
Cd	19.4 ± 0.6	16.25±0.19	83

Çalışılan istasyonlardan alınan *Unio mancus* türünde ölçülen ağır metal konsantrasyonlarının değişimi (ortalama değer, standart sapma, minimum-maksimum değerleri ile istatistiksel farklılıkları) Çizelge 2'de, bölgeler arasındaki ortalama metal konsantrasyonlarının değişim grafikleri ise Şekil 2'de verilmiştir. *Unio mancus* türünde istasyonlar arasında ağır metal birikim oranları değerlendirildiğinde Cu,

Co ve Pb metalleri I> II> III; Ni metali I> III> II; Zn metali ise II> III> I olarak ölçülmüştür. Cu, Ni ve Co metallerinde istasyonlar arasında Cu (F=74.238; P=0.000), Ni (F=39.584; P=0.000), Co (F=13.738; P=0.000) şeklinde anlamlı bir farklılık olduğu (p<0.05); Zn ve Pb metalinde anlamlı bir şekilde farklılık olmadığı görülmüştür (p>0.05).

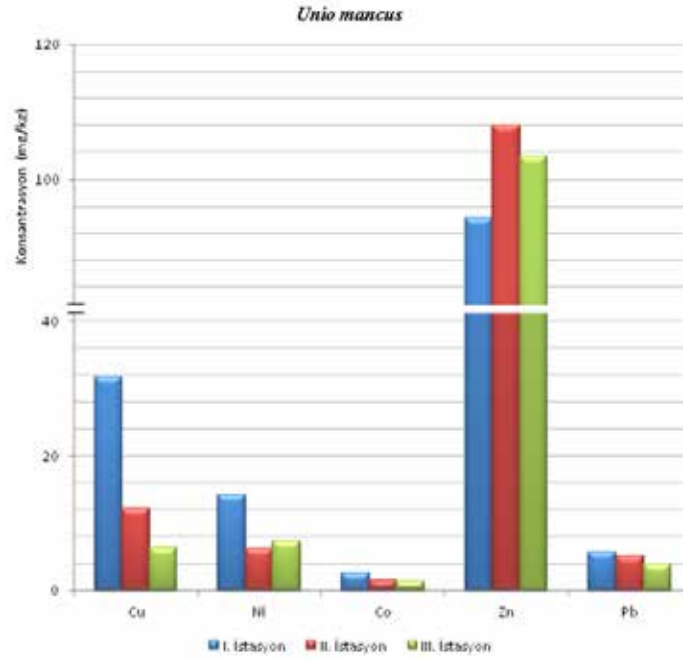
**Çizelge 2.** *Unio mancus* türünde ölçülen ağır metal konsantrasyonlarının istasyonlara göre değişimi (Ortalama değer±Standart sapma, Minimum-Maksimum değerleri ile istatistiksel farklılıkları)

	N	İstasyonlar	Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Pb
<i>Unio mancus</i>	15	I. İstasyon (Diyarbakır)	31.66±9.34 <sup>a</sup> (19.14-49.6)	14.10±3.18 <sup>a</sup> (9.27-19.9)	2.51±0.6 <sup>a</sup> (1.18-3.6)	94.20±18.25 <sup>a</sup> (70.95-136.5)	ALA	5.72±2.32 <sup>a</sup> (4.03-12.7)
	15	II. İstasyon (Bismil)	12.07±3.71 <sup>b</sup> (6.5-17.78)	6.22±2.68 <sup>b</sup> (3.77-14.2)	1.5±0.73 <sup>b</sup> (0.93-3.1)	107.86±39.41 <sup>a</sup> (63.61-202.5)	ALA	5.16±4.31 <sup>a</sup> (2.38-17.5)
	15	III. İstasyon (Hasankeyf)	6.41±2.32 <sup>c</sup> (3.55-10.16)	7.29±1.84 <sup>b</sup> (4.49-10.7)	1.4±0.28 <sup>b</sup> (1.08-1.9)	103.4±38.27 <sup>a</sup> (64.34-182.6)	ALA	3.92±2.39 <sup>a</sup> (1.92-11.5)

N: Çalışılan tür sayısı

*Unio mancus* türünde aynı sütundaki farklı harfler farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir (p<0.05). a, b, c harfleri istasyonlar arasındaki farklılığı gösterir

ALA: Ölçümler ICP-OES'in analiz limitinin altındadır. Cd için bu değer 0.012 mg L<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür



**Şekil 2.** *Unio mancus* türünde ölçülen ağır metal konsantrasyonlarının istasyonlara göre değişim grafiği

Karadede (2002) Dicle Nehri'nde *Unio elongatulus* türü üzerinde yapmış olduğu çalışmada konsantrasyonları Cu: 4.43, Zn: 9.24, Ni: 0.67 µg g<sup>-1</sup> şeklinde bulmuştur. Yarsan ve ark. (2000) Van Gölü'nden toplanan *Unio stevenianus* Krynicky örneklerinde ağır metal düzeylerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada analiz edilen bütün midyelerde Pb: 1.43±0.81 ppm, Cd: 0.09±0.02 ppm, Cu: 5.83±0.73 ppm, Zn: 15.93±3.26 ppm olarak tespit etmişlerdir. Şahin ve ark. (2016) Karakaya Baraj Gölü'nde *Unio elongatulus eucirrus* türünde ağır metal düzeylerinin

belirlenmesi için biri referans olarak seçilen Arguvan, diğeri kirliliğe maruz kalan Battalgazi olmak üzere iki farklı istasyon belirlemiştir. Elde ettikleri verilere göre, midyelerin kas dokusunda ağır metallerin derişim düzeyleri sırasıyla Arguvan bölgesinde Cd (0.146)> Pb (0.089)> Ni (2.67)> Zn (1.13)> Cu (0.22), Battalgazi bölgesinde Cd (0.136)> Pb (0.062)> Co (0.68)> Ni (2.31)> Cu (0.96)> Zn (0.34) ppm olarak tespit etmişlerdir. Yılmaz (2011) Dipsiz Çine Çayı'nda *Unio crassus* türünün kas, manto ve solungaçlarında total metal konsantrasyonunu ppm olarak Zn (24.24)>



Ni (1.32)> Cu (0.72)> Pb (0.29)> Cd (0.23) şeklinde ölçmüşlerdir. Tüm bu çalışmalarda da görüldüğü gibi *Unio* cinsi midyelerde ölçülen ağır metal değerleri çalışmamıza göre daha düşük konsantrasyonlardadır.

*Anodonta anatina* türünde ölçülen ağır metal konsantrasyonlarının değişimi (ortalama değer, standart sapma, minimum-maksimum değerleri ile istatistiksel farklılıkları) Çizelge 3'te, istasyonlar arasındaki ortalama metal konsantrasyonlarının değişim grafikleri ise Şekil 3'te verilmiştir. *Anodonta*

*anatina* türünde istasyonlar arasında ağır metal birikimi değerlendirildiğinde Cu ve Ni konsantrasyonu I> II> III; Co konsantrasyonu I> III> II; Zn konsantrasyonu III> II> I; Pb konsantrasyonu ise II> I> III olarak ölçülmüştür. Cu, Ni, Co, Zn ve Pb konsantrasyonlarında istatistiksel olarak önemli bir farka sahip olduğu görülmüştür ( $p<0.05$ ). Cu ( $F=35.369$ ;  $P=0.000$ ), Ni ( $F=20.107$ ;  $P=0.000$ ), Co ( $F=6.777$ ;  $P=0.004$ ), Zn ( $F=16.298$ ;  $P=0.000$ ) ve Pb ( $F=16.347$ ;  $P=0.000$ ) şeklinde anlamlı bulunmuştur.

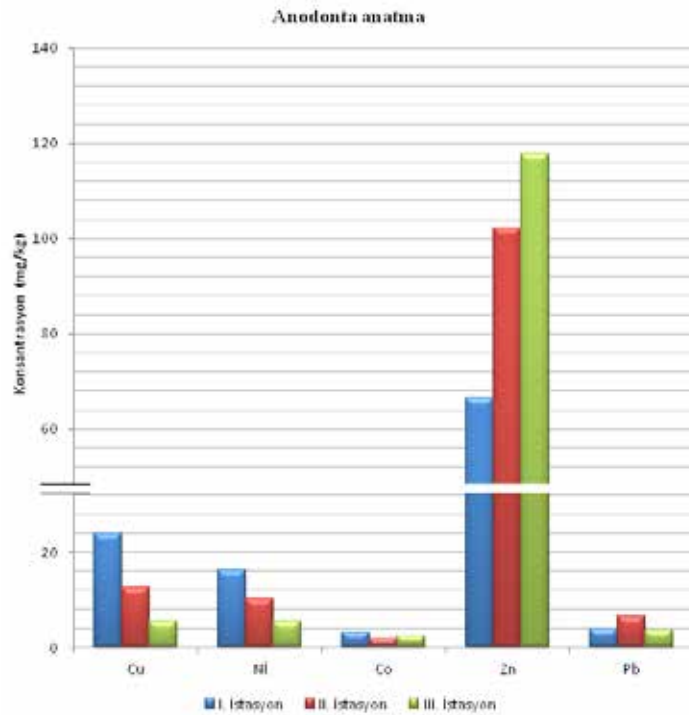
**Çizelge 3.** *Anodonta anatina* türünde ölçülen ağır metal konsantrasyonlarının istasyonlara göre değişimi (Ortalama değer±Standart sapma, Minimum-Maksimum değerleri ile istatistiksel farklılıkları)

N=15	İstasyonlar	Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Pb
<i>Anodonta anatina</i>	I. İstasyon (Diyarbakır)	23.75±9.60 <sup>a</sup> (12.7-52.1)	16.06±5.68 <sup>a</sup> (8.85-29.3)	3.05±1.22 <sup>a</sup> (1.26-5.96)	66.29±10.44 <sup>a</sup> (53.19-90.53)	ALA	3.84±1 <sup>a</sup> (2.25-5.7)
	II. İstasyon (Bismil)	12.52±2.78 <sup>b</sup> (5.98-16.6)	10.23±2.94 <sup>b</sup> (5.64-15.6)	1.67±0.67 <sup>b</sup> (0.64-2.92)	102.05±29.44 <sup>b</sup> (65.42-181.8)	ALA	6.33±1.93 <sup>b</sup> (3.45-10)
	III. İstasyon (Hasankeyf)	5.5±2.78 <sup>c</sup> (2.18-10.4)	5.46±4.69 <sup>c</sup> (1.99-21.2)	2.35±1.69 <sup>ab</sup> (1.15-3.55)	117.68±30.65 <sup>b</sup> (74.90-181.1)	ALA	3.42±1.43 <sup>a</sup> (1.46-6.8)

N: Çalışılan tür sayısı

*Anodonta anatina* türünde istasyonlar arasında aynı sütundaki farklı harfler farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir ( $p<0.05$ ). a, b, c harfleri istasyonlar arasındaki farklılığı gösterir

ALA: Ölçümler ICP-OES'in analiz limitinin altındadır. Cd için bu değer 0.012 mg L<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür



**Şekil 3.** *Anodonta anatina* türünde ölçülen ağır metal konsantrasyonlarının istasyonlara göre değişim grafiği

Baltacı (2011) Çıldır Gölü'nde *Anodonta cynea* Linnaeus türünde yaptığı çalışmada Zn (1.83±0.61 ppm) > Pb (0.88±0.49) > Cu (0.26±0.03 ppm) > Cd (0.04±0.03 ppm); Dobrowolski ve Skowrońska (2001) Zemborzyce'de *Anodonta sp.* türünde yaptığı çalışmada konsantrasyonları Zn (18.7 ppm) > Pb (0.115 ppm) > Cd (0.051 ppm) şeklinde bulmuşlardır. Gundacker (2000) Viyana kentsel nehir habitatında *Anodonta sp.* ve *Unio pictorum* türlerinin solungaç ve kas dokularında ağır metal çalışması yapmıştır. Çalışma sonunda *Anodonta sp.*'nin solungacında Cd: 0.25-0.67, Pb: 1.09-21.3, Cu: 2.9-8.3 ve Zn: 317-862 ppm, kasında Cd: 0.16-0.72, Pb: 0.16-3.18, Cu: 0.9-8.5 ve Zn: 111-328 ppm ve *Unio pictorum*'un solungacında Cd: 0.3-0.82, Pb: 1.13-4.68, Cu: 7.2-9.2 ve Zn: 316-430 ppm, kasında Cd: 0.23-0.9, Pb: 0.29-2.2, Cu: 5.2-6.1 ve Zn: 142-276 ppm olarak bulmuştur. Zn metali değerlerinin çalışmamızdan yüksek, Cu, Pb değerlerinin çalışmamıza göre daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Salanki ve ark. (2003) Macaristan'ın Balaton Gölü'nde *Anodonta cygnea* türü üzerine yaptıkları çalışmada konsantrasyonları Cd: 14.7-13.4, Cu: 10.7-28.3, Pb: 4.2-12.4 ppm bulmuşlardır. Pb, Cu ve Cd değerlerinin çalışmamıza göre yüksek konsantrasyonda olduğu görülmüştür.

Literatür karşılaştırmalarında da görüldüğü gibi midyelerdeki metal düzeylerinin farklılığı o bölgedeki kirliliğin farklılıklarını ortaya koymaktadır. Ayrıca su ürünleri ve midyelerde ağır metallerde kabul edilebilir maksimum değerler ülkelere göre farklılıklar göstermektedir (Uzun, 1993; Kaya ve ark., 1998; Anonim, 2011). Örneğin midyeler için Finlandiya'da Pb: 2 ppm, İngiltere'de Pb: 10 ppm ve Cu: 20 ppm, Venezuela'da ise Pb: 2 ppm, Cu: 10 ppm olarak sınırlandırılmıştır. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'ne (2011) göre ülkemizde ise çift kabuklu yumuşakçalarda Pb: 1.5, Cd: 1, Cu: 20, Zn: 50 mg kg<sup>-1</sup> yaş ağırlık olarak sınırlandırılmıştır. Ni ve Co için yönetmelikte herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır. Buda çalışmaların yetersiz boyutlarda olduğunu göstermektedir.

Uluslararası kuruluşlarda ise midyelerde ağır metal limit değerleri şu şekildedir: EPA'ya göre Cd: 1.4, Co: 27, Cu: 54, Ni: 27 ve Zn: 410 ppm (Anonim 2005a); FAO'ya göre yumuşakçalarda kuru ağırlık konsantrasyon değerleri Cd: 10, Cu: 50-150,

Pb: 5-30, Zn: 200-500 ppm olarak bildirilmiştir (Wagner and Boman, 2004).

## SONUÇ

Dicle Nehri birçok kirletici unsurun etkisinde bulunmaktadır. Bunlar arasında nehre kıyısı olan yerleşim birimlerinin kanalizasyon suları, sanayi kuruluşları atık suları, çevresinde bulunan petrol kuyuları ve tesislerinde meydana gelen aksaklıklardan dolayı olan sızıntılar nehre karışarak ciddi oranlarda kirliliğe neden olabilirler (Anonim, 2005b). Ayrıca belirlenen istasyonlarda tarım alanları ve ticari işletmelerin nehir sistemine yakın olmasının da kirliliğe neden olduğu düşünülmektedir. Dicle Nehri'nin üç istasyonundan toplanan *Unio mancus* ve *Anodonta anatina* türlerinde en fazla biriken metali Zn en az biriken metali ise Co olduğu görülmüştür. Zn metalindeki yüksek değerlerin sıcaklığa bağlı olarak metabolik aktivitelerdeki değişikliklerden kaynaklı olduğunu düşünmekteyiz. Cd metalinde ise sonuçlar ICP-OES cihazının ölçüm sınırlarının altında kaldığı için tespit edilememiştir. I. istasyonda Cu, Pb ve Zn en fazla *Unio mancus*'ta, Ni ve Co en fazla *Anodonta anatina*'da; II. istasyonda Cu, Ni, Co ve Pb metali en fazla *Anodonta anatina*'da, Zn metali ise en fazla *Unio mancus*'ta; III. istasyonda Cu, Ni ve Pb metallerinde en fazla birikimin *Unio mancus*'ta; Co ve Zn ise *Anodonta anatina* türünde ölçülmüştür. Çalışma bölgelerinde metallerin birikim oranlarının türler arasında farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Çalışmamızda elde edilen ağır metal düzeyleri yönetmeliğe göre kabul edilir değerlerin üzerinde, EPA ve FAO'ya göre belirlenen sınır değerlerin ise altında olduğu görülmektedir. Ortamda hiçbir şekilde yok olmayan bu ağır metaller, çeşitli yollarla insanlara da ulaşabilmekte ve insan sağlığını tehdit edecek tehlikeli boyutlara varabilmektedir (Şeker et al., 1998). Tatlısu sisteminin geleceği için önemli olan bu tarz çalışmalar düzenli olarak yapılmalıdır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma doktora tezinden üretilmiştir. 12-FF-85 No'lu Proje ile çalışmayı maddi olarak destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

**KAYNAKLAR**

- Anonim, 2005a. EPA Region III RBC Table. [http://www.epa.gov/reg3hwm/risk/human/rbc/rbc0405]. (Erişim tarihi: 1 Ağustos, 2016).
- Anonim, 2005b. Diyarbakır 2004 İl Çevre Durum Raporu. Diyarbakır Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü (Erişim tarihi: 27 Eylül, 2016).
- Anonim, 2011. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği Yetki Kanunu, 2011. 5996 sayılı Resmi Gazete 29.12.2011-28157. (Erişim tarihi: 2 Eylül, 2016).
- Argese EC, Bettiol C, Rigo S, Bertini S, Colomban P, Ghetti F, 2005. Distribution of arsenic compound in *Mytilus galloprovincialis* of the Venice Lagoon, Italy. *Science of Total Environment*, 15: 267-277.
- Baltacı BB, 2011. Çıldır Gölü'nün suyunda, dip sedimentinde ve buradan çıkarılan midyelerde (*Anodonta cynea* Linnaeus, 1758 ) bazı ağır metallerin derişim düzeylerinin araştırılması. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 46s.
- Canlı M, Atlı G, 2003. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Politics*, 121: 129-136.
- Canpolat Ö, Çalta M, 2003. Heavy metals in some tissues and organs of *Capoeta capoeta umbla* (Heckel 1843) fish species in relation to body size, age, sex and seasons. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12 (9): 961-966.
- Çavuşoğlu K, Gündoğan Y, Arıca Ş, Kırındı T, 2007. *Mytilus sp* (midye), *Gammarus sp* (nehir turnağı) ve *Cladophora sp* (yeşil alg) örnekleri kullanılarak Kızılırmak Nehri'ndeki ağır metal kirliliğinin araştırılması. *Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (1): 52-60.
- Demirak A, Yılmaz F, Tuna AL, Özdemir N, 2006. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere*, 63: 1451-1458.
- Dobrowolski R, Skowronska M, 2001. Distribution and environmental mobility of selected trace metals in the Zemborzyce Reservoir. *Polish Journal Environmental Studies*, 10 (5): 383-388.
- Farkas A, Salánki J, Specziár A, 2003. Age-and size specific of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site. *Water Research*, 37: 959-964.
- Grabarkiewicz JD, Davis WS, 2008. An Introduction to Freshwater Mussels as Biological Indicators. US Environmental Protection Agency, 108 .
- Guevara SR, Bubach D, Vigliano P, Lippolt G, Arribere M, 2004. Heavy metal and other trace elements in native mussel *Diplodon chilensis* from Northern Patagonia Lakes, Argentina. *Biological Trace Element Research*, 102: 245-263.
- Gundacker C, 2000. Comparioson of heavy metal bioaccumulation in freshwater molluscs of urban river habitats in Vienna. *Environmental Pollution*, 110: 61-71.
- Hongyi N, Wenjing D, Qunhe W, Xingeng C, 2009. Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China. *Journal of Environmental Sciences*, 21: 1053-1058.
- Kalay M, Koyuncu CE, Dönmez AE, 2004. Comparison of Cd levels in the muscle and liver tissues of *Mullus barbatus* and *Sparus aurata* caught from the Mersin Gulf, (In Turkish). *Ekoloji Çevre Dergisi*, 13: 23-27.
- Karadede H, Ünlü E, 2000. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere*, 41 (9): 1371-1376.
- Karadede H, 2002. Dicle Nehri'nde su, sediment ve bentik bazı canlı organizmalardaki ağır metal birikiminin araştırılması. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 145s.
- Karadede H, Oymak SA, Ünlü E, 2004. Heavy metals in mullet, *Liza abu*, and catfish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Environment International*, 30: 183-188.
- Kaya S, Piriççi I, Bilgili A, 1998. Çevre Bilimi ve Çevre Toksikolojisi. Medisan Yayın Serisi, Yayın No:36, Ankara, 112s.
- Kır İ, Tekin-Özan S, Barlas M, 2006. Heavy metal concentrations in organs of Rudd, *Scardinius erythrophthalmus* L., 1758 populating Lake Karataş-Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15 (1): 25-29.
- Lopes-Lima M, Sousa R, Geist J, Aldridge CD, Araujo R et al., 2016. Conservation status of freshwater mussels in Europe: state of the art and future challenges. *Biological Reviews*, 92 (1): 572-607.
- Mendil D, Ünal FO, Tüzen F, Soylak M, 2010. Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yeşilirmak in Tokat, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48: 1383-1392.
- Naimo TJ, 1995. A review of the effects of heavy metals on freshwater mussels. *Ecotoxicology*, 4: 341-362.
- Öktener A, 2004. Sinop ve Baфра'da bazı tatlısulardaki mollusca türleri üzerine bir ön araştırma. *Gazi University Journal of Science*, 17 (2): 21-30.
- Sağlamtimur B, Cicik B, Erdem C, 2003. Effects of different concentrations of Cu alone and Cu+Cd mixture on the accumulation of Cu in the gill, liver, kidney and muscle tissues of *Oreochromis niloticus*. (In Turkish). *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 27: 813-820.
- Salánki J, Farkas A, Kamardina T, Rózsa KK, 2003. Molluscs in biological monitoring of water quality. *Elsevier*, 140 -141 : 403-410.
- Sartor JD, Boyd GB, Agardy FJ, 1974. Water pollution aspects of street surface contaminants. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 46 (3): 458-467.
- Şahin AG, Sünbül MR, Küçükyılmaz M, 2016. Karakaya Baraj Gölü'ndeki tatlısu midyesi (*Unio elongatulus eucirrus* Bourguignat 1860)'nin ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 28(1): 13-19.
- Şeker E, Özmen H, Aksoy Ş, 1998. Investigation of heavy metal accumulation in *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843) caught in Elazığ Hazar Lake, (in Turkish). *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10 (2): 13-20.
- Şentürk F, 1993. Çeşitli yörelerden avlanmış mollusklarda civa, kadmiyum, kurşun düzeylerinin saptanması. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 38s.
- Taylan ZS, Özkoç HB, 2007. Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların biokullanılabilirliği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (2): 17-33.

- Tekin-Özan S, Kır İ, 2006. Concentrations of some heavy metals in organs of two fish species from the Beyşehir Lake, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15(6): 530-534.
- Uzun S, 1993. Su ürünlerinin başlıca ağır metallerle kirlenme durumu ve konunun halk sağlığı yönünden incelenmesi. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilim Enstitüsü. Yüksek Lisans Semineri Notlar.
- Uzunören N, 1987. Ağır metallerle kirlenmiş sulardan toplanan midyeler ve benzeri deniz ürünlerinde ağır metallerden arsenik ve türevleri ile kirlenme düzeylerinin saptanması. İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 101s.
- Velcheva IG, 2006. Zinc content in the organs and tissues of freshwater fish from the Kardjali and Studen Kladenets Dam Lakes in Bulgaria. *Turkish Journal of Zoology*, 30 (1): 1-7.
- Wagner A, Boman J, 2004. Biomonitoring of trace elements in Vietnamese freshwater mussels. *Spectrochimica Acta Part B*, 59: 1125-1132.
- Yarsan E, Bilgili A, Türel İ, 2000. Van Gölü'nden toplanan midye (*Unio stevenianus krynicki*) örneklerindeki ağır metal düzeyleri. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 24: 93-96.
- Yılmaz F, 2006. Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment, aquatic plants and tissues of *Cyprinus carpio* from Kızılırmak, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15(5): 360-369.
- Yılmaz Ö, 2011. Dipsiz-Çine Çayı (Muğla, Aydın)'ndan alınan su, sediment ve *Unio crassus* (Bivalvia: Unionidae) örneklerinde ağır metal miktarlarının araştırılması. Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 129s.

## Adıgüzel Baraj Gölü'nde (Denizli/Türkiye) Deterjan, Fosfat, Bor ve Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesi

Orkide MİNARECİ<sup>1</sup>, Murat ÇAKIR<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma Adıgüzel Baraj Gölü'ndeki deterjan, fosfat, bor ve ağır metal kirliliğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Ortalama anyonik deterjan, fosfat, bor, bakır, nikel, krom ve kurşun konsantrasyonları, sırasıyla 0.235 mg L<sup>-1</sup>, 0.009 mg L<sup>-1</sup>, 0.659 mg L<sup>-1</sup>, 0.0048 mg L<sup>-1</sup>, 0.0170 mg L<sup>-1</sup>, 0.0016 mg L<sup>-1</sup>, 0.0002 mg L<sup>-1</sup> bulunmuştur. Bu değerler "Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri" ile karşılaştırılmıştır. Adıgüzel Baraj Gölü anyonik deterjan parametresi açısından II. sınıf (az kirlenmiş su), fosfat, bor ve ağır metal parametreleri açısından I. sınıf (kirlenmemiş su) olarak sınıflandırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Adıgüzel Baraj Gölü, ağır metal, anyonik deterjan, bor, fosfat

## Determination of Detergent, Phosphate, Boron and Heavy Metal Pollution in Adıgüzel Dam Lake (Denizli/Turkey)

**ABSTRACT:** This study was performed to determine of anionic detergent, phosphate, boron and heavy metal pollution in Adıgüzel Dam Lake. The average concentrations of anionic detergent, phosphate, boron, copper, nickel, chromium and lead were found 0.235 mg L<sup>-1</sup>, 0.009 mg L<sup>-1</sup>, 0.659 mg L<sup>-1</sup>, 0.0048 mg L<sup>-1</sup>, 0.0170 mg L<sup>-1</sup>, 0.0016 mg L<sup>-1</sup>, 0.0002 mg L<sup>-1</sup>, respectively. These values were compared with "Quality Criteria for Inland Water Resources by Class". Adıgüzel Dam Lake was classified as II. class (less contaminated water) in terms of anionic detergent parameter and I. class (uncontaminated water) in terms of phosphate, boron and heavy metal parameters.

**Keywords:** Adıgüzel Dam Lake, anionic detergent, boron, heavy metal, phosphate

<sup>1</sup> Orkide MİNARECİ (0000-0001-6746-6057), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Manisa, Turkey  
<sup>2</sup> Murat ÇAKIR (0000-0002-5636-1636), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Manisa, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Orkide MİNARECİ, orkide.minareci@cbu.edu.tr

## GİRİŞ

İnsanın yaşamının her döneminde yaşamsal faaliyetlerin gerçekleşebilmesi için su gerekli bir maddedir ve kendisi de bir yaşam ortamıdır. Bu nedenle suyun yaşam ortamında bulunması ve kalitesi çok önemlidir (Akın ve Akın, 2007). Dünyada nüfusun çok fazla artışı, endüstri ve teknolojinin hızlı gelişimi, insanlarda çevre koruma bilincinin oluşmaması gibi sebeplerle kullanılabilir suyumuz gittikçe azalmaktadır. İçme suyu kaynaklarımızın artarak kirlenmesi de kötü sonuçlar doğuran sorunlar yaşamamıza sebep olmaktadır (Dağlı, 2005; Atalık, 2006).

Başta sentetik deterjanlar olmak üzere yüzey aktif maddeler, temizlik madde formülasyonlarında dünyada yaygın bir şekilde kullanılarak, evsel ve endüstriyel atık sularla alıcı su ortamlarına önemli miktarda karbonlu atık madde olarak katılmaktadır. Genelde parçalanabilir yüzey aktif maddeler arıtma tesislerinde uzaklaştırılabilir de, indirgenmiş konsantrasyonlarda atık sularla akarsulara verilmektedir (Vural, 1983).

Akuatik ortamlarda fosfor, çok yönlü ve karmaşık kimyasal dengelerin anahtar elemanlarından biridir. Evsel atık sularda fosforun yaklaşık yarısı kullanılan deterjanların yapısındaki fosfattan gelir. Alıcı ortam suya fosforun % 91'i evsel ve endüstriyel atıklardan gelirken, % 9'u da tarımsal alanlardan gelmektedir (Egemen, 2011).

Bor bileşikleri yerüstü ve yeraltı sularında yaygın olarak bulunur. Dünyada bor konsantrasyonu, yeraltı sularında  $>0.3 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $<100 \text{ mg L}^{-1}$ , deniz suyunda  $0.5-9.6 \text{ mg L}^{-1}$ , tatlı sularda ise  $0.01-1.5 \text{ mg L}^{-1}$  arasındaki değerlerdedir. Ayrıca kanalizasyon atık sularında bor konsantrasyonu  $5-100 \text{ mg L}^{-1}$  arasındadır. Bor elementinin toksik limit değeri, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için içme ve sulama sularında belirlenmiş olan limit değer ile aynı olarak atık sularda da  $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  alınabilir (Kabay ve ark., 2006).

Selenyum, demir, mangan ve kobalt gibi elementler topraktan sulara karışmakta, magnezyum, potasyum ve kobalt elementleri havaya deniz suyundan geçmekte, çinko, bakır, kadmiyum, civa, antimon, arsenik, argon, kurşun, krom, selenyum

gibi zehirli elementler atmosfere antropojenik faaliyetlerle karıştıktan sonra sulara ve toprağa karışmaktadır (Samsunlu, 1999).

Büyük Menderes Nehri'nin su kalitesinin belirlenmesi için yapılan araştırmada, Adıgüzel Baraj Gölü su kalite parametre değerleri düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur (Küçük, 2007). Daha sonra çoğunlukla göldeki balık faunası üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bıyıklı balık (*Luciobarbus kottelati* Turan, Ekmekçi, İlhan & Engin, 2008) türünün Adıgüzel Baraj Gölü'ndeki popülasyonunun bazı büyüme özellikleri saptanmıştır (Başiaçık ve ark., 2012). Yapılan diğer bir araştırmada, Adıgüzel Baraj Gölü'nde yayılışı bulunan endemik tatlı su balığı *Chondrostoma meandrense* Elvira, 1987'nin bazı büyüme özellikleri araştırılmıştır (Gürleyen ve ark., 2012).

Ülkemizin tarım ve endüstri alanında en önemli üretim bölgelerinden olan Büyük Menderes Havzası, başta kirlilik olmak üzere su kaynakları ile ilgili problemlerle karşı karşıyadır. Tarımsal üretimin yanı sıra deri ve tekstil endüstrisi de havzada oldukça gelişmiştir (Çondur ve Cömertler, 2010).

Büyük Menderes Nehri, tarımsal açıdan önemli bir bölge olan Büyük Menderes Havzası'nın can damarıdır. Ama nehir, yerleşim yerlerinden kaynaklanan evsel atık sularla, sanayi kuruluşlarından kaynaklanan endüstriyel atık sularla, gübre ve pestisit kullanıldığı için kimyasal maddeler içeren sulamadan dönen sularla ve jeotermal enerji santrali atık sularıyla kirlenmektedir. Bu nedenle Büyük Menderes'in su kalitesi bozulmakta ve kullanımı sınırlandırılmaktadır.

Adıgüzel Baraj Gölü, Büyük Menderes Nehri üzerinde bulunmaktadır. Göl suyunun kalitesinin bozulmasının, içme suyu, tarımsal kullanım ve balıkçılık açısından dolayısıyla da insan sağlığı açısından olumsuz etkiler yapacağı düşünüldükçe, bu çalışmada Adıgüzel Baraj Gölü'nün anyonik deterjan, fosfat, bor ve ağır metal kirliliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Adıgüzel Baraj Gölü, Büyük Menderes Nehri üzerinde, Denizli ve Uşak il sınırları içerisinde.

Baraj Gölü tarımsal sulamada, enerji üretiminde ve taşkın korumada kullanılmaktadır. Rakımı yaklaşık 430 m olan baraj gölü, 89 600 hektarlık bir alanı sulamada kullanılırken, 62 MW güç ile de yıllık 280 GWh'lık enerji üretmektedir (DSİ, 2017). Su örnekleri, ilk istasyon olarak belirlediğimiz

baraj kapaklarının bulunduğu bölgeden ve ikinci istasyon olarak da, baraj gölünü besleyen önemli kaynaklardan birisi olan Hamam Çayı'nın göle etkisini belirlemek için, çayın baraj gölüne ulaştığı bölgeden alınmıştır. Örneklerin alındığı istasyonlar Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Adıgüzel Baraj Gölü üzerindeki örnekleme istasyonları

Belirlenen istasyonlardan, her bir örneklemede üçer su örneği alınarak, aylık periyotlar halinde örnekleme yapılmıştır. Sıcaklık, pH, çözünmüş oksijen, toplam çözünmüş madde ve iletkenlik parametreleri, TOA WQC (Water Quality Checker) – 20A marka su kalite parametreleri ölçüm cihazı ile arazide ölçülmüştür. Anyonik deterjan (Anonim, 1995), orto-fosfat fosforu (Parsons et al., 1984), bor (Hatcher and Wilcox 1950; Anonim, 2005) konsantrasyonları ise laboratuvarında spektrofotometre ile ölçülmüştür. Ağır metal analizleri de, ICP-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Adıgüzel Baraj Gölü'nde, ortalama sıcaklık 18.1 ( $\pm 5.4$ ) °C, pH 8.6 ( $\pm 0.5$ ), çözünmüş oksijen 6.9 ( $\pm 2.5$ ) mg L<sup>-1</sup>, toplam çözünmüş madde 360 ( $\pm 20.9$ ) mg L<sup>-1</sup> ve iletkenlik 100 ( $\pm 0,0004$ )  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Anyonik deterjan 0.07 – 0.403 mg L<sup>-1</sup>, fosfat 0.006 – 0.018 mg L<sup>-1</sup>, bor 0.016 – 1.316 mg L<sup>-1</sup>, bakır 0.0004 – 0.0049 mg L<sup>-1</sup>, nikel 0.0043 – 0.0396 mg L<sup>-1</sup>, krom 0.0009 – 0.0196 mg L<sup>-1</sup>, kurşun 0 – 0.0004 mg L<sup>-1</sup> değerleri arasında değişmekte olup, bu konsantrasyonların aylık ortalama sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Su örneklerindeki deterjan, fosfat, bor, bakır, nikel, krom ve kurşun konsantrasyonlarının aylık ortalamaları (mg L<sup>-1</sup>)

Aylar	Deterjan	Fosfat	Bor	Bakır	Nikel	Krom	Kurşun
Temmuz	0.124	0.006	0.016	0.0012	0.0257	0.0015	0.0000
Ağustos	0.137	0.006	0.082	0.0025	0.0226	0.0014	0.0004
Eylül	0.070	0.006	0.736	0.0008	0.0221	0.0017	0.0000
Ekim	0.151	0.009	1.063	0.0005	0.0169	0.0011	0.0002
Kasım	0.276	0.01	0.131	0.0013	0.0396	0.0016	0.0003
Aralık	0.253	0.009	0.409	0.0031	0.0332	0.0011	0.0001
Ocak	0.138	0.017	0.608	0.0006	0.0124	0.0009	0.0000
Şubat	0.352	0.018	0.571	0.0025	0.0012	0.0014	0.0000
Mart	0.284	0.009	0.731	0.0015	0.0043	0.0031	0.0002
Nisan	0.287	0.013	0.961	0.0004	0.0140	0.0196	0.0002
Mayıs	0.344	0.006	1.316	0.0009	0.0077	0.0167	0.0003
Haziran	0.403	0.007	1.285	0.0049	0.0048	0.0074	0.0003
<b>ORTALAMA</b>	<b>0.235</b>	<b>0.009</b>	<b>0.659</b>	<b>0.0048</b>	<b>0.0170</b>	<b>0.0016</b>	<b>0.0002</b>

Her bir değer, üç tekrarlı 2 istasyondan alınan 3 örneğin (n = 18) ortalamasıdır. Standart hata ( $\pm SH < 0.001$ )

Ortalama olarak anyonik deterjan miktarı 0.235 mg L<sup>-1</sup>, fosfat miktarı 0.009 mg L<sup>-1</sup>, bor miktarı 0.659 mg L<sup>-1</sup>, bakır miktarı 0.0048 mg L<sup>-1</sup>, nikel miktarı 0.0170 mg L<sup>-1</sup>, krom miktarı 0.0016 mg L<sup>-1</sup>, kurşun miktarı 0.0002 mg L<sup>-1</sup> bulunmuştur. Elde ettiğimiz tüm değerler, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (Resmi Gazete, 2004) çerçevesinde Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri ile karşılaştırıldığında, Adıgüzel Baraj Gölü sularının çözünmüş oksijen parametresi ve yüzey aktif madde yönünden II. kalite, diğer tüm parametreler yönünden I. kalite su sınıfında olduğu görülmüştür. Adıgüzel Baraj Gölü'nün yerleşim yerlerine yakın bölgede olması nedeniyle ve deşarjların göle ulaştığı düşünülürse, evsel atık yüke bağlı olarak anyonik deterjan yükünün arttığı sonucuna varılabilir. Ortalama anyonik deterjan konsantrasyonumuz (0.235 mg L<sup>-1</sup>), Avrupa Birliği su kalitesi kriterlerinde  $\leq 0.3$  mg L<sup>-1</sup> olarak kabul edilen yüzey aktif madde konsantrasyonunun altındadır.

Adıgüzel Baraj Gölü su kalite verileri, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (Resmi Gazete, 2012) Göl, Gölet ve Baraj Göllerinde Trofik Sınıflandırma Sistemi Sınır Değerleri'ne göre değerlendirildiğinde, gölün toplam

fosfor parametresine göre oligotrofik göl sınıfına girdiği belirlenmiştir. Göllerde yapılan benzer çalışmalarda da göllerin trofik seviyeleri belirlenmiştir.

Samsun Kızılırmak Deltası'ndaki Balık Gölü su kalitesinin ve trofik seviyesinin belirlendiği çalışmada, özellikle denize yakın kıyılarında gölün aşırı ötrofikleştiği belirtilmiştir (Cüce ve ark., 2011).

Borçka Baraj Gölü (Artvin)'nde yapılan bir çalışmada su kalite verileri, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği Göl, Gölet ve Baraj Göllerinde Trofik Sınıflandırma Sistemi Sınır Değerleri ile karşılaştırılmış ve gölün mezotrofik göl olduğu saptanmıştır (Bilgin, 2015).

Işıktepe Baraj Gölü (Maden, Elazığ)'nde yapılan su kalitesi çalışması sonucunda, Yerüstü Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği A ve B grubu parametrelerine göre baraj gölü "yüksek kaliteli" ve "az kirlenmiş" sınıflarında bulunmuştur (Küçükyılmaz ve ark., 2014).

Karakaya Baraj Gölü su kalitesinin incelendiği çalışmada, gölün mezotrofik göllerin özelliğine sahip olduğu ve su ürünleri yetiştiriciliği için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır (Küçükyılmaz ve ark., 2017).



Adıgüzel Baraj Gölü'nde daha önce yapılan çalışmalara bakıldığında özellikle barajın üzerinde kurulduğu Büyük Menderes Nehri'nde ve barajın bulunduğu bölgedeki iç sularda ilgili çalışmalar vardır.

Büyük Menderes Nehri'nde yapılan araştırmada, bor miktarının 0.33 – 6.41 mg L<sup>-1</sup> arasında olduğu bulunmuş, özellikle yer altı termal su kaynaklarının bulunduğu bölgelerde bor konsantrasyonunun yüksek olduğu belirlenmiştir (Aydın ve Seferoğlu, 2000).

Yine Büyük Menderes Nehri yüzey suyunda yapılan bir çalışmada, nehre yapılan jeotermal atık su deşarjları nedeniyle bazı istasyonlarda bor konsantrasyonu 1.1 mg L<sup>-1</sup> olarak saptanmış ve tarımsal sulama için kullanılan nehir suyunun direkt olarak tarımsal ürünlerin üretimini etkilediği belirtilmiştir (Akar, 2007).

Küçük (2007), Büyük Menderes Nehri su kalite ölçümlerini değerlendirdiği çalışmasında, nehrin ortalama bor değerini 0.6 mg L<sup>-1</sup> saptamıştır.

Büyük Menderes Nehri'ni besleyen kaynakların üzerinde bulunan Işıklı Gölü ve Büyük Menderes Nehri'nin güney kolu olan Işıklı Çayı'nda yapılan çalışmada da, su örneklerinde anyonik deterjan konsantrasyonu Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri'ne göre değerlendirilmiştir. Işıklı Gölü ve Işıklı Çayı, yüzey aktif madde açısından II. Sınıf (az kirlenmiş su) olarak belirlenmiştir (Çakır ve Minareci, 2015).

Çivril Gölü (Işıklı Gölü) yüzey suyu kalitesinin değerlendirildiği başka bir araştırmada da, gölün bazı istasyonlarında özellikle yaz mevsiminde organik kirliliğin çok arttığı ve çözünmüş oksijen miktarının da oldukça azaldığı belirtilmiştir (Bulut ve ark., 2012).

Mumcular Barajı'nın fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlendiği çalışmada, ortalama su sıcaklığı 20.7 °C, pH 8.3, çözünmüş oksijen 7.3 mg L<sup>-1</sup>, fosfat 0.2 mg L<sup>-1</sup>, turbidite 7.4 NTU olarak belirlenmiştir. Kıta içi su kriterlerine göre Mumcular Baraj Gölü'nün II. sınıf özellik gösterdiği belirtilmiştir (Yılmaz, 2004). Büyük Menderes Nehri'nde yapılan bu çalışmalarda elde edilen anyonik deterjan, fosfat ve bor değerleriyle bizim çalışmamızda elde ettiğimiz ortalama değerler karşılaştırıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Çalışmamızda elde ettiğimiz ortalama ağır metal konsantrasyonlarını, bazı göllerde yapılan ağır metal

kirliliği çalışmalarında elde edilen konsantrasyonlarla karşılaştırdığımızda, genel olarak düşük olduğu görülmektedir.

Meriç Nehri Deltası'ndaki Gala Gölü ve gölü besleyen kaynaklardan alınan su ve sediment örneklerinin çoğunda kadmiyum, kurşun, mangan, kobalt ve bakır sınır değerlerin üzerinde çıkmıştır (Dökmeçi ve Dinçer, 2005).

Karacaören II Baraj Gölü'nde yapılan kirlilik araştırmasında, krom, kadmiyum ve civa bütün mevsimlerde limit değerlerin altında bulunmuş, stronsiyumun ise suda en fazla biriken metal olduğu belirlenmiştir (Kır ve Tumantozlu, 2012).

Su ve sedimentte ağır metal birikiminin incelendiği Kovada Gölü'ndeki çalışmada, suda en fazla bulunmuş olan demir tüm mevsimlerde, çinko 2005 ilkbahar ve 2006 kış mevsimlerinde, alüminyum 2005 yaz mevsiminde, nikel 2005 ilkbahar mevsiminde ve mangan 2006 kış mevsiminde belirlenmiş, kadmiyum, krom, bakır ve kurşun da tüm mevsimlerde ICP-OES'in analiz limit değerinin altında bulunmuştur (Kır ve ark., 2007).

Sapanca ve Abant Göllerinde yapılan bir çalışmada, Sapanca Gölü su ve sedimentinde ağır metal kirliliğinin trafikten, fosseptik atıklardan, tarımsal gübre ve ilaçlardan kaynaklandığı, Abant Gölü'nde ise trafik ve fosseptik atık kaynaklı olduğu belirlenmiştir (Duman, 2005).

Van Gölü'nde yapılan ağır metal kirliliği araştırmasında, bakırın limit değerinin altında, demir, mangan ve kurşunun limit değerlerin üzerinde, kadmiyum, çinko ve mangana göre de suyun I. ve II. kalitede olduğu bulunmuştur (Zengin, 2008).

Köyceğiz Gölü sedimentinde ağır metal fraksiyonlarının incelendiği araştırmada, mangan dışındaki metallerin risk oluşturmadığı veya düşük risk oluşturduğu, manganın ise aşırı derecede yüksek risk oluşturduğu tespit edilmiştir (Keskin ve ark., 2012).

Damsa Barajı (Nevşehir) yüzey suyu kalitesinin belirlendiği çalışmada, pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen ve amonyum parametreleri açısından baraj suyunun tarımsal sulamada kullanılabileceği, ağır metaller ve toksik madde açısından ise kullanıma uygun olmadığı belirtilmiştir (Kalıpcı ve ark., 2017).

## SONUÇ

Büyük Menderes Nehri üzerinde bulunan Adıgüzel Baraj Gölü, özellikle tarımda sulama için kullanılmaktadır. Tarım bölgesi olan Büyük Menderes Havzası'nda tarımsal sulama için kullanılan suyun kalite parametrelerinin bilinmesi ve izlenmesi sürdürülebilir bir tarım açısından önem taşımaktadır. Çalışmamızın sonucunda anyonik deterjan konsantrasyonları yüksek bulunmuştur. Adıgüzel Baraj Gölü'nün yerleşim yerlerine yakın bölgede olması nedeniyle ve deşarjların göle ulaştığı düşünülürse, evsel atık yüke bağlı olarak anyonik deterjan yükünün arttığı sonucuna varılabilir. Biyolojik parçalanabilirliği yüksek olan yüzey aktif maddeler kullanıldığında deterjan kirliliği önlenir. Deterjanlarda suyun sertliğinin giderilmesi için kullanılan sodyum tripoli fosfat kullanılmamalı, kirlilik yaratmayan başka maddeler kullanılmalıdır. Deterjanın mikroorganizmalarca yenmesi şeklinde olan biyolojik arıtım yapıldıktan sonra evsel atık sular alıcı ortama verilmelidir. Evsel atık su arıtım tesislerinde organik madde konsantrasyonu çok yüksek olduğundan,

ortamda hızlı bir şekilde çoğalan mikroorganizmalar deterjanları kuvvetlice absorbladığında, deterjan konsantrasyonu azaltılabilecektir. Böylece deterjan miktarları kaynağında kontrol edilecek, alıcı sularda canlılar için toksik etkiler azalacaktır. Gölde fosfat, bor ve ağır metal konsantrasyonlarının kriter değerlerden düşük olması, gölün endüstri bölgesine ve termal suların çıktığı bölgeye uzak olması nedeniyle beklenen bir sonuçtur. Bu da göl sularının özellikle tarımsal sulama için kullanımının bu parametreler açısından uygun olduğunu göstermektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2012-099 numaralı proje kapsamında desteklenmiş Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir. Ayrıca ağır metal ölçümleri de 2013-139 numaralı proje kapsamında yapılmıştır. Projeleri destekleyen Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Akar D, 2007. Potential boron pollution in surface water, crop and soil in the lower Büyük Menderes basin. *Environmental Engineering Science*, 24: 1273-1279.
- Akın M, Akın G, 2007. Suyun önemi, Türkiye'de su potansiyeli, su havzaları ve su kirliliği. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, 47(2): 105-118.
- Anonim, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Edition, APHA, AWWA, WPCF, Washington.
- Anonim, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st Edition, APHA, AWWA, WEF, Washington.
- Atalık A, 2006. Küresel ısınmanın su kaynakları ve tarım üzerine etkileri. *Bilim ve Ütopya*, 139: 18-21.
- Aydın G, Seferoğlu S, 2000. Investigation of boron concentration of some irrigation waters used in Aydın region for plant nutrient and soil pollution. *Proceedings of International Symposium on Desertification*, 13-17 June 2000, Konya, 109-115.
- Başıaçık S, Sarı HM, İlhan A, Ustaoglu MR, 2012. Adıgüzel baraj gölü (Denizli) bıyıklı balık (*Luciobarbus kottelati* Turan, Ekmekçi, İlhan ve Engin, 2008) populasyonunun bazı büyüme özellikleri. *Journal of Fisheries Sciences.com*, 6(1): 32-38.
- Bilgin A, 2015. Borçka Baraj Gölü su kalitesinin çok değişkenli istatistiksel yöntemle değerlendirilmesi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(2): 287-293.
- Bulut C, Atay R, Uysal K, Köse E, 2012. Çivril Gölü (Işık Gölü) yüzey suyu kalitesinin değerlendirilmesi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi – C Yaşam Bilimleri ve Biyoteknoloji*, 2(1): 1-8.
- Cüce H, Bakan G, Akıncı H, 2011. Balık Gölü (Kızılırmak Deltası, Samsun) su kalitesinin konumsal analizi. *TMMOB (Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği) Coğrafi Bilgi Sistemleri Kongresi*, 31 Ekim – 4 Kasım 2011, Antalya.
- Çakır M, Minareci O, 2015. Işık Gölü ve Işık Çayı'nda (Çivril-Denizli) deterjan, fosfat ve bor kirliliğinin araştırılması. *İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 30(1): 23-34.
- Çondur F, Cömertler N, 2010. Çevre kirliliği ve yoksulluk ilişkisi: Büyük Menderes Havzası Örneği. *Ekonomi Bilimleri Dergisi*, 2(2): 1309-8020.
- Dağlı H, 2005. İçme suyu kalitesi ve insan sağlığına etkileri, bizim İller. *İller Bankası Aylık Yayın Organı*, 3: 16-21.
- Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, 2017. Adıgüzel Barajı. <http://www2.dsi.gov.tr/baraj/detay.cfm?BarajID=153> (Erişim tarihi: 19 Ağustos, 2017).
- Dökmeci AH, Dinçer AR, 2005. Gala gölü ve gölü besleyen su kaynaklarında ağır metal kirliliğinin araştırılması. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 122 s.
- Duman F, 2005. Sapanca ve Abant Gölü su, sediment ve sucul bitki örneklerinde ağır metal konsantrasyonlarının karşılaştırmalı olarak incelenmesi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 227 s.
- Egemen Ö, 2011. Su Kalitesi. 7. Baskı, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Yayın No:14, Bornova – İzmir, 90-91.
- Gürleyen N, İlhan A, Başiaçık S, Ustaoglu MR, Sarı HM, 2012. Adıgüzel baraj gölü'ndeki kababurun balığı (*Chondrostoma meandrense* Elvira, 1987)'nin bazı büyüme özellikleri. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 29(3): 123-126.

- Hatcher JT, Wilcox LV, 1950. Colorimetric determination of boron using. *Analytical Chemistry*, 22(4): 567-569.
- Kabay N, Yılmaz I, Bryjak M, Yüksel M, 2006. Removal of boron from aqueous solutions by ion exchange-membrane hybrid process. *Desalination*, 198: 74-81.
- Kalıpcı E, Cüce H, Toprak S, 2017. Damsa Barajı (Nevşehir) yüzey suyu kalitesinin coğrafi bilgi sistemi ile mekansal analizi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7(1): 312-319.
- Keskin F, Demirak A, Şahin Y, 2012. Köyceğiz Gölü sedimentinde ağır metal fraksiyonlarının incelenmesi. 26.Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Muğla.
- Kır İ, Özan ST, Tuncay Y, 2007. Kovada Gölü'nün su ve sedimentindeki bazı ağır metallerin mevsimsel değişimi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 24(1-2): 155-158.
- Kır İ, Tumantozlu H, 2012. Karacaören-II Baraj Gölü'ndeki su, sediment ve sazan (*Cyprinus carpio*) örneklerinde bazı ağır metal birikiminin incelenmesi. *Ekoloji Dergisi*, 21(82): 65-70.
- Küçük S, 2007. Büyük Menderes Nehri su kalite ölçümlerinin su ürünleri açısından incelenmesi. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 4: 7-13.
- Küçükylmaz M, Örnekcı GN, Uslu AA, Özbey N, Şeker T, Birici N, Yıldız N, Koçer MAT, 2014. Işıktepe Baraj Gölü (Maden, Elazığ) kıyı bölgesi fizikokimyasal su kalitesi üzerine ilk bulgular. *Yunus Araştırma Bülteni*, 14(2): 55-63.
- Küçükylmaz M, Uslu G, Birici N, Örnekcı NG, Yıldız N, Şeker T, 2017. Karakaya Baraj Gölü su kalitesinin incelenmesi. *Yunus Araştırma Bülteni*, 17(2): 145-155.
- Parsons TR, Matia Y, Lalli CM, 1984. A manual of chemical and biological methods for sea water analysis. Pergamon Press, New York, 173 p.
- Resmi Gazete, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Tarih 31.12.2004, Sayı 25687.
- Resmi Gazete, 2012. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği. Tarih 30.11.2012, Sayı 28483.
- Samsunlu A, 1999. Çevre Mühendisliği Kimyası. Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayını, İstanbul, 394s.
- Vural N, 1983. Sentetik deterjanlar. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 165(14): 9-11.
- Yılmaz F, 2004. Mumcular Barajı (Muğla-Bodrum)'nın fiziko-kimyasal özellikleri. *Ekoloji Dergisi*, 13(50): 10-17.
- Zengin O, 2008. Van Gölü ve gölü besleyen kaynaklarda ağır metal kirliliğinin araştırılması. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 104 s.



## Ursodeoksikolik Asit'in İnsan Periferal Kan Lenfositlerindeki *in Vitro* Genotoksik Etkisi\*

Songül BUDAK DİLER<sup>1</sup>, Fikriye POLAT<sup>2</sup>, Eyüp ÖZER<sup>3</sup>

**ÖZET:** Kenodeoksikolik asitin 7β epimeri olan ursodeoksikolik asit (UDKA), kolestatik karaciğer hastalıklarının tedavilerinde artan bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Ursodeoksikolik asitin, insan periferal kan lenfositlerindeki *in vitro* sitotoksik ve genotoksik etkilerinin belirlenmesi hedeflendi. UDKA'nın potansiyel genotoksik ve sitotoksik etkisi, kromozom aberasyon ve mitotik indeks testleri kullanılarak *in vitro* olarak araştırıldı. İnsan periferal kan lenfositleri, 24 ve 48 saat süreyle, 10, 50 ve 100 µg/ml UDKA ile muamele edildi. Veriler SPSS istatistik programında, Tek Yönlü Anova (Post Hoc Analiz-LSD Test) testi ile analiz edildi. Elde edilen istatistik sonuçları, kontrolle karşılaştırıldığında, uygulanan UDKA konsantrasyonlarının mitotik indeks değerlerini düşürmediğini ve kromozom anomali frekanslarında da önemli bir artışa neden olmadığını göstermektedir (p>0.05). UDKA'nın insan kromozomlarında anomalileri artırmaması bulgusu, bu maddenin az da olsa insan vücudunda fizyolojik olarak üretilen bir safra asiti olması ile bağlantılı olabilir. UDKA'yı kullanan pek çok hasta olması, bu çalışmadan elde ettiğimiz bulguların önemini artırmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Genotoksik etki, İnsan periferal lenfositleri, Kromozom aberasyon testi, Mitotik indeks, Ursodeoksikolik asit

## *In Vitro* Genotoxic Effects of Ursodeoxycholic Acid in Human Peripheral Blood Lymphocytes

**ABSTRACT:** Ursodeoxycholic acid (UDCA), the 7β epimer of chenodeoxycholic acid has been increasingly used for the treatment of cholestatic liver diseases. In this study, it was aimed to determine the potential *in vitro* genotoxic effects of ursodeoxycholic acid in human peripheral blood lymphocytes. The potential genotoxic and cytotoxic effects of UDCA were investigated *in vitro* by using chromosome aberration and mitotic index assays. Human peripheral blood lymphocytes were treated with 10, 50 and 100 µg/ml of UDCA for 24 and 48 hours. The data were evaluated using one-way ANOVA (Post Hoc Analysis-LSD Test) test in the SPSS statistics program. Statistical results showed that the applied doses of UDCA did not cause a significant increase in chromosome aberration frequency, and also it did not cause a significant decrease in mitotic index when compared to the control (p>0.05). The finding that UDCA does not cause an increase in chromosomal aberrations may be related to the production of this substance physiologically as bile acid in the human body, even in trace amount. The fact that there are many patients using UDCA increases the importance of findings obtained from this study.

**Keywords:** Chromosome aberration test, Genotoxic effect, Human peripheral lymphocytes, Mitotic index, Ursodeoxycholic acid

<sup>1</sup> Songül BUDAK DİLER (0000-0002-7156-583X), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi , Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü , Niğde, Turkey

<sup>2</sup> Fikriye POLAT (0000-0002-5414-2501), Kocaeli Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Kocaeli, Turkey

<sup>3</sup> Eyüp ÖZER (0000-0001-8132-3247), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Bölümü, Niğde, Turkey

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Songül BUDAK DİLER, budakdiler@gmail.com

\* Bu çalışma; 11-13 Mayıs 2017'de Kayseri'de düzenlenen Ekoloji 2017 Uluslararası Sempozyum'unda, Sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Ursodeoksikolik asit (UDKA), bazı memelilerde (örn. ayı, kunduz, insan) bulunan fizyolojik bir safra asitidir (Pusl and Beuers, 2006). İnsanda bağırsak bakterileri tarafından kenodeoksikolik asitin 7 $\beta$ -epimerizasyonu ile oluşturularak, safra asidi havuzunda %3 oranında bulunmaktadır (Beuers et al., 1998; Kotb, 2009). UDKA'nın karaciğer hastalıklarının tedavisinde kullanımı, geleneksel Çin tıbbının Tang Hanedanlığı dönemine kadar uzanmaktadır (Guarino et al., 2013). UDKA, 20. yüzyılın başında İsveçli bir araştırmacı olan Hammarsten tarafından kutup ayısının safrasında tespit edilmiş ve bu safra asiti ilk olarak ursokoleneik asit olarak isimlendirilmiştir. 1927 yılında ise Japon Shoda adlı bilim insanı tarafından kristalize edilerek, ursodeoksikolik asit adı verilmiş ve yapay olarak üretilmeye başlanmıştır (Makino and Tanaka, 1998; Guarino et al., 2013).

Hidrofilik dihidroksi safra asiti olan UDKA'nın kimyasal yapısı: 3 $\alpha$ , 7 $\beta$ -dihidroksi-5 $\beta$ -kolanolik asit şeklindedir (Pusl and Beuers, 2006). Bu ilaç, 1970'den itibaren kolestatik karaciğer hastalıklarında kullanılmış ve 1980'den sonra endikasyonları üzerine araştırmalar yapılarak, tedavideki etkinliği ve güvenilirliği teyit edilerek, dünyada kullanımı yaygınlaşmıştır (Makino and Tanaka, 1998; Hofman, 2011).

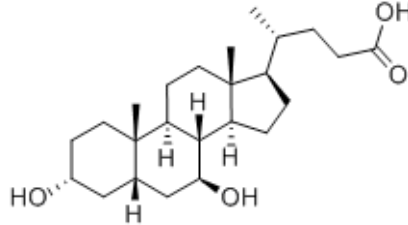
Ağız yoluyla alınan UDKA'nın yaklaşık %90'nının ince bağırsakta absorbe edildiği, absorpsiyonu takiben portal vene girdiği ve enterohepatik dolaşım süresince kenodeoksikolik asite (KDKA) dönüştürüldüğü belirlenmiştir. (Owen et al., 1988; Beuers et al. 1998; Salvioli et al., 1983). UDKA'nın bakterial enzimatik tepkimeye maruz kalarak, 7 $\beta$ -hidroksisteroid dehidrogenaz (7  $\beta$ -HSDH) ile 3  $\alpha$  -hidroksi-5  $\beta$ -7-okso-kolanolik asit (7KLA)'e oksitlendiği ve oluşan 7KLA'nın ise ya kolonik flora (Higashi et al., 1978; Owen et al., 1988) ya da sitokrom P450-bağımlı karaciğer enzimleri aracılığı ile KDKA'ya redüklendiği tespit edilmiştir (Owen et al., 1988; Kotb, 2009). UDKA'nın ayrıca kolonik bakteriler aracılığı ile litokolik asite dehidrosillenebildiği ve litokolik asitin de daha sonra feçes ile atıldığı saptanmıştır (Owen et al., 1988; Dodo et al., 1984).

UDKA ilaç olarak, kolesterole bağlı safra taşları, primer bilier siroz (PBS), primer sklerozan kolanjit

(PSK), akut viral hepatit, kronik hepatitler, siroz, kolon kanseri ve gebelik kolestazının tedavisinde sıklıkla kullanılmaktadır (Glantz et al 2005; Hofmann and Hagey, 2008; Song et al., 2011). Opak beyaz kapsül ya da süspansiyon şekilde hastalara verilen ve hastalığın durumuna göre yıllarca kullanılabilen UDKA'nın tedavi edici etkisinin yanısıra diare, ateş, kolanjit, hepatit, karaciğer yetmezliği, pnömoni, konvülsiyon ve mutajenik etkiler gösterdiği rapor edilmiştir (Kotb 2009; Lindor et al., 2009; Burnat et al., 2010). Son yıllarda yapılan bir araştırmada, UDKA'nın DNA onarımı, koenzim A, siklik AMP, p53, fagositoz ve nitrik oksit sentataz indüksiyonunu inhibe ettiği ortaya çıkartılmıştır (Kotb, 2012). Ayrıca Fimognari et al., (2001) tarafından UDKA'nın insan lenfositlerinde apoptoz ve mikronükleus oluşumu üzerine yaptıkları bir araştırmada belirli bir dozun üzerinde potansiyel olarak genotoksik olabileceği saptanmıştır. İnsan periferik kan lenfositlerinde UDKA'nın kromozom anomalilerine neden olup olmadığı ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle biz de çalışmamızda, insanda çeşitli hastalıkların tedavisinde yaygın olarak ve sürekli kullanılan UDKA'nın insan kromozomlarında anomali yapıp yapmadığını, insan periferik kan lenfositlerinde kromozom aberasyon (KA) testi ve mitotik indeks (MI) yöntemlerini kullanarak araştırmayı uygun bulduk. Yaptığımız bu çalışma, hem UDKA'yı kullanan insanların ilaca olan güvenlerini arttıracak hem de bilimsel alandaki önemli bir boşluğu dolduracaktır.

## MATERYAL VE METOT

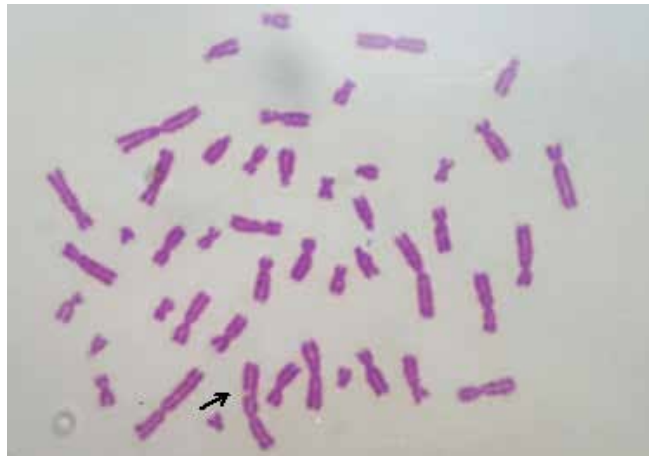
Bu araştırmada ilaç, alkol gibi maddeleri kullanmayan, sigara içmeyen ve aynı yaş grubunda olan (20-24 yaşlarında), sağlıklı iki bayan ve iki erkek bireyden uzman kişilerce alınan periferik kan, materyal olarak kullanılmıştır. Çalışmada test maddesi olarak, genel adı ursodeoksikolik asit ve ticari adı Ursactive (Pharmactive ilaç san. ve Tic. A.Ş., Tekirdağ, Türkiye) olan moleküler grade olmayan ilacın, suda hazırlanmış solüsyonları kullanılmıştır. Bu çalışmanın etik kurallara uygunluğu, Erciyes Üniversitesi Klinik Araştırmalar Etik Kurulu'nun 30.07.2015 tarih ve 2015/366 nolu kararı ile onaylanmıştır. UDKA'nın kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

**Kimyasal Adı (IUPAC):** (3 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,7 $\beta$ )-3,7-Dihydroxycholan-24-oic acid.**Genel Adı:** Ursodeoksikolik Asit**Sinonimleri:** Ursodeoxycholic acid, Actigall, Ursosan, Urso, Urso Forte**Ticari adı:** Ursactive**Cas No. (Reg No.):** 128-13-2**Kapalı Formül:** C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>**Açık Formül:****Molekül Ağırlığı:** 392.572 g/mol**Erime Noktası:** 203 °C

Evans et al., (1984) kullandığı protokol esas alınarak, kromozom aberasyonu testi için preparatlar hazırlanmıştır. Litaratüre göre (Fimognari et al., 2001) belirlenen test maddesinin suda çözülerek hazırlanan 3 farklı konsantrasyonu (10, 50 ve 100  $\mu$ g/ml) kültür ortamına ilave edilmiş ve hücrelerin test maddesiyle 24 ve 48 saat boyunca muamele edilmeleri sağlanmıştır. Hücre kültür süresinin bitiminden 2 saat önce (yani kültürün 70. saatinde) her tüpe 0.06  $\mu$ g/ml kolşisin eriyiği ilave edilmiştir. Kültür süresi olan 72. saatin bitiminde, tüpler 2000 rpm'de 5 dk santrifüj edilerek üstte kalan süpernatant atılmış ve hücreleri ihtiva eden 0.5-0.7 ml'lik sıvıya, hipotonik eriyik (%0,4 KCl) ilave edilerek, hücreler 37°C'de 15 dk muamele edilmiştir. Sürenin sonunda tüpler tekrar 1200 rpm'de santrifüj edilerek, her tüpe 5 ml olacak şekilde soğuk fiksatif ilave edilmiş ve bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Her fiksatif ilavesinden sonra tüpler santrifüj edilerek üstteki sıvı atılmış ve son santrifüjden sonra dipte kalan hücre süspanسیونundan preparatlar hazırlanmıştır. Bu

şekilde hazırlanan preparatlar 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve %5'lik Giemsa boya eriyiği ile 20 dk boyanmıştır. Kuruyan preparatlar entellan ile kapatılarak, mikroskopik incelemeler yapılmıştır.

Test maddesinin hücrelerdeki sitotoksik etkisini belirlemek için MI hesaplanmıştır. MI'yi belirlemek için çalışılan her bir kişinin her konsantrasyonuna ait preparatlarda toplam 3000 hücre incelenmiş ve mitoz bölünme geçiren hücrelerin oranı yüzde cinsinden hesaplanarak belirlenmiştir. Ayrıca maddenin genotoksik etkisinin belirlenmesi için de, iyi dağılmış kromozomlara sahip 100 hücrede (iki bayan, iki erkek toplam dört kişiden 400 hücre) KA'lar saptanmıştır. Preparatların incelenme aşamasında, hücrelerde gözlenen kromatid kırığı (Şekil 1), kromozom kırığı, fragment, disentrik kromozom, sister union (kardeş kromatid birleşimi) gibi yapısal KA verileri ayrı ayrı kaydedilmiştir. Bu çalışmada inceleme sırasında sayısal KA (poliploidi ve endoreduplikasyon) saptanmamış ve 'gap'lar anormallik olarak değerlendirilmemiştir.



**Şekil 1.** Kromatid kırığı bulunan metafaz plağı (50  $\mu$ g/ml UDKA, 24 saat muamele, X1000)

**İstatistiksel analiz SPSS 15.0 Windows** programı kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar  $p < 0.05$  anlamlılık düzeyine göre istatistiksel olarak önemli kabul edilmiştir. Yapısal KA'lar ve MI değerleri ile 24 ve 48 saatlik muamele sürelerinde farkın önemli olup olmadığı Tek Yönü Anova (Post Hoc Analiz-LSD Test) ile analiz edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

İnsan periferel kan lenfositleri, UDKA'nın literatüre (Fimognari et al., 2001) göre belirlenen 10, 50 ve 100

$\mu\text{g/ml}$ 'lik suda çözülerek hazırlanmış konsantrasyonları ile 24 ve 48 saat süresince muamele edilmiştir.

UDKA'nın 3 farklı konsantrasyon ile 24 saat muamele edilen insan periferel kan lenfositlerindeki yapısal KA, toplam KA/hücre ile MI değerleri Çizelge 1'de göstermiştir.

Uygulanan muamele süresinde (24 saat) meydana gelen KA'lar, kontrol ve pozitif kontrol (Mitomisin C; MMC) ile karşılaştırıldığında gruplar arasında farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir ( $p > 0.05$ ).

**Çizelge 1.** Değişik konsantrasyonlarda UDKA ile 24 saat muamele edilmiş olan insan periferel kan lenfositlerindeki kromozom anomalileri\*

Test maddesi	Muamele		Kromozomal Anomaliler Yapısal KA		Toplam KA/Hücre $\pm$ SD	MI $\pm$ SD
	Süre saat	Kons. $\mu\text{g/ml}$	Kromatid tipi	Kromozom tipi		
Kontrol	--	--	12	3	0.03 $\pm$ 0.01	6.06 $\pm$ 1.02
MMC (PK)	24	0.125	47	22	0.17 $\pm$ 0.04	2.89 $\pm$ 0.04
UDKA	24	10	14	2	0.04 $\pm$ 0.01	6.16 $\pm$ 0.59
		50	13	4	0.04 $\pm$ 0.01	5.99 $\pm$ 0.36
		100	16	3	0.04 $\pm$ 0.01	5.87 $\pm$ 1.11

\*Toplam 400 hücre incelendi. KA; Kromozomal anomaliler, MI; Mitotik indeks, MMC; Mitomisin C, PK; Pozitif kontrol, UDKA; Ursodeoksikolik asit.

İnsan periferel kan lenfositleri, UDKA'nın 10, 50 ve 100  $\mu\text{g/ml}$ 'lik konsantrasyonları ile 48 saat süresince muamele edilmiş ve yapısal KA, toplam KA/hücre ile MI değerleri Çizelge 2'de göstermiştir. Uygulanan

48 saatlik muamele süresinde meydana gelen KA'lar, kontrol ve pozitif kontrol ile karşılaştırıldığında gruplar arasında farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı saptanmıştır ( $p > 0.05$ ).

**Çizelge 2.** Değişik konsantrasyonlarda UDKA ile 48 saat muamele edilmiş olan insan periferel kan lenfositlerindeki kromozom anomalileri\*

Test maddesi	Muamele		Kromozomal Anomaliler Yapısal KA		Toplam KA/Hücre $\pm$ SD	MI $\pm$ SD
	Süre saat	Kons. $\mu\text{g/ml}$	Kromatid tipi	Kromozom tipi		
Kontrol	--	--	12	3	0.03 $\pm$ 0.01	6.06 $\pm$ 1.02
MMC (PK)	48	0.125	53	25	0.19 $\pm$ 0.04	3.12 $\pm$ 0.38
UDKA	48	10	17	4	0.05 $\pm$ 0.01	6.15 $\pm$ 1.41
		50	15	3	0.04 $\pm$ 0.02	6.53 $\pm$ 1.22
		100	18	4	0.05 $\pm$ 0.01	6.46 $\pm$ 0.97

\*Toplam 400 hücre incelendi. KA; Kromozomal anomaliler, MI; Mitotik indeks, MMC; Mitomisin C, PK; Pozitif kontrol, UDKA; Ursodeoksikolik asit.



UDKA'nın mitoz bölünme üzerindeki etkisini tespit etmek için MI hesaplanmıştır. Bu test maddesinin mitoz bölünme üzerindeki etkisine baktığımızda, hem 24 saatlik hem de 48 saatlik muamele sürelerinde, tüm konsantrasyonlarda (10, 50, 100 µg/ml) kontrol ve pozitif kontrole göre farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 1 ve Çizelge 2).

Dihidroksi safra asiti olan UDKA'nın kronik kolestatik karaciğer hastalıklarının tedavisinde artan bir şekilde kullanıldığı ve ayrıca immün modülatör özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (Roma et al., 2011). Çeşitli karaciğer hastalıklarında etkili antioksidan terapi olarak önerilen UDKA'nın gastroözofagal varislerin gelişimini geciktirdiği ve PBS'li hastalarda uzun süreli sağ kalımı sağladığı gösterilmiştir (El-Sherbiny et al., 2009; Liu et al., 2007).

UDKA toksisitesi ile moleküler mekanizmaları ve yan etkileri üzerine yapılan bir derlemede, UDKA'nın biyolojik olarak litokolik asite dönüştüğü ve bu asitin de DNA zincir kırıklarına neden olduğu rapor edilmiştir (Kotb, 2009). Bu araştırmaya göre UDKA'nın, sitotoksik ve antiproliferatif olduğu, ayrıca immün sistemi baskıladığı ve P53'ü inhibe ettiği de bildirilmiştir (Kotb, 2009). Kotb'un aksine bazı bilim adamları araştırmalarında, UDKA'nın hepatotoksisiteyi azaltacağını ve karaciğer koruyucusu olarak rol oynayabileceğini bildirmişlerdir (Galle et al., 1990; Ishizaki et al. 2005; Lukivskaya et al., 2006).

Deney hayvanlarında UDKA konjugatlarının; kolik asit konjugatları ile deoksikolik asit ve litokolik asitin neden olduğu ve karaciğer hasarı ile kolestazi engellediği rapor edilmiştir. Ayrıca yapay ya da biyomembranların milimolar düzeyde hidrofobik safra asitlerine maruz bırakıldıklarında, UDKA konjugatlarının membranı stabilize edici etkiye sahip olduğu da ifade edilmiştir (Beuers et al. 1998). İntrahepatik gebelik kolestazi (İGP), gebeliğin ilerleyen dönemlerinde annede kaşıntı ve sarılıkla karakterize, erken doğum ve ölü doğum riski bulunan nadir bir hastalık olup, gebelik süresince UDKA ile tedavi olan kadınların çocuklarında herhangi bir yan etki rapor edilmemiştir. UDKA gebeliğin üçüncü trimestrisinde İGP'de güvenli bir tedavi edici olarak düşünülmesine rağmen UDKA tedavisi tavsiye edilmeden önce daha kontrollü çalışmalara ihtiyaç olduğu rapor edilmiştir (Beuers et al. 1998).

UDKA'nın hücre koruyucu etkisinin, olasılıkla membranları koruma yeteneği ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Heumen and Bajaj, 1994). Nitekim UDKA'nın, *in vitro* olarak, izole edilmiş insan hepatosit

safra kanal membranında, kenodeoksikolik asit ile çözülen kolesterol ve fosfolipid miktarını düşürdüğü bulunmuştur (Lim et al., 1995). Bu çalışmada UDKA'nın daha çok hidrofobik asitlerle temas ettiği ve böylece polariteyi düşürdüğü, ayrıca membranlara bağlanarak, membranların akıcılığını ve stabilitesini etkileyebildiği ileri sürülmüştür (Lim et al., 1995).

Yeni safra asit türevlerinin insan göğüs karsinom hücrelerinde p53'ten bağımsız bir yolla apoptozu uyardığı belirtilmiştir (Im et al., 2001). Aynı şekilde başka bir çalışmada da, UDKA'nın apoptoz ve proliferasyon inhibisyonunu uyararak insan hepatomasını önlemek ve tedavi etmek için kimyasal bir ajan olarak kullanılabilirliği önerilmiştir (Liu et al., 2007). Fimognari et al., (2001), insan lenfositlerinde UDKA'nın mikronükleus indüksiyonu, hücre döngüsü ve apoptoz gibi hücrel stres belirteçlerini çalışmışlardır. Araştırmacılar bu çalışmada, UDKA'nın ve tauroursodeoksikolik asit (TUDKA)'nın insan lenfosit hücreleri üzerindeki etkisine bakmışlardır. UDKA'nın 10, 30 ve 100 µg/ml dozları ile TUDKA'nın 10, 30, 100, 300 ve 1000 µg/ml dozlarını kullanmışlardır. Yapılan bu çalışmada, UDKA'nın 100 µg/ml dozunda mikronükleusu indüklediğini fakat diğer dozlar ile TUDKA'nın dozlarının mikronükleus oluşumunu etkilemediğini belirtmişlerdir. Biz de yaptığımız bu çalışma ile UDKA'nın uyguladığımız tüm dozlarında (10, 50 ve 100 µg/ml) kontrole göre hem MI'yı hem de KA'yı etkilemediğini belirledik.

Kotb, (2009) ve Fimognari et al. (2001) tarafından yapılan araştırmalarda UDKA'nın genotoksik etkileri olabileceği bildirilmesine rağmen insan periferik kan lenfositlerinde *in vitro* olarak yaptığımız bu çalışmada, herhangi bir sitotoksik ve genotoksik etki bulamadık. Yıllarca bu ilacı kullanmak zorunda olan hastalar açısından düşünüldüğünde tarafımızca bulunan sonuçlar sevindiricidir.

Sonuç olarak, test maddesi olarak kullandığımız UDKA'nın, uyguladığımız dozlarda insan periferik kan lenfositlerinde, sitotoksik ve genotoksik etki göstermediği bulunmuştur. Ayrıca gelecekte, ileri genotoksite testleri kullanılarak yapılacak başka çalışmalarla, bu ilacın genotoksik etkisine dair bilgilerin güncellenmesi önerilmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: FEB 2016/06-HIDEP).

**KAYNAKLAR**

- Beuers U, Boyer JL, Paumgartner G, 1998. Ursodeoxycholic Acid in Cholestasis: Potential Mechanisms of Action and Therapeutic Applications. *Hepatology*, 28(6): 1449-1453.
- Burnat G, Majka J, Konturek PC, 2010. Bile acids are multifunctional modulators of the Barrett's carcinogenesis. *J. Physiol. Pharmacol.*, 61: 185-192.
- Dodo M, Owen RW, Thompson MH, Hill MJ, 1984. A comparison of the effects of chenodeoxycholic acid and ursodeoxycholic acid treatment on faecal bile acid profiles in healthy subjects. *Biochem. SOC. Trans.*, 12: 862-863.
- El-Sherbiny GA, Taye A, Abdel-Raheem IT, 2009. Role of ursodeoxycholic acid in prevention of hepatotoxicity caused by amoxicillin-clavulanic acid in rats. *Ann Hepatol.*, 8(2):134-40.
- Evans HJ, Kilbey BJ, Legator M, Nicholls W, Ramel C (1984) Handbook of Mutagenicity Test Procedures. Human Peripheral Blood Lymphocytes for The Analysis of Chromosome Aberrations in Mutagen Tests. Elsevier Science Publishers, BV, 405-406.
- Fimognari C, Nüsse M, Cesari R, Forti GC, and Hrelia P, 2001. Micronuklei induction, cell cycle delay and apoptosis as markers of cellular stress caused by ursodeoxycholic acid in human lymphocytes. *Mutation Research*, 495: 1-9.
- Galle PR, Theilmann L, Raedsch R, Otto G, Stiehl A, 1990. Ursodeoxycholate reduces hepatotoxicity of bile salts in primary human hepatocytes. *Hepatology*, 12 (3 Pt 1):486-91.
- Glantz L, Avramovich A, Trembovler V, Gurvitz V, Kohen R, Eidelman LA, Shohami E, 2005. Ischemic preconditioning increases antioxidants in the brain and peripheral organs after cerebral ischemia. *Exp. Neurol.*, 192: 117-124.
- Guarino MPL, Altomare A, Cocca S, Emerenziani S, Cicala M, 2013. Ursodeoxycholic acid therapy in gallbladder disease, a story not yet completed. *World J Gastroenterol*, 19(31): 5029-5034.
- Heuman DM, Bajaj R, 1994. Ursodeoxycholate conjugates protect against disruption of cholesterol-rich membranes by bile salts. *Gastroenterology*, 106: 1333-41.
- Higashi H, Setoguchi T, and Katsuki T, 1978. Interconversion between chenodeoxycholic acid and ursodeoxycholic acid in anaerobic cultures of intestinal bacteria and reduction of 7-ketolithocholic acid to both bile acids. *Acta Hepatol. Jpn.* 19: 803.
- Hofmann AF, 2011. Herbert Falk: a vital force in the renaissance of bile acid research and bile acid therapy. *Dig Dis. Sci.*, 29: 23-3.
- Hofmann AF, Hagey LR, 2008. Bile acids: chemistry, pathochemistry, biology, pathobiology, and therapeutics. *Cell. Mol. Life Sci.* 65: 2461-2483.
- Im EO, Choi YH, Paik KJ, Suh H, Jin Y, Kim KW, Yoo YH, Kim ND, 2001. Novel bile acid derivatives induce apoptosis via a p53-independent pathway in human breast carcinoma cells. *Cancer Lett*, 163: 83-93.
- Ishizaki K, Imada T, Tsurufuji M, 2005. Hepatoprotective bile acid 'ursodeoxycholic acid (UDCA)' Property and difference as bile acids. *Hepatology Res.*, 33(2):174-7.
- Kotb MA, 2009. Ursodeoxycholic acid in neonatal hepatitis and infantile paucity of intrahepatic bile ducts: Review of a historical cohort. *Dig. Dis. Sci.*, 54: 2231-2241.
- Kotb MA, 2012. Molecular Mechanism of Ursodeoxycholic Acid Toxicity & Side Effects: Ursodeoxycholic Acid Freezes Regeneration & Induces Hibernation Mode. *Molecular Sciences*, 13: 8882-8914.
- Lim AG, Jazrawi RP, Northfield TC, 1995. The ursodeoxycholic acid story in primary biliary cirrhosis. *Gut*, 37 (3): 301-304.
- Lindor KD, Kowdley KV, Luketic VAC, Harrison ME, McCashland T, Befeler AS, Harnois D, Jorgensen R, Petz J, Keach J et al., 2009. High dose ursodeoxycholic acid for the treatment of primary sclerosing Cholangitis. *Hepatology*, 50: 808-814.
- Liu H, Oin CY, Han GO, Xu HW, Meng M, Yang Z, 2007. Mechanism of apoptotic effects induced selectively by ursodeoxycholic acid on human hepatoma cell lines. *World J Gastroenterol*, 13 (11): 1652-1658.
- Lukivskaya O, Zavodnik L, Knas M, Buko V, 2006. Antioxidant mechanism of hepatoprotection by ursodeoxycholic acid in experimental alcoholic steatohepatitis. *Adv Med Sci.*, 51:54-9.
- Makino I, Tanaka H, 1998. From a choleric to an immunomodulator: Historical review of ursodeoxycholic acid as a medicament. *Journal of Gastroenterology and Hepatology*, 13: 659-664.
- Owen RW, Wait R, Bilton RF, 1988. Biotransformation of ursodeoxycholic acid by *Pseudomonas* sp NCIB 10590. *Journal of Lipid Research*, 29: 459-468.
- Pusl T, Beuers U, 2006. Ursodeoxycholic acid treatment of vanishing bile duct syndromes. *World J Gastroenterol*, 12(22): 3487-3495.
- Roma MG, Toledo FD, Boaglio AC, Basiglio CL, Crocenzi FA, 2011. Sánchez Pozzi EJ. Ursodeoxycholic acid In cholestasis: linking action mechanisms to therapeutic applications. *Clin Sci (Lond)*, 121(12):523-44.
- Salvioli G, Salati R, Lugli R, Zanni C, 1983. Medical treatment of biliary duct stones: effect of ursodeoxycholic acid administration. *Gut*, 24: 609-614.
- Song P, Zhang Y, and Klaassen CD, 2011. Dose-Response of Five Bile Acids on Serum and Liver Bile Acid Concentrations and Hepatotoxicity in Mice. *Toxicological Sciences*, 123(2): 359-367.

## Theoretical Investigation of The Molecular Structure, Conformational and Nonlinear Optical Properties of Picolinic Acid and Its Derivatives

Güventürk UĞURLU<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this paper, ab initio Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT), using Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) hybrid density functional, calculations have been performed to characterize the ground state geometrical energy, the dipole moment ( $\mu$ ), polarizability ( $\alpha$ ), the hyperpolarizability ( $\beta$ ) of picolinic acid (PA), picolinamide (PAA) and picolinic acid hydrazide (PAH) molecules using the 6-311++G (d, p) basis set. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shifts were calculated by GIAO approach by using B3LYP/6-311+G (2d, p) and HF/6-31G (d) level of theory. Also,  $E_{\text{HOMO}}$  (the highest occupied molecular orbital energy),  $E_{\text{LUMO}}$  (the lowest unoccupied molecular orbital energy), HOMO-LUMO energy gap ( $\Delta E_{\text{g}}$ ), the dipole moment ( $\mu$ ), polarizability ( $\alpha$ ) and the hyperpolarizability ( $\beta$ ) are investigated as a function of the torsional angle, for each molecule. In addition, the trends in the calculated torsional potentials, barrier heights and energy differences between conformers are discussed. The trans-conformers of the studied molecules were found to be most stable among their conformers. The potential barrier height of cis-conformers are at 13.24, 10.69, and 9.56 with DFT/B3LYP level of the theory 6-311++G (d, p) basis set and at the HF/6-311++ G (d, p) 13.53, 10.94, and 10.55 kcal/mol, respectively. The structural parameters of the studied molecule compared with the data given in the literature.

**Keywords** Picolinic acid, DFT calculation, NMR, Non-linear optical properties

## Pikolinik Asit ve Türevlerinin Moleküler Yapısının, Konformasyonel ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

**ÖZET:** Bu çalışmada, Pikolinik asit (PAA), pikolinamid (PAA) ve pikolinik asit hidrazid (PAH) moleküllerinin taban (temel) durum geometrik enerjisini, dipol momentini ( $\mu$ ), polarizebilitesi ( $\alpha$ ) ve hiperpolarizebilitesini ( $\beta$ ) belirlemek için *ab-initio* Hartree-Fock (HF) ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) hibrit fonksiyonelli Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR kimyasal kayma hesaplamaları GIAO yaklaşımına göre B3LYP/6-311+G (2d, p) ve HF/6-31G (d) yöntemleri ile yapılmıştır. Ayrıca, her molekül için,  $E_{\text{HOMO}}$  (en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi) ve  $E_{\text{LUMO}}$  (en düşük boş moleküler orbital enerjisi),  $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$  enerji gap ( $\Delta E_{\text{g}}$ ), dipol momentini ( $\mu$ ), polarizebilite ( $\alpha$ ) ve hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri torsiyon açının fonksiyonu olarak araştırıldı. Bunlara ek olarak, Konformerler arasındaki hesaplanmış torsiyonal potansiyelleri, bariyer yükseklikleri ve enerji farkları tartışıldı. Çalışılan moleküllerin trans-konformerlerinin konformerler arasında en kararlı oldukları bulundu. Cis-konformers durumunda potansiyel bariyer yüksekliğinin DFT / B3LYP/6-311 ++ G (d, p) yönteminde 13.24, 10.69 ve 9.56 olduğu, HF / 6-311++G (d, p) yönteminde ise 13.53, 10.94 ve 10.55 kkal / mol olduğu sırasıyla bulunmuştur. Çalışılan molekülün yapısal parametreleri, literatürde verilen verilerle karşılaştırılmıştır.

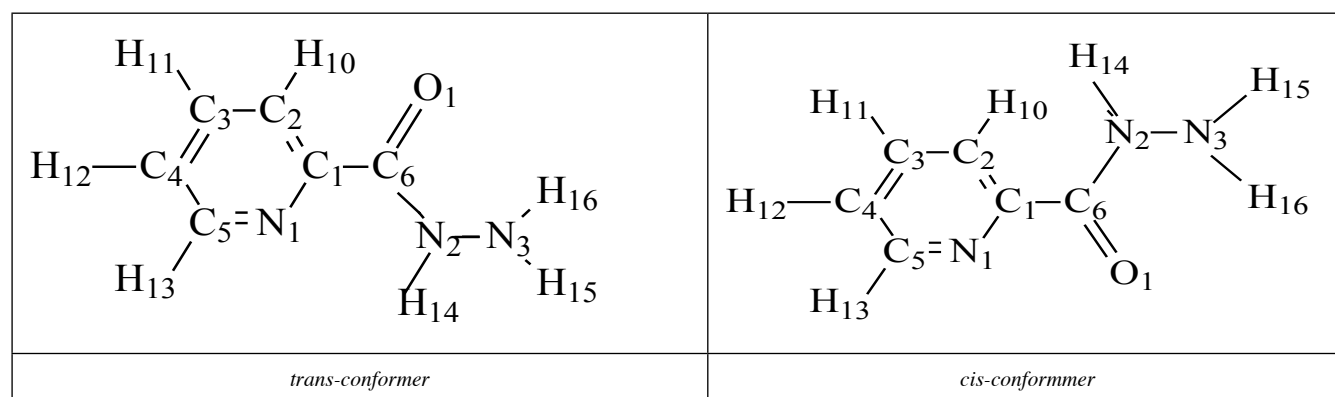
**Anahtar Kelimeler** Pikolinik asit, DFT hesaplama, NMR, Nonlineer optik özellikler

<sup>1</sup> Güventürk UĞURLU (0000-0003-4171-7879), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kars, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Güventürk UĞURLU, gugurlu@kafkas.edu.tr

## INTRODUCTION

Picolinic acid, commonly known as PA, is pyridine derivative, which attracts great interest because of molecular properties biological and chemical. It is an isomer of nicotinic acid and isonicotinic acid with six membered ring structures. In recent years, pyridine and its derivatives have been widely investigated and analyzed owing to their interest in bioactivities and employment in pharmaceutical and in other industrial areas. (Pierrat et al., 2005). Picolinic acid is defined in varied biological environment as blood serum, mother milk, pancreatic juice and gastral homogenates (Dazzi et al., 2001; Rebello et al., 1982). During the digestion, it is secreted into the intestine and absorption of essential metals. (Evans, 1989). So, it is a body's chelator and acts as a chelating agent of elements such as chromium, zinc, manganese, copper, iron, and molybdenum in the body. It is used in food preservation, pharmaceutical and textile industry (Kiec et al., 2003; Ahren, 2001). It is known that 2-picolinic acid is terminal tryptophan metabolite, and its anion has been used as a valuable chelating ligand. Besides, 2-picolinic acid is not only a potential proton acceptor but also proton donor depending on deprotonated groups (Kukovec et al., 2008). Picolinic acid and its derivatives are used as building block in photovoltaic devices (Liu et al., 2014; Matsuda et al., 2004). Recently, nonlinear optical properties of picolinic acid complexes have

been investigated. The nonlinear optical materials have received great interest because of advances in optical processing and opto-electronic technology. A great deal of research has been devoted to investigating different types of nonlinear optical (NLO) materials (Andraud et al., 1994; Lipscomp et al., 1981) to design excellent NLO materials which show potential application in modern communication technology, data storage and optical signal processing (Uyeda et al., 2002; Marder et al., 1983). In the particular, organic nonlinear optical materials have shown great promise around photonics due to their useful physical and optical properties. Theoretical study has been played a crucial role in designing and development of novel materials for nonlinear optics. The physical and chemical properties of a substance are strongly related to both its geometrical and electronic structures. In this work, molecular structure, dipole moment, relative energies, rotational barriers, polarizability, first static hyper polarizability, potential energy scan, the electronic structure and HOMO-LUMO energies of above-mentioned molecule have been studied.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts calculations have been performed. The molecular structure using numbering scheme of the picolinic acid hydrazide is given in Figure 1. The cis-conformer is the structure in which the nitrogen ( $\text{N}_1$ ) of pyridine and the carbonyl group are not on the same sides. In case of trans-conformer, they are in the same sides.



**Figure 1.** Molecular structure of picolinic acid hydrazide numbering scheme.

## Computational Method

Computational calculations on the isolated molecules were performed by the aid of Gaussian 09W program package and Gauss view 5.0 molecular visualization programs (Frisch et al., 2010; Dennington et al., 2009) in the gas phase. The geometric parameters

of picolinic acid (PA), picolinamide (PAA) and picolinic acid hydrazide (PAH) molecules in the equilibrium state were optimized at HF (Moller et al., 1934) and DFT with Becke's three parameter hybrid functional (B3) (Becke et al., 1988) and combined with gradient corrected correlation functional of Lee–Yang–Parr (LYP) (Lee et

al., 1988; Becke, 1993) and employing 6-311++G (d,p) basis set (Francl et al., 1982; Rassolov et al., 2001). In order to obtain the best stable structures, Conformational analysis of the optimized molecule was performed as a function of dihedral angle which was varied between 0 and 180° with increments of 10° both HF/6-31++G\*\* and B3LYP/6-31++G\*\* level of theory. The minimum of each PES was referred to as zero. Rotational barriers at 0° [ $\Delta E_0 = E(\phi=0^\circ) - E(\text{equilibrium})$ ], at 90° [ $\Delta E_{90} = E(\phi=90^\circ) - E(\text{equilibrium})$ ] and at 180° [ $\Delta E_{180} = E(\phi=180^\circ) - E(\text{equilibrium})$ ] were calculated by using the energies of the respective optimized structures. After optimization, at all optimized structures of the title compounds obtained B3LYP/6-311++G (d,p) and HF/6-311++G (d,p) level of theory, the  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  based on finite field approach and energy differences of  $E_{\text{LUMO}}$  were calculated in the same as level of theory. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts were calculated by GIAO

approach by using B3LYP/6-311+G (2d, p) and HF/6-31G (d) level of theory (McLean et al., 1980; Krishnan et al., 1980)

## RESULTS AND DISCUSSION

### Structural Results and Energies

The equilibrium state structures of picolinic acid, picolinamide and picolinic acid hydrazide molecules obtained by the HF/6-311++G (d,p) and DFT/6-311++G (d,p) methods are compiled. It is found that, in three of the compounds, dihedral angle between the pyrimidine ring and carbonyl group is almost planar. The calculated values of the electronic, dipole moment, polarizability, hyperpolarizability, HOMO, LUMO energy and energy gap ( $\Delta E_g$ ) at the ground-state equilibrium geometry of studied molecules are listed in Table 1.

**Table 1.** The electronic, HOMO, LUMO energy, dipole moment, polarizability, hyperpolarizability, and energy gap ( $\Delta E_g$ ) of equilibrium conformers of title compounds

		B3LYP/6-311++G (d, p)					
Electronic Energy (a.u)	$\mu$ (D)	$\alpha$ (a.u)	$\beta$ (a.u)	$E_{\text{HOMO}}$ (a.u)	$E_{\text{LUMO}}$ (a.u)	$\Delta E_g$ (eV)	
PA	-436.9895188	5.96	80.09	40.85	-0.285578	-0.083905	5.4877
PAA	-417.1188787	3.42	85.57	41.95	-0.262983	-0.067039	5.3318
PAH	-472.4537888	3.12	95.67	86.03	-0.26462	-0.068704	5.3311
		HF/6-311++G (d, p)					
PA	-434.4300319	6.03	73.07	67.73	-0.375896	0.027884	10.9873
PAA	-414.5965497	3.64	77.74	65.82	-0.361173	0.033023	10.7265
PAH	-469.6049508	3.36	86.23	84.74	-0.362946	0.0323	10.755

The X-ray crystal structures for these three molecules are available in the literature and the torsion angle obtained at X-Ray crystal structures is 4.8° (Takusagawa and Shimada, 1973) for PA and -18.1° (Gerzon et al., 2012) for PAA. In this analysis, calculations were done for PA, PAA and PAH of the studied molecule in the ground state and tabulated in the Table 2. At the B3LYP/6-311++G (d, p) and HF/6-311++G (d, p), the bond lengths C5-N1 of PA, PAA and PAH have been calculated as 1.334, 1.334, 1.334, 1.318, 1.318 and 1.317 Å whereas the corresponding reported value is 1.343 (Takusagawa and Shimada, 1973), 1.334 (Jose et al., 2006) (Gerzon et al., 2012).

For C1-C6, as 1.511, 1.514, 1.511, 1.510, 1.512 and 1.511 Å whereas the corresponding reported value is 1.513 (Takusagawa and Shimada, 1973), 1.496 (Jose et al., 2006) (Gerzon et al., 2012) and for C6-O1 as 1.204, 1.222, 1.224, 1.180, 1.197 and 1.199 Å whereas the corresponding reported value is 1.214 (Takusagawa and Shimada, 1973), 1.253 (Jose et al., 2006) (Gerzon et al., 2012) and 1.235 (Zareef et al., 2006), respectively. In both methods, the bond angles C2-C1-N1 of PA, PAA and PAH have been calculated as 123.5, 123.2, 123.3, 123.6, 123.3 and 123.4 Å whereas the corresponding reported value is 120.6 (Takusagawa and Shimada, 1973), 123.7 (Zareef et al., 2006).

**Table 2.** Selected structural parameters of picolinic acid and its derivatives.

Bond lengths (Å)									
		C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-N1	N1-C1	C1-C6	C6-O1
<u>PA</u>	DFT	1.393	1.391	1.393	1.394	1.334	1.339	1.511	1.204
	HF	1.382	1.384	1.383	1.385	1.318	1.320	1.510	1.180
	Exp <sup>a</sup> .	1.382	1.391	1.366	1.386	1.343	1.344	1.513	1.214
<u>PAA</u>	DFT	1.394	1.391	1.393	1.394	1.334	1.340	1.514	1.222
	HF	1.384	1.383	1.383	1.385	1.318	1.321	1.512	1.197
	Exp <sup>b</sup> .	1.386(2)				1.334(2)	1.370(2)	1.496(2)	1.253(2)
<u>PAH</u>	DFT	1.395	1.391	1.392	1.395	1.334	1.340	1.511	1.224
	HF	1.384	1.384	1.383	1.386	1.317	1.321	1.511	1.199
	Exp <sup>c</sup> .								1.235
Bond angles (°)									
		C2-C1-C6	C2-C1-N1	C6-C1-N1	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-C5		
<u>PA</u>	DFT	120.8	123.5	115.7	118.0	119.0	118.8		
	HF	120.1	123.6	116.2	117.7	119.0	118.5		
	Exp <sup>a</sup> .	119.8	120.6	119.5	119.6	119.2	119.0		
<u>PAA</u>	DFT	119.1	123.2	117.7	118.3	118.8	118.5		
	HF	119.0	123.3	117.7	118.0	118.9	118.3		
	Exp <sup>b</sup> .			117.2(1)					
<u>PAH</u>	DFT	119.0	123.3	117.7	118.3	118.9	118.5		
	HF	118.8	123.4	117.8	118.0	118.9	118.3		
	Exp <sup>c</sup> .		123.7		118.9	118.5	118.9		
Torsion Angles (°)									
		C2-C1-C6-O1	N1-C1-C6-O1	C2-C3-C4-C5	C1-C2-C3-4				
<u>PA</u>	DFT	0.0	180.0	0.0	0.0				
	HF	0.0	-180.0	0.0	0.0				
	Exp <sup>a</sup> .	4.8							
<u>PAA</u>	DFT	0.0	-180.0	0.0	0.0				
	HF	0.0	-180.0	0.0	0.0				
	Exp <sup>b</sup> .	-17.5	162.4(2)						
<u>PAH</u>	DFT	0.0	180.0	0.0	0.0				
	HF	0.0	180.0	0.0	0.0				
	Exp <sup>c</sup> .								

<sup>a</sup>taken from Takusagawa and Shimada, 1973, <sup>b</sup>taken from Gerzon et al., 2012, <sup>c</sup>taken from Zareef et al., 2006.

For C6-C1-N1, as 115.7, 117.7, 117.7, 116.2, 117.7 and 117.8 Å whereas the corresponding reported value is 1.513 (Takusagawa and Shimada, 1973), 1.496 (Jose et al., 2006) (Gerzon et al., 2012) and for C6-O1 as 1.204,

1.222, 1.224, 1.180, 1.197 and 119.5 (Takusagawa and Shimada, 1973), 117.2 (Pierrat et al., 2005) Å (Gerzon et al., 2012), whereas the corresponding reported value is 1.214 (Takusagawa and Shimada, 1973), 1.253 (Jose

et al., 2006) (Gerzon et al., 2012) and 1.235 (Zareef et al., 2006), respectively. As the optimized structural parameters (bond length and bond angles) calculated by HF, DFT/B3LYP with 6-311++G (d,p) basis set are compared with the XRD experimental data (Takusagawa and Shimada, 1973; Zareef et al., 2006).

### Conformational Analysis and Torsional Barriers

Conformational analysis of the optimized molecule was performed as a function of dihedral angle. The dihedral angle was defined as:  $\phi = \text{N1-C1-C6-O1}$ . The dihedral angle  $\phi$  is the C1-C6 single bond about which internal rotation forms clearly different conformations. This search focused on the alteration of  $\phi$  torsional angle to determine the relative stabilities of the different conformers existing on PEY. To obtain potential energy surface of dihedral angles,  $\phi = \text{N1-C1-C6-O1}$  of the optimized molecular geometry (trans-conformer) was varied with increments of  $10^\circ$  starting from  $0^\circ$  throughout 36 steps while all other structural parameters were optimized and the result of potential

energy surface is shown Figure 2 (a) and (b). Rotational barriers at  $0^\circ$  [ $\Delta E_0 = E(\phi=0^\circ) - E(\text{equilibrium})$ ], at  $90^\circ$  [ $\Delta E_{90} = E(\phi=90^\circ) - E(\text{equilibrium})$ ] and at  $180^\circ$  [ $\Delta E_{180} = E(\phi=180^\circ) - E(\text{equilibrium})$ ] were computed by using the energies of the optimized structures. The results are shown in Figure 2 (a) and (b). As seen from Figure 2 (a) and (b), In both methods generated qualitatively parallel form of the torsion potential. The conformational analysis calculations at the HF/6-311++G (d,p) and B3LYP/6-311++G(d,p) showed that potential energy surface have two energy minima and a transition state structures.

The low-energy conformers were obtained at  $\pm 180^\circ$  (trans-conformer). Maxima energy conformers were seen at  $0^\circ$  dihedral angle (cis conformer). The trans-conformers of the studied molecules were found to be most stable among their conformers. The potential barrier height of cis- conformers are at 13.24, 10.69, and 9.56 with DFT/B3LYP level of the theory 6-311++G (d, p) basis set and at the HF/6-311++ G (d, p) 13.53, 10.94, and 10.55 kcal/mol, respectively.

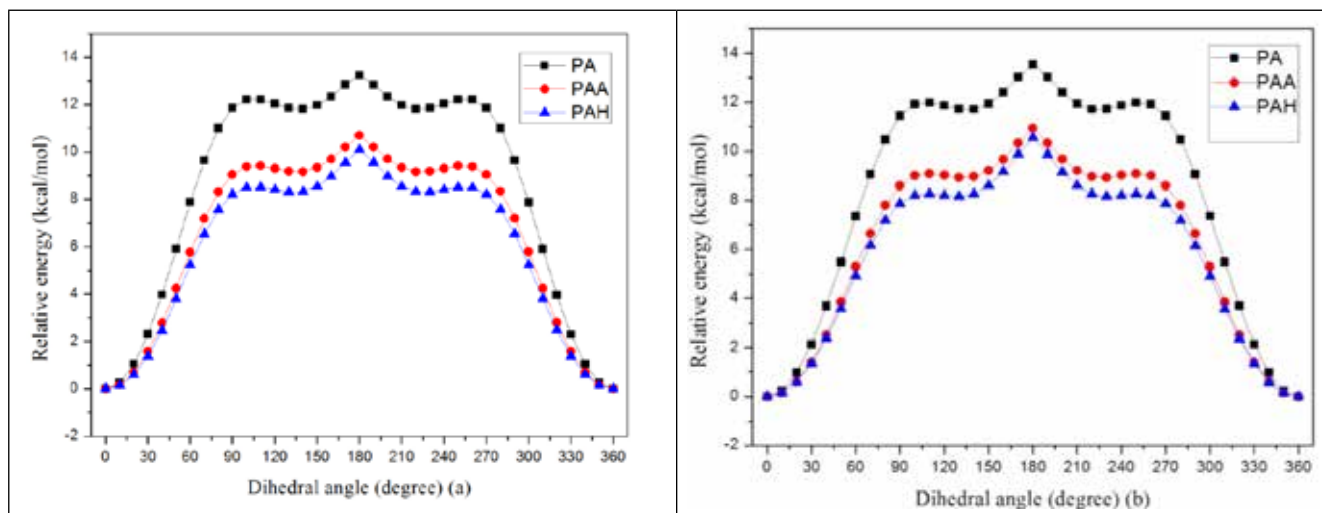


Figure 2. The potential energy surface (PES) (a) at the B3LYP/6-311++G (d,p), (b) HF/6-311++G (d,p).

### Dipole Moment, Linear and Non-Linear Optical Effects (NLO)

Non-linear optics is the study of the interactions of light with matter under conditions in which the non-linear response of the atoms plays an important role. Some of the nitro substituted pyridine materials show efficient NLO properties that can be used in various non-linear optical devices. It is well

known that the higher values of the  $\mu$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  are important for more active NLO properties. In this study dipole moment, polarizability and the second order polarizability or first hyperpolarizability of the titled molecule were investigated by using HF and B3LYP method at 6-311++G (d, p) basis set. The following equations (1, 2, 3) are used for calculating the magnitude of  $\mu$ ,  $\alpha$  and  $\beta$

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

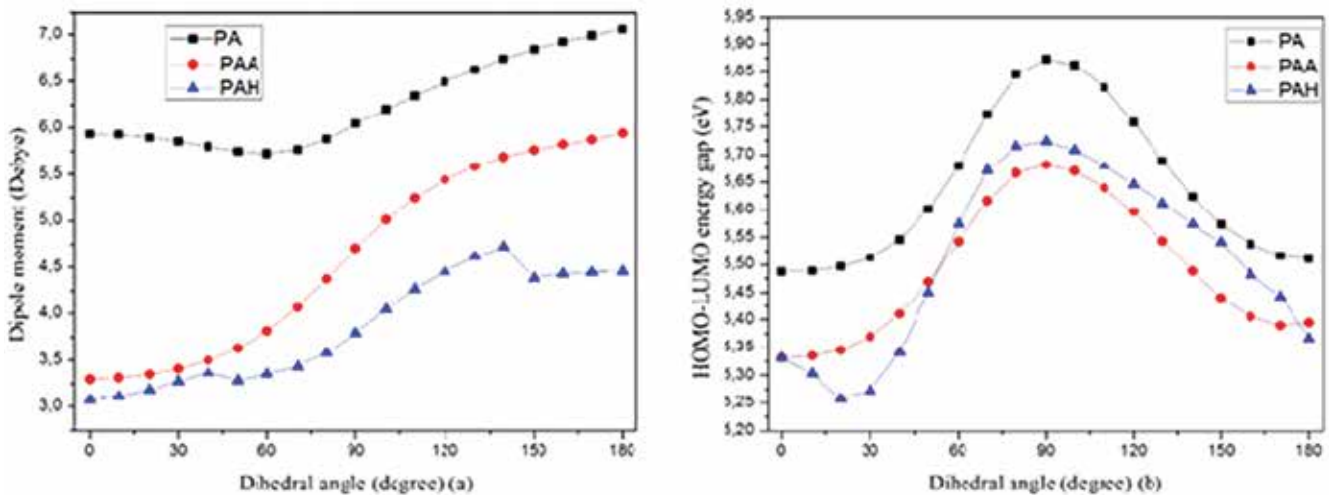
$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xvz} + \beta_{yyz})^2} \quad (3)$$

Where, the  $\mu$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  using the  $x$ ,  $y$ ,  $z$  components are defined as (Petek et al., 2006; Mol, 2010). The  $\mu$ ,  $\Delta E_g$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  were calculated by using 6-311++G(d,p) basis set at the HF and DFT (B3LYP) of picolinic acid (PA), picolinamide (PAA) and picolinic acid hydrazide (PAH) molecules. The results are shown in Figure 3 (a), (b) and Figure 4 (a), (b), respectively. As results, the dipole moment in a molecule is very

important electronic property and was used to study the intermolecular interactions involving the van der Waal type dipole-dipole forces.

HOMO-LUMO energy differences, dipole moment, linear polarizability and the first hyperpolarizability values of PA, PAA and PAH are investigated as a function of the torsional angle using B3LYP/6-311++G (d,p) level of theory.



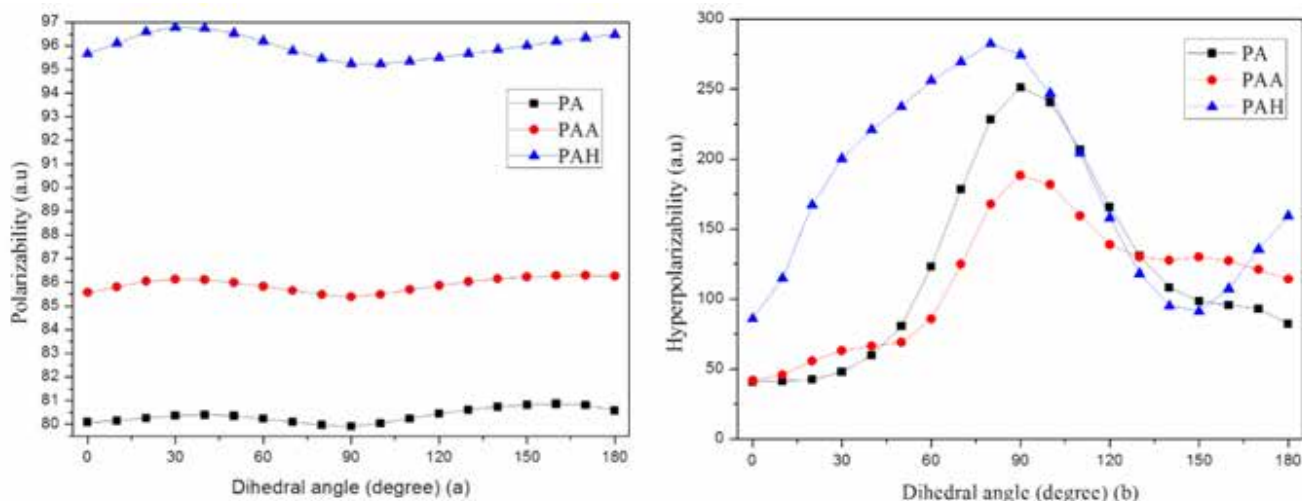
**Figure 3.** (a) The dipole moment ( $\mu$ ) and (b) the HOMO-LUMO energy gap at the B3LYP/6-311++G (d,p).

As seen from Figure 3 (a), dipole moment values of trans conformers of all the molecules are lower than that of cis-conformer. PA has the highest dipole moment value when comparing the other studied molecules. The calculation results showed that behavior of  $\alpha$  of

studied molecules as a function of torsion angle have the similar trend.

That is, according to the orthogonal conformation ( $90^\circ$ ) of the molecules, the polarizability curves are almost symmetric.





**Figure 4.** (a) Linear polarizability ( $\alpha$ ) and (b) first order hyperpolarizabilities ( $\beta$ ) at the B3LYP/6-311++G (d,p).

The computed results demonstrate that the values of HOMO-LUMO energy differences and the first hyperpolarizability at the dihedral angle of  $90^\circ$  are maximum, whereas this condition does not obtain for

### NMR Spectral Investigations

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR values of conformers picolinic acid, picolinamide and picolinic acid hydrazide molecules have been calculated and given in Tables 3. The atomic positions are numbered as given in Figure 1. Calculations performed with GIAO/DFT and GIAO/

the polarizability. As a result, behavior of MO energy gap of studied molecules as a function of torsion angle are of the similar trend.

HF methods were used the B3LYP/6-311+G (2d, p) and HF/6-31G (d) level of theory. Comparison of the calculated and experimental  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR values indicates that results of HF/ 6-31G (d) are in good agreement with experimental data (Gerzon et al., 2012).

**Table 3** The theoretical  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts values of PA, PAA and PAH molecules (Gerzon et al., 2012).

Atoms	B3LYP/6311+G (2d, p)			HF/6-31G(d)			
	C1	C2	Exp <sup>b</sup>	C3	C1	C2	C3
1-C	154.6	157.6	150	157	145.3	147.6	147
2-C	128.3	127.3	121.9	127	120.9	120	120
3-C	142.5	141.2	137.6	141.1	136.9	135.8	135.8
4-C	130.8	129.4	126.4	129.5	121.2	120.1	120.2
5-C	152.7	153	148.4	153.3	143.7	143.6	143.8
6-C	167.8	168.4	166	170	151	156.7	158.1
10-H	8.55	8.62	8.12	8.58	8.2	8.23	8.2
11-H	8.07	7.99	7.98	7.96	7.96	7.86	7.85
12-H	7.64	7.52		7.51	7.26	7.14	7.15
13-H	10.58	7.59	8.63	8.79	8.62	5.96	8.58
14-H	8.82	8.81	8.05	8.66	8.26	8.58	6.79
15-H		4.62		3.25		3.7	2.26
16-H				3.25			2.26

## CONCLUSION

In this paper, the ground state geometrical energy,  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E_g$  and NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of picolinic acid (PA), picolinamide (PAA) and picolinic acid hydrazide (PAH) molecules are examined as a function of the torsional angle both HF/6-311++G (d,p) and B3LYP/6-311++G(d,p) level of the theory, for each molecule.

The tendency in the calculated torsional potentials, barrier heights, and energy differences between conformers are discussed.

The trans-conformers of the studied molecules were found to be most stable among their conformers. The potential barrier height of cis- conformers are at 13.24, 10.69, and 9.56 with DFT/B3LYP level of the theory 6-311++G (d, p) basis set and at the HF/6-

311++ G (d, p) 13.53, 10.94, and 10.55 kcal/mol, respectively. The computed results demonstrate that values of the  $\Delta E_g$  and the  $\beta$  at the dihedral angle of  $90^\circ$  are maximum, whereas this condition isn't obtained for the  $\alpha$ . The calculation results showed that behavior of  $\alpha$  of studied molecules as a function of torsion angle have the similar trend. That is, according to the orthogonal conformation ( $90^\circ$ ) of the molecules, the  $\alpha$  curves are almost symmetric. The results show that the internal rotation behavior and  $\Delta E_g$  of all molecules is almost similar.

Comparison of the calculated and the experimental  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR values indicates that results of HF/6-31G (d) and B3LYP/6-311++G (d,p) level of the theory are in a good agreement with experimental data for picolinamide.

## REFERENCES

- Ahren, B., 2001. Reducing plasma free fatty acids by acipimox improves glucose tolerance in high-fat fed mice. *Acta Physiologica Scandinavica*, 171:161-167.
- Andraud C., Brotin T., Garcia C., Pelle F., Goldner P., Bigot B., Collet A. 1994. Theoretical And Experimental Investigations Of The Nonlinear-Optical Properties Of Vanillin, Polyvanillin, and Bisvanillin Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 2094-2102.
- Becke A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A*, 38(6):3098-310.
- Becke, A. D., 1993. Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, 98 (7): 5648-5652.
- Dazzi, C, Candiano G, Massazza S, Ponzetto A, Varesio L. 2001. New highperformance liquid chromatographic method for the detection of picolinic acid in biological fluids. *J Chromatogr*, 751:61-68.
- Dennington R., Keith T., Millam J., 2009. Semichem Inc., GaussView, Version 5, Shawnee Mission KS.
- Evans., G. W. 1989. The effect of chromium picolinate on insulin controlled parameters in humans. *International Journal of Biosocial and Medical Research*, 11: 163-180.
- Franci M.M., Pietro W.J., Hehre W.J., Binkley J.S., Gordon, M.S., DeFrees D.J., Pople, J.A, 1982. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *Chem. Phys*, 77 3654-3665
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Vreven T.J., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox D J, 2010. Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Gerzon E. D., Aisle J. M., Marilia G.-G., Jeans W. R., Jines E. 2012. *Contreras Crystal Structure. Theory and Applications*, 1, 30-34
- Jose, S.P., Mohan, S, 2006. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of 2-aminopyridine and 2-amino picoline. *Spectrochim. Acta A*, 64, 240
- Kiec-Kononowicz, K. and Szymanska, E, 2002. Antimycobacterial activity of 5-arylidene derivatives of hydantoin. *Farmaco*, 57, 909-916.
- Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. and Pople, J. A, 1980. Self-consistent molecular-orbital methods. 20. basis set for correlated wave-functions. *J. Chem.Phys.* 72: 650-654.
- Kukovec B. M., Popović Z., Pavlović G., Linarić M. R., 2008. Synthesis and Structure of Cobalt(II) Complexes with Hydroxyl Derivatives of Pyridinecarboxylic Acids Conformation Analysis of Ligands in the Solid State, *J. Mol. Struct.*, 882(1-3): 47-55.
- Lee, C.T., Yang, W.T. and Parr, R.G, 1988. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B*, 37, 785-789.
- Lipscomb G. F., Garito A. F., Narang R. S, 1981. An exceptionally large electro-optic effect in the organic solid MNA. *J. Chem. Phys*, 75 1509-1516.
- Liu L. C., Xing F., Bai Y., Shao M., Li M., Zhu S., 2014 Synthesis, Structure, Thermal Stability and Luminescence of Five 2D Coordination Polymers Based on 4-(4-Oxypyridinium-1-yl) Phthalic Acid and Transition Metal Ions. *J. Mol. Struct.*, 1067: 74-82.

- Matsuda R., Kitaura R., Kitagawa S., Kubota Y., Kobayashi T. C., Horike S., Takata M., 2004. Guest Shape-Responsive Fitting of Porous Coordination Polymer with Shrinkable Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(43): 14063–14070.
- McLean AD, Chandler GS, 1980. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z= 11-18$ . *J Chem Phys*, 72:5639–5648
- Moller C., Plesset M. S., 1934. Note on an approximation treatment for many- electron systems. *Phys. Rev.*, 46 618-622.
- Pierrat P, Gros P.C, Fort Y, 2005. Solid phase synthesis of pyridine-based derivatives from a 2-chloro-5-bromopyridine scaffold. *J. Comb. Chem.*, 7; 879 886.
- Rebello T. Lonnerdal B. Hurley L.S, 1982. Picolinic acid in milk, pancreatic juice, and intestine: inadequate for role in zinc absorption. *Am J Clin Nutr.*, 35(1):1-5.
- Rassolov V-A, Ratner M-A, Pople J-A, Redfern P-C, Curtiss L-A., 2001. 6–31G\* basis set for third-row atoms. *J Comp Chem.*, 22:976–984.
- Takusagawa F., Shimada A., 1973. The crystal structure of picolinic acid. *Chem. Lett.*, 1089-1090.
- Uyeda H. T., Zhao Y. X., Wostyn K., Asselberghs I., Clays K., Persoons A., Therien M.J. 2002. Unusual frequency dispersion effects of the nonlinear optical response in highly conjugated (polypyridil) metal- (porphinato)zinc(II) chromophores. *J. Am. Chem. Soc.* 124 13806-13813.
- Zareef, M., Iqbal, R., Zaidi, J. H., Qadeer, G., Wong, W.-Y., Akhtar, H. 2006. Crystal Structure of 2-Picolinic Acid Hydrazide”, *Z. Kristallogr. NCS*, 221, 307–308.



## An FT-IR and DFT Study of Solvent Effects on Molecular Parameters and Vibrational Frequencies of 3,5-diamino-1,2,4-triazole

Mustafa Tuğfan BİLKAN<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this paper, solvent environments effects on structural and spectroscopic properties of 3,5-diamino-1,2,4-triazole (Guanazole) antitumor agent have been investigated. Optimized molecular structures were obtained in solvent media. Conformational structures of Guanazole in the gas phase were investigated and the relative population distributions of the conformations were obtained using the Boltzmann distribution. Moreover, the experimental FT-IR spectrum of Guanazole were recorded. In addition, vibrational frequencies and its intensities were calculated for each environment by using of optimized structures and they compared with the experimental data. Density Functional Theory and 6311++G (d,p) basis set were used in the theoretical calculations. Based on the solid phase IR spectrum of pure Guanazole, it was seen that Guanazole is dimeric structure in solid phase. For this reason, the dimer structure of Guanazole has been investigated in detail.

**Keywords:** Density functional theory, guanazole, solvent effects, vibrational spectroscopy

## 3,5-diamino-1,2,4-triazole Molekülünün Titreşim Frekanslarının ve Moleküler Parametrelerinin Üzerine Çözücü Etkilerinin bir DFT ve FT-IR Çalışması

**ÖZET:** Bu çalışmada, 3,5-diamino-1,2,4-triazole (Guanazole) anti tümör ajanın yapısal ve spektroskopik özellikleri üzerine çözücü etkileri araştırıldı. Çözücü ortamlar içerisinde optimize edilmiş moleküler yapılar elde edildi. Guanazole'nin konformasyonel yapıları gaz fazda incelendi ve nispi nüfus analizleri Boltzmann dağılımı kullanılarak elde edildi. Ayrıca, Guanazole'nin deneysel FT-IR spektrumu kaydedildi. Ek olarak titreşim frekansları ve şiddetler optimize yapılar kullanılarak her bir çözücü ortam için hesaplandı ve deneysel veriler ile kıyaslandı. Hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve 6311++G(d, p) temel seti kullanıldı. Saf Guanazole'nin deneysel IR spektrumundan yola çıkılarak, Guanazole'nin katı fazda dimer yapıda olduğu belirlendi. Bu yüzden dimer yapı için detaylı incelemeler yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Çözücü etkileri, guanazole, titreşim spektroskopisi, yoğunluk fonksiyoneli teorisi

<sup>1</sup> Mustafa Tuğfan BİLKAN (0000-0002-0306-1509), Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik, Çankırı, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mustafa Tuğfan BİLKAN, mtbilkan@gmail.com

## INTRODUCTION

3,5-diamino-1,2,4-triazole (Guanazole) molecule is given in  $C_2H_5N_5$  closed formula and the molecular weight is about  $99.09 \text{ g mol}^{-1}$ . It is in solid phase at room temperature. Guanazole is an important biomolecule and it forms the basis of many studies published up to now because of its antitumor and anticancer effects on living tissues. Studies on the pharmacological and biological properties of the Guanazole molecule have gained a significant impetus in the 1970s and are still effective today [Vick et al., 1970; Dave et al., 1978; Suter and Romagna, 1990; Ho et al., 2003; Xin et al., 2012]. The identification of structural, physical and chemical properties of molecules with such important medicinal and pharmacological effects is also of great importance. Therefore, in the literature, there are many published papers on the structural and vibrational properties of Guanazole. In their articles published in 2005, Kumar et al. examined vibrational modes of Guanazole using infrared spectroscopy and Density Functional Theory (DFT) methods. Next, Guennoun et al. calculated the vibrational modes, energy and geometric parameters of free Guanazole using DFT and Hartree-Fock (HF) theories. In addition, for the molecule, studies on various metal complexes and different physical properties have also been published. [Aurkie et al., 2008; Pengei et al., 2015; Haixiang et al., 2016].

Although there are many published studies on the investigation of vibration mode modes of free Guanazole in solid phase, there is no published study of solvent effects on this molecule as far as we know. In order to fill this gap in the literature, the structural, vibrational and some physical properties of Guanazole in various solvent media have been investigated in detail. It is quite important to examine the behavior, physical and chemical properties of any molecule in a solvent environment because solvent media are physical factors that directly affect the absorption, transport and diffusion of a drug into the living organism. There are many methods and theories to study these effects. One of most popular methods for the research of solvent effects is Polarizable continuum model (PCM). When examining solvent interactions, PCM treats solvents as a continuous polarized environment rather than as individual molecules [S. Miertuš et al., 1981]. This allows the calculation costs to fall significantly, which is the biggest problem in ab initio calculations. In this study, DFT method were used for the calculations of many physical-chemical properties of Guanazole in

solvent media. The optimized molecular structures of Guanazole in Benzene ( $C_6H_6$ - $\epsilon=2.27$ ), Toluene (PhMe- $\epsilon=2.37$ ), Chloroform ( $CHCl_3$ - $\epsilon=4.71$ ), Dichloromethane (DCM- $\epsilon=8.93$ ), Acetone (ACTN- $\epsilon=20.49$ ), Ethanol (EtOH- $\epsilon=24.85$ ), Methanol (MeOH- $\epsilon=32.61$ ) and Acetonitrile (ACN- $\epsilon=35.69$ ) solvents were obtained and they compared with the crystal structure parameters from the literature. Experimental FT-IR spectrum was recorded in solid phase. DFT calculated vibrational modes of Guanazole in vacuum and in solvent media were compared with the experimental FT-IR spectrum. Dimeric structure was also investigated based on the experimental spectrum. The energies and some thermochemical properties of the structures were also calculated using the same methods. The results obtained were discussed and the effects of solvent environments on Guanazole were elucidated in detail.

## MATERIAL AND METHOD

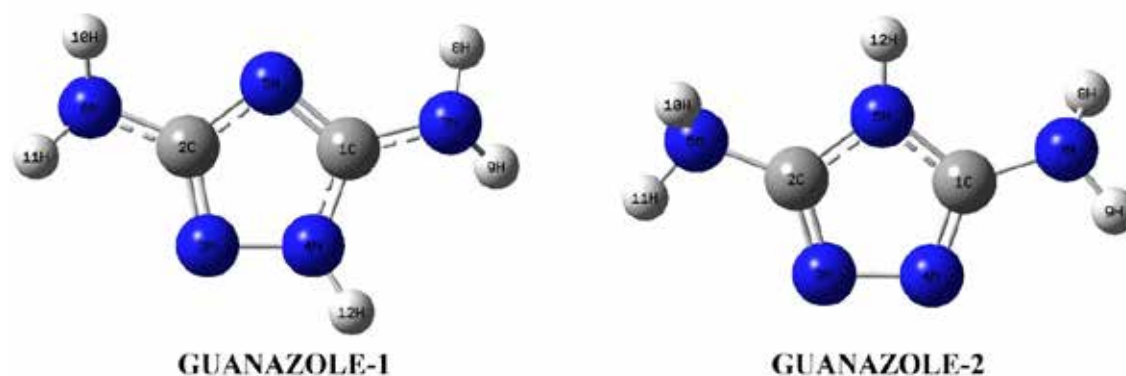
A commercial sample of Guanazole was purchased from Aldrich and used without further purification. The infrared spectrum of the molecule was recorded between  $3700\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$  by Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer with ATR (Attenuated total reflection) equipment.

The calculations of energies, optimized molecular structures and vibrational frequencies of Guanazole have been performed by using Gaussian03 program with the help of Gaussview visualization program [Frisch et al., 2004; Dennington et al., 2008]. All calculations were made on personal computers. The calculated frequencies were scaled by 0.98 to correct the difference between the calculated and experimental vibrational frequencies. All calculations in vacuum and in solvent media were performed DFT method with 6-311++G(d,p) basis set. From the optimized structures, vibrational frequencies and intensities were calculated. The fundamental vibrational modes were characterized by their PED (potential energy distribution) obtained by using the VEDA4 program [Jamróz et al., 2004].

## RESULT AND DISCUSSIONS

### Energetics and Thermochemical Properties

Guanazole has two tautomers due to its molecular structure. In this study, tautomeric structures were named Guanazole-1 and Guanazole-2. The optimized structures of both tautomers are given in Figure 1.



**Figure 1.** Optimized molecular structures of Guanazole-1 and Guanazole-2

The total energies of Guanazole-1 and Guanazole-2 were calculated as -353.084854 H and -353.069002 H, respectively, in the vacuum environment. This suggests that Guanazole-1 is more stable than Guanazole-2. The calculated energy difference between the tautomeric structures is 9.95 kcal mol<sup>-1</sup>. This energy difference is quite large and according to Boltzmann

relative population analysis, the probability of having Guanazole-1 is 100% due to this energy difference. The energy difference shows itself also the same in solvent environments, and the probability of the presence of Guanazole-2 is 0% in solvent environments. Therefore, all calculations and interpretations made in the rest of this paper apply to Guanazole-1.

**Table 1.** DFT calculated total energies and some important thermochemical parameters of Guanazole.

Parameters	Vacuum	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PhMe	CHCl <sub>3</sub>	DCM
Dielectric constant	1.00	2.27	2.36	4.71	8.93
(Total Energy (Hartree	-353.08485	-353.09835	-353.09917	-353.10775	-353.11236
*(Energy Dif. (Kcal/Mol	0.00	8.47	8.99	14.37	17.26
(Dipole Moment (Debye	2.5984	3.2104	3.2372	3.6553	3.8646
(Z.P.V.E. (Kcal/Mol	58.399	57.808	57.759	57.334	57.075
(Entropy (cal/mol.K	78.323	78.280	78.365	78.234	78.181
(Heat Cap. (cal/mol.K	24.261	24.305	24.343	24.330	24.335
Parameters	ACTN	EtOH	MeOH	ACN	
Dielectric constant	20.49	24.85	32.61	35.69	
(Total Energy (Hartree	-353.11597	-353.11645	-353.11711	-353.11728	
*(Energy Dif. (Kcal/Mol	19.53	19.83	20.24	20.35	
(Dipole Moment (Debye	4.0316	4.0552	4.0856	4.0639	
(Z.P.V.E. (Kcal/Mol	56.865	56.836	56.795	56.786	
(Entropy (cal/mol.K	78.141	78.141	78.156	78.134	
(Heat Cap. (cal/mol.K	24.332	24.335	24.345	24.335	

\* The energy differences indicate the changes of the energies in the solvent media relative to the vacuum

It can be seen from Table 1 that the dipole moment of Guanazole changes significantly from the vacuum to the solvent environment. Since the dipole moment is the measure of the polarity of a molecule, the polarizable continuous model approach included in the theoretical calculations reveals that the dipole moments show significant increases. For Guanazole, the entropy and heat capacity changes do not show a linear increase with increasing dielectric constant of the solvent medium. In some environments it showed an increase and in some environments it showed a decrease. This instability is thought to originate from the polarity of the changing solvent environment.

### Molecular Parameters

The optimized molecular structure of Guanazole has been given previously in Figure 1. All calculated bond lengths and angles are also given in Table 2 along with experimental X-Ray diffraction data taken from the literature [Starova et al.; 1979].

When Table 2 is examined, it can be seen that the bond lengths and bond angles calculated in both the vacuum environment and the solvent environments

are in good agreement with the experimental values. Deviations from the experimental values of all bond lengths calculated except for N-H bond lengths are less than 0.05 Å. Similarly, deviations from experimental values at all other angles, except for the bond angle at which hydrogen atoms are present, are less than 0.3°. It is known that in geometric parameters containing hydrogen atoms, there are errors that cannot be eliminated due to X-ray scattering factors. This can lead to large differences compared to those calculated in the molecular parameters such as X-H and X-X-H. As a result of this, significant differences also have been seen in the comparison of calculated and observed vibrational modes.

### Vibrational Modes and Assignments

Guanazole has 12 atoms and there are 30 vibration modes in total since there is no linear geometry. Vibration frequencies and relative intensities calculated in vacuum and solvent environments are given in Table 3 together with the experimental values. The recorded experimental IR spectrum is also given in Figure 2. Since the experimental data starts at 550 cm<sup>-1</sup>, the vibrational modes are given after the eighth mode.

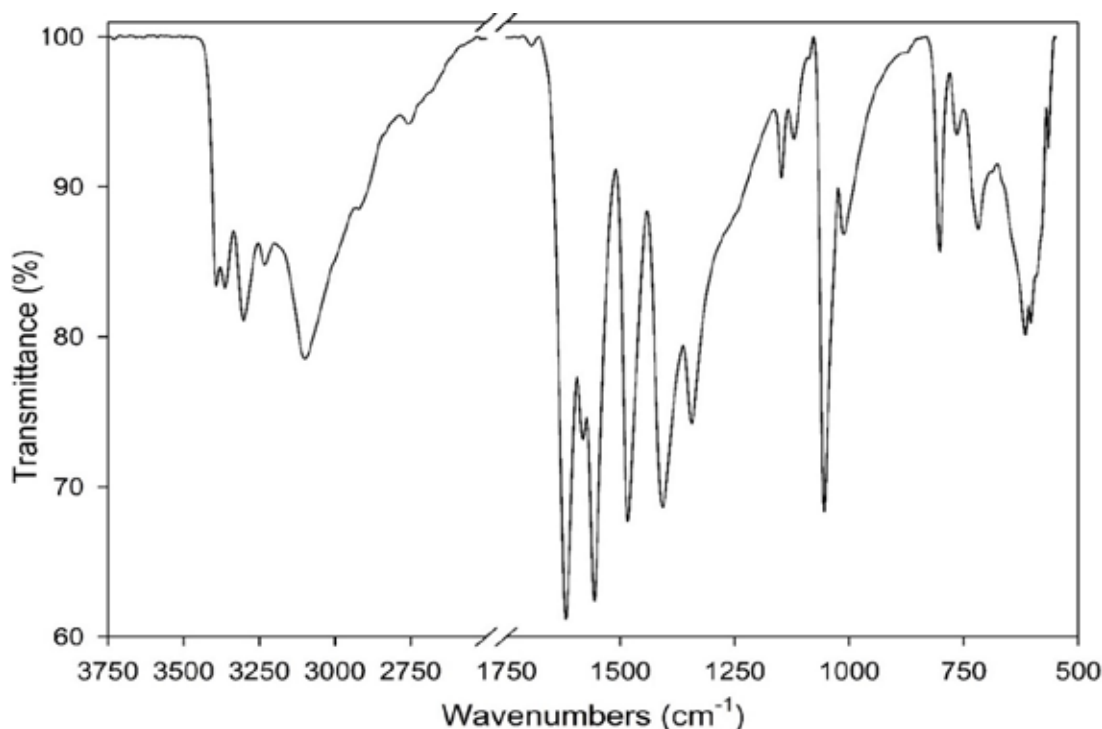


Figure 2. Recorded mid-IR spectrum of Guanazole.



**Table 2.** Calculated and measured molecular parameters of optimized Guanazole in solvent media.

Bond lengths (Å)										
Atoms	Vacuum	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PhMe	CHCl <sub>3</sub>	DCM	ACTN	EtOH	MeOH	ACN	Exp.*
1C-4N	1.349	1.346	1.346	1.345	1.344	1.343	1.343	1.343	1.343	1.339
1C-5N	1.320	1.326	1.326	1.330	1.332	1.334	1.334	1.334	1.334	1.363
1C-7N	1.380	1.375	1.375	1.371	1.369	1.368	1.368	1.368	1.367	1.353
2C-3N	1.319	1.321	1.321	1.323	1.323	1.324	1.324	1.324	1.324	1.319
2C-5N	1.371	1.370	1.370	1.369	1.369	1.369	1.368	1.368	1.368	1.363
2C-6N	1.380	1.380	1.380	1.381	1.381	1.381	1.381	1.381	1.381	1.376
3N-4N	1.386	1.388	1.388	1.388	1.389	1.389	1.389	1.389	1.389	1.398
4N-12H	1.006	1.012	1.012	1.017	1.020	1.022	1.022	1.023	1.023	0.870
6N-10H	1.009	1.012	1.012	1.015	1.016	1.017	1.017	1.017	1.017	0.830
6N-11H	1.009	1.013	1.013	1.015	1.016	1.017	1.017	1.018	1.018	0.930
7N-8H	1.011	1.013	1.013	1.015	1.016	1.017	1.017	1.018	1.018	0.890
7N-9H	1.010	1.013	1.013	1.015	1.017	1.018	1.018	1.018	1.018	0.860
Bond angles (°)										
4N-1C-5N	110.4	110.2	110.2	110.1	110.1	110.1	110.0	110.0	110.0	110.4
4N-1C-7N	124.1	124.3	124.3	124.4	124.4	124.4	124.4	124.4	124.4	124.1
5N-1C-7N	125.5	125.4	125.4	125.4	125.4	125.4	125.4	125.4	125.5	125.4
3N-2C-5N	115.7	115.5	115.5	115.4	115.3	115.3	115.3	115.3	115.3	115.9
3N-2C-6N	123.1	123.1	123.1	123.1	123.2	123.2	123.2	123.2	123.2	122.9
5N-2C-6N	121.1	121.3	121.3	121.4	121.4	121.5	121.5	121.5	121.5	121.0
2C-3N-4N	101.4	101.5	101.5	101.6	101.7	101.7	101.7	101.7	101.7	101.5
1C-4N-3N	109.8	109.8	109.8	109.9	109.9	109.9	109.9	109.9	109.9	109.5
1C-4N-12H	129.6	129.7	129.7	129.5	129.4	129.3	129.3	129.3	129.2	132.5
3N-4N-12H	119.7	120.1	120.1	120.4	120.6	120.8	120.8	120.8	120.8	118.0
1C-5N-2C	102.8	102.9	102.9	103.0	103.0	103.0	103.1	103.1	103.1	102.7
2C-6N-10H	113.9	113.9	113.9	113.8	113.8	113.8	113.8	113.8	113.8	115.0
2C-6N-11H	114.5	114.4	114.4	114.3	114.3	114.3	114.3	114.2	114.3	114.0
10H-6N-11H	113.9	113.3	113.3	112.8	112.6	112.4	112.4	112.4	112.4	114.0
1C-7N-8H	112.2	113.2	113.2	113.9	114.2	114.4	114.4	114.5	114.5	115.0
1C-7N-9H	115.9	116.3	116.3	116.4	116.4	116.4	116.4	116.4	116.4	119.0
8H-7N-9H	112.5	112.9	112.9	113.2	113.4	113.4	113.5	113.5	113.5	115.0

\*Data were taken from Ref.

Table 3. DFT calculated and experimental recorded vibrational modes of Guanazole.

Mode	Vacuum		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		PhMe		CHCl <sub>3</sub>		DCM		ACTN		EtOH		MeOH		ACN		Exp.	PED (%)
	Freq.	I <sub>IR</sub>	Freq.	I <sub>IR</sub>	Freq.	I <sub>IR</sub>	Freq.	I <sub>IR</sub>	Freq.	I <sub>IR</sub>	Freq.	I <sub>IR</sub>	Freq.	I <sub>IR</sub>	Freq.	I <sub>IR</sub>	Freq.	I <sub>IR</sub>		
8	577	60.56	573	80.65	571	81.57	546	92.18	534	93.20	527	94.54	525	94.01	523	93.60	524	94.12	566 w	$\Gamma_{\text{HNCN}}(80)+\delta_{\text{HNH}}(10)$
9	608	91.89	587	75.61	585	73.42	595	65.05	596	62.35	598	61.27	598	60.96	598	60.27	598	60.70	605 m	$\Gamma_{\text{HNCN}}(64)$
10	654	1.45	654	0.70	653	0.67	653	0.80	653	0.81	653	0.86	653	0.89	652	0.89	652	0.90	617 m	$V_{\text{NC}}(32)+\delta_{\text{CNC}}(29)$
11	703	4.63	698	1.46	698	1.40	698	2.05	698	2.38	698	2.66	698	2.71	698	2.76	698	2.77	722 w	$\Gamma_{\text{NNNC}}(54)+\Gamma_{\text{CNCN}}(23)$
12	754	11.72	755	9.97	755	9.76	756	9.73	756	9.40	756	9.34	756	9.37	756	9.34	756	9.37	767 vw	$\Gamma_{\text{NNNC}}(42)+\Gamma_{\text{CNCN}}(33)$
13	787	3.08	788	2.97	788	2.90	788	3.00	788	2.87	788	2.85	788	2.85	788	2.83	788	2.84	805 m	$\delta_{\text{HNC}}(57)+V_{\text{NC}}(26)$
14	997	1.61	1000	2.10	1000	2.10	1001	2.65	1001	2.89	1002	3.14	1002	3.17	1002	3.23	1002	3.23	1015 m	$\delta_{\text{NCCN}}(44)+V_{\text{NC}}(32)+\delta_{\text{CNC}}(15)$
15	1042	10.83	1042	12.22	1042	12.04	1041	10.82	1039	10.72	1039	10.79	1039	10.69	1038	10.46	1038	10.69	1047 sh	$\delta_{\text{HNC}}(46)+\delta_{\text{CNC}}(31)$
16	1045	1.87	1044	0.75	1044	0.84	1044	2.15	1044	1.98	1044	1.82	1044	1.82	1044	1.91	1044	1.78	1056 s	$V_{\text{NC}}(44)+\delta_{\text{HNC}}(23)$
17	1111	1.38	1106	1.56	1106	1.54	1103	1.85	1101	1.98	1100	2.15	1100	2.15	1100	2.12	1100	2.18	1120 vw	$V_{\text{NC}}(59)+\delta_{\text{HNC}}(20)$
18	1145	0.10	1142	0.26	1142	0.28	1140	0.43	1139	0.52	1138	0.61	1137	0.62	1137	0.64	1137	0.64	1149 vw	$\delta_{\text{HNC}}(28)+V_{\text{NC}}(23)+\delta_{\text{NCCN}}(10)$
19	1306	0.34	1306	0.42	1305	0.41	1304	0.53	1302	0.62	1301	0.70	1300	0.71	1300	0.71	1300	0.72	1345 m	$\delta_{\text{HNN}}(53)+V_{\text{NC}}(10)$
20	1403	35.57	1397	41.32	1397	41.26	1393	44.82	1391	45.81	1389	46.77	1389	46.82	1388	46.81	1388	47.01	1409 s	$V_{\text{NC}}(40)+\delta_{\text{HNH}}(14)$
21	1474	46.41	1467	46.23	1467	46.05	1463	45.90	1460	44.37	1458	43.73	1458	43.49	1457	43.12	1457	43.28	1486 s	$V_{\text{NC}}(53)$
22	1566	22.50	1559	41.82	1559	41.38	1549	45.81	1544	46.04	1540	47.21	1540	46.80	1539	46.00	1539	46.90	1558 vs	$V_{\text{NC}}(41)+\delta_{\text{HNH}}(13)$
23	1571	36.13	1561	20.67	1561	20.05	1556	17.29	1552	14.87	1549	13.14	1548	12.86	1547	12.47	1547	12.47	1582 s	$\delta_{\text{HNH}}(48)+V_{\text{NC}}(13)$
24	1618	100.0	1603	100.0	1602	100.0	1592	100.0	1586	100.0	1582	100.0	1581	100.0	1580	100.0	1580	100.0	1621 vs	$\delta_{\text{HNH}}(64)$
25	1632	24.59	1622	31.06	1621	30.90	1615	37.59	1611	40.22	1608	42.85	1608	43.07	1607	43.37	1607	43.65	1631 sh	$V_{\text{NC}}(35)+\delta_{\text{HNH}}(22)$
26	3493	9.45	3441	20.81	3439	21.30	3392	49.77	3338	63.68	3291	71.44	3286	72.17	3279	73.03	3275	73.97	3099 m	$V_{\text{S}(\text{7N}-\text{8H}+\text{7N}-\text{9H})}(99)$
27	3505	7.32	3447	12.27	3446	12.59	3401	45.97	3375	37.54	3355	39.61	3352	39.88	3350	40.22	3348	40.43	3236 w	$V_{\text{S}(\text{6N}-\text{11H}+\text{6N}-\text{10H})}(98)$
28	3588	11.47	3488	37.52	3485	38.40	3405	3.38	3382	11.81	3364	14.80	3362	14.91	3359	14.99	3358	15.47	3304 w	$V_{\text{A}(\text{7N}-\text{8H}+\text{7N}-\text{9H})}(100)$
29	3596	19.51	3535	16.48	3533	16.78	3491	22.17	3465	25.07	3444	27.75	3441	28.02	3438	28.35	3436	28.64	3361 w	$V_{\text{A}(\text{N}-\text{12H})}(100)$
30	3608	10.17	3545	14.05	3543	14.28	3497	17.87	3472	19.72	3452	21.42	3449	21.56	3446	21.70	3444	21.95	3393 w	$V_{\text{A}(\text{6N}-\text{11H}+\text{6N}-\text{10H})}(100)$

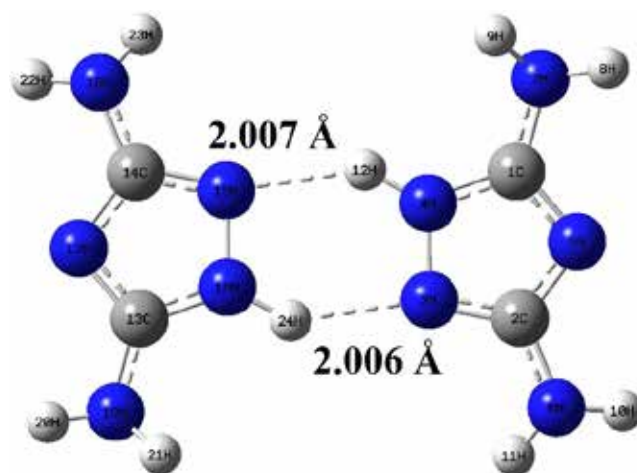
When Table 3 and Figure 2 are examined, it can easily be seen that the strongest vibrational mode is the H-N-H bending mode, which is calculated at  $1618\text{ cm}^{-1}$  and is shown at  $1621\text{ vs}$  in the experimental spectrum. This mode, which is originated by the angle bending movement between atoms 8H-7N-9H and 10H-6N-11H is assigned as H-N-H bending mode by Kumar et al. 8H-7N-9H and 10H-6N-11H atoms. In addition, the mode was very severely affected by varying solvent environments because it was outside the Triazole ring. The vibrational frequencies are shifted by 15, 16, 26, 32, 36, 37, 38 and  $38\text{ cm}^{-1}$  in solution phases, respectively. The N-C stretching modes are calculated at  $1632, 1566, 1474, 1403, 1111, 1045$  and  $654\text{ cm}^{-1}$ . All of these modes, except the one calculated at  $1474\text{ cm}^{-1}$  are also combinations of H-N-H and H-N-C bending vibrations, too. It was found that the N-C vibrations in the plane of the Triazole ring were more severely affected by the changing solvent environment. For example, at the mode number 25 which is caused by the stretching vibrations between atoms 1C-7N and 2C-6N, the frequencies shifted about  $25\text{ cm}^{-1}$  from gas phase to solution phases. However, mode 20 which is combination of the stretching vibrations between 2C-5N and 1C-5N atoms shows a shift of  $15\text{ cm}^{-1}$ .

The most serious changes that occur in vibrational modes are those in the functional group region. Guanazole has five N-H stretching modes computed at  $3608, 3596, 3588, 3505,$  and  $3493\text{ cm}^{-1}$  which are significantly affected from the changing media. In each of the N-H stretching vibrations, 164, 160, 230, 157 and  $218\text{ cm}^{-1}$  shifts were occurred passing from gas phase to solution phases.

There is an important situation in investigation of vibrational modes in the functional group region. Five bands were seen as expected in the  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  region of the experimental spectrum. From these bands,  $3393\text{-}3361$  and  $3304\text{-}3236\text{ cm}^{-1}$  are similar, while  $3099\text{ cm}^{-1}$  is different from the other. We think that bands observed at  $3393\text{-}3361$  and  $3304\text{-}3236\text{ cm}^{-1}$  originated from N-H<sub>2</sub> vibrations and at  $3099\text{ cm}^{-1}$  originated from N-H vibration. However, when Table 3 is examined it will be seen that the stretching vibration between 4N-12H atoms for Guanazole T1 structure is calculated at  $3596\text{ cm}^{-1}$ . Namely, according the theoretical calculations, the N-H stretching mode was calculated at frequencies greater than N-H<sub>2</sub> stretching modes. There are also inconsistencies in the calculated and observed vibration intensities. In the functional group region, the strongest band calculated is mode 29, while the most intense band observed is  $3099\text{ m}$ . All these conditions indicate that the structure is in the dimeric phase, not the monomer. Therefore, in this study, the dimeric phase calculations of Guanazole were also investigated.

#### Dimerization of Guanazole

Dimer structures usually form in the end result of bonding two monomers with hydrogen bonds. Previous studies have shown that dimerization seriously affects vibrational frequencies [Bilkan et al, 2017]. In this study, it was thought that solid Guanazole was in dimeric structure due to the reasons mentioned above. In this case, many possible dimer structures for Guanazole can be mentioned, but the most likely structure that will provide the dominance of the N-H stretching vibration is the structure given in Figure 3. The calculated and observed vibrational modes of this structure for the functional group region were given in Table 4 in detail.



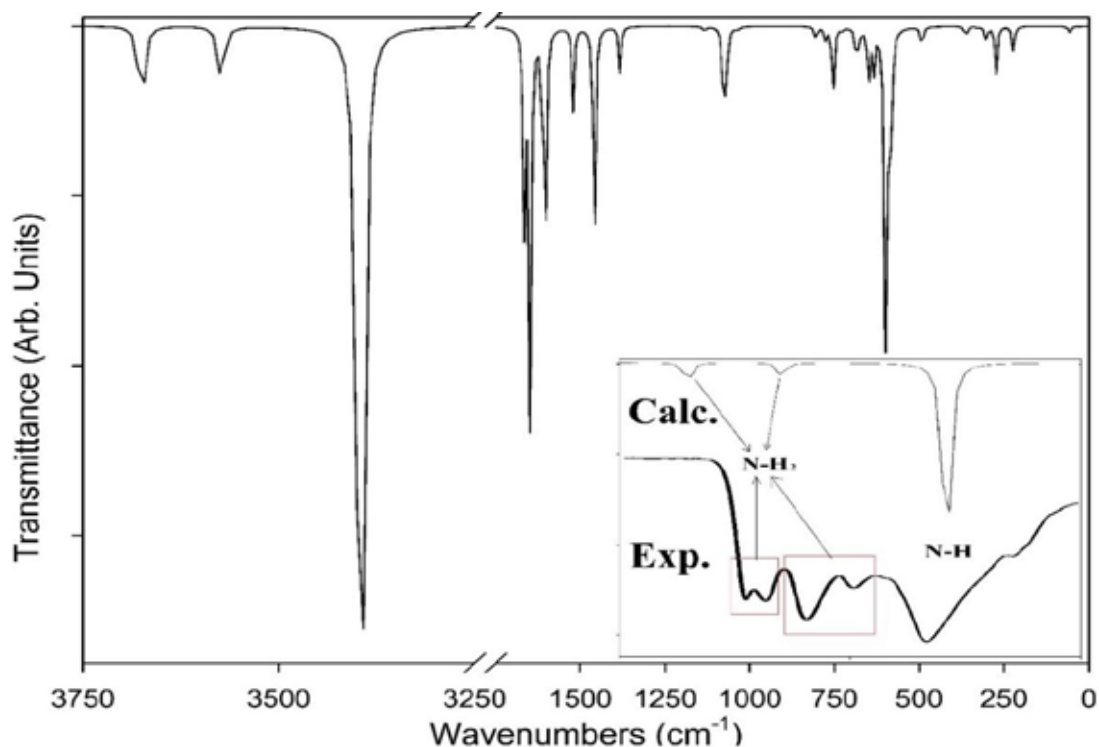
**Figure 3.** Dimeric structure of Guanazole.

**Table 4.** Calculated and observed N-H stretching modes of Guanazole dimer.

Mode	Freq.	I <sub>IR</sub>	Exp.	PED (%)
57	3307	0.04	3099 m	$V_{AS[4N-12H+16N-24H]}$ (86)
58	3328	100.00		$V_{S[4N-12H+16N-24H]}$ (80)
59	3501	0.69	3236 w	$V_{S[19N-20H+19N-21H]}$ (59)+ $V_{S[7N-8H+7N-9H]}$ (33)
60	3501	3.28		$V_{S[7N-8H+7N-9H]}$ (68)+ $V_{S[19N-20H+19N-21H]}$ (13)
61	3504	1.68	3304w	$V_{S[6N-11H+6N-10H]}$ (77)+ $V_{S[18N-22H+18N-23H]}$ (18)
62	3504	0.61		$V_{S[18N-22H+18N-23H]}$ (71)+ $V_{S[6N-11H+6N-10H]}$ (13)
63	3599	0.70	3361 w	$V_{AS[7N-8H+7N-9H]}$ (76)+ $V_{AS[19N-20H+19N-21H]}$ (14)
64	3599	3.61		$V_{AS[19N-20H+19N-21H]}$ (72)+ $V_{AS[7N-8H+7N-9H]}$ (22)
65	3605	1.47	3393 w	$V_{AS[6N-11H+6N-10H]}$ (84)+ $V_{AS[18N-22H+18N-23H]}$ (16)
66	3605	1.91		$V_{AS[18N-22H+18N-23H]}$ (88)+ $V_{AS[6N-11H+6N-10H]}$ (12)

Table 4 also shows in detail which atoms the vibrational modes originate from. The vibration frequencies calculated for dimer structures were usually calculated in pairs since they originate from the same two structures. For example, when examining Table 4, it can be seen that the complete

calculated modes except for modes 57 and 58 is calculated in pairs. The strongest mode in the functional group region according to Table 4 is the vibrations between atoms 4N-12H and 16N-24H, which is quite consistent with the situation observed in the experimental spectrum.

**Figure 4.** Calculated IR spectrum of dimer structure of Guanazole.

In Figure 4, the calculated IR spectrum for the dimer structure is given. When the 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  region is examined, it is seen that the intensities of observed and calculated vibrational modes are in harmony with each other. This proves that Guanazole exhibits dimerization in the solid phase. The differences between the frequencies calculated and observed for this region are due to the fact that the molecules adjacent to the dimer structure in the solid phase affect the stretching vibrations of 18N-22H, 19N-20H, 7N-8H and 6N-10H. The hydrogen bonded dimer structure of Guanazole is in binary connected and the binding is of type N-H $\cdots$ N. The intermolecular hydrogen bond distances were calculated to be 2.006-2.007 Å.

## CONCLUSIONS

In this study, we have performed the experimental and theoretical studies on vibrational, structural and some chemical properties of Guanazole anti-tumor agent. Molecular structure optimizations were performed in

gas and solution phases. From the optimized results, two stable tautomeric structures were found. Moreover, the relative energy differences of these conformations are not very close to each other. Thus, relative population distributions show that Guanazole is 100% available in Guanazole-1. The calculated frequencies are compared with the experimental spectrum and each fundamental vibrational mode is described in detail. Based on the experimental spectrum, dimeric structure was determined and investigated in detail. Hydrogen bond lengths and relative energy differences of the dimer structure was calculated. The results of this study showed that Guanazole was severely affected by the changing solvent environment.

## ACKNOWLEDGEMENT

This study was funded by the Çankırı Karatekin University Scientific Research Fund. (Project Number: EFF20217B33)

## REFERENCES

- Aurkie R, Mitra S, Rosair GM, 2008. A novel hydroxo-bridged cyclic tetranuclear copper (II) complex using the guanazole ligand: Synthesis, crystal structure and thermal analysis, *Inorganic Chemistry Communications* 11: 1256-1259.
- Bilkan MT, 2017. Structural and spectroscopic studies on dimerization and solvent-ligand complexes of Theobromine, *Journal of Molecular Liquids*, 238: 523-532.
- Dave C, Paul MA, Rustum YM, 1978. Studies on the selective toxicity of guanazole in mice, *European Journal of Cancer*, 14: 33-40.
- Dennington RD, Keith TA, Millam JM, 2008. GaussView 5, Gaussian, Inc.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Jr., Vreven T, Kudin KN, Burant JC, et al, 2004. Gaussian, Inc., Gaussian 03, Revision D.01, Wallingford CT.
- Jamróz MH, 2004. Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, Warsaw.
- Guenoun L, Jastimi JE, Guédira F, Marakchi K, Kabbaj OK, Hajji AE, Zaydoun S, 2011. Molecular geometry and vibrational studies of 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole using quantum chemical calculations and FT-IR and FT-Raman spectroscopies, *Spectrochimica Acta Part A*, 78: 347-353.
- Haixiang Z, Dong Y, Liu H, 2016. Two new luminescent Zn (II) compounds constructed from guanazole and aromatic polycarboxylate ligands, *Journal of Molecular Structure*, 1105: 112-117.
- Ho JA, Pickens CV, Gamsick MP, Colvin OM, Ware RE, 2003. In vitro induction of fetal hemoglobin in human erythroid progenitor cells, *Experimental hematology*, 31: 586-591.
- Kumar VK, Keresztury G, Sundius T, Xavier RJ, 2005. Hydrogen bonding and molecular vibrations of 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole, *Spectrochimica Acta Part A*, 61: 261-267.
- Miertuš S, Scrocco E, Tomasi J, 1981. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, *Chemical Physics*, 55: 117-124.
- Penglei C, Li X, 2015. Construction of two new Zn (II)-guanazole frameworks via varying organic carboxylate ligands, *Journal of Molecular Structure*, 1081: 182-186.
- Starova GL, Frank-Kamanetskaya OV., Shibanova EF, Lopyrev VA, Voronkov MG, Makarskii VV, 1979. X-ray diffraction examination of the molecular structure of guanazole (3,5-diamino-1,2,4-triazole), *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii*, 10: 1422-1423.
- Suter W, Romagna F, 1990. DNA repair induced by various mutagens in rat hepatocyte primary cultures measured in the presence of hydroxyurea, guanazole or aphidicolin, *Mutation Research/ Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 231: 251-264.
- Xin Z, Jie Y, Rosenberg MR, Wan J, Zeng S, Cui W, Xiao Y, Li Z, Tu Z, Casarotto MG, Hu W, 2012. Design and synthesis of pinanamine derivatives as anti-influenza A M2 ion channel inhibitors, *Antiviral research*, 96:91-99.
- Vick JA, Herman EH, 1970. Cardiovascular effects of Guanazole, *Toxicology and applied pharmacology*, 16:108-119.



## Keçiboynuzu Unu İlavesinin Kakaolu Kekin Fiziksel, Duyusal ve Tekstürel Özelliklerine Etkisi

Kamil Emre GERÇEKASLAN<sup>1</sup>, Hüseyin BOZ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmanın amacı keçiboynuzu ununun kakaolu kekin fiziksel, duysal ve tekstürel özelliklerine etkilerini değerlendirmektir. Kek formülasyonundaki kakao yerine %0-20-40-60 ve 80 oranlarında keçiboynuzu unu kullanılmış ve ilave edilen keçiboynuzu unu miktarı kakao miktarından düşülmüştür. Keçiboynuzu unu ilavesi kek örneklerinin L, a ve b renk değerlerini  $p<0.01$  düzeyinde etkilemiştir. Keçiboynuzu unu ilavesi kek örneklerinin hacim ve spesifik hacim değerlerini olumsuz etkilememiş, kül içeriğini ise kontrole kıyasla önemli ( $p<0.01$ ) düzeyde düşürmüştür. Yapılan duysal değerlendirmelerde bütün formülasyonlar panelistler tarafından kabul görmüş olsa da kontrol kek örneğine en yakın skorları sırasıyla %20 ve %40 keçiboynuzu unu içeren formülasyonlar almıştır. Tekstür analizinden elde sonuçlara göre keçiboynuzu unu ilavesi kek örneklerinin kohesivliğini artırmış; sertlik, çignenebilirlik ve elastikiyet değerlerinde özellikle %40 keçiboynuzu unu seviyesine kadar olumsuz bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında keçiboynuzu ununun kakaolu kek üretiminde %40 seviyesine kadar kullanılabilceği ifade edilebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Kek, keçiboynuzu unu, kakao, tekstür

## The Effect of Carob Flour on the Physical, Sensory and Textural Properties of Cocoa Cake

**ABSTRACT:** The aim of this study was to evaluate the effect of carob flour on physical, sensory and textural properties of cocoa cakes. Instead of cocoa in the cake formulation, 0-20-40-60 and 80% of carob flour was used and the amount of carob flour added was subtracted from the amount of cocoa. Carob flour affected L, a and b color values of crust color of cake samples statistically at  $p<0.01$  level. The addition of carob flour did not adversely affect the volume and specific volume values of the cakes, but reduced the ash content of the cake samples at a significant ( $p<0.01$ ) level compared to the control. If all the formulations in the sensory evaluations were accepted by the panelists, the closest scores to the control cake sample were formulations containing 20 and 40% carob flour, respectively. According to the results obtained from the texture analysis, the addition of carob flour increased the cohesiveness of the cake samples and it was observed that the hardness, chewiness and elasticity values did not cause a negative effect until the level of carob flour was 40%. These results suggest that carob flour can be used up to 40% in the production of cocoa cake.

**Keywords:** Cake, carob flour, cocoa, texture

<sup>1</sup> Kamil Emre GERÇEKASLAN (0000-0002-9804-9982), Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği, Nevşehir, Turkey

<sup>2</sup> Hüseyin BOZ (0000-0003-1846-5589), Atatürk Üniversitesi, Turizm Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları, Erzurum, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hüseyin BOZ, huseyinboz@atauni.edu.tr

## GİRİŞ

Kek; hazırlanışı kolay, maliyeti düşük ve özellikle raf ömrünün oldukça uzun olması nedeniyle gerek yetişkinler gerekse çocuklar tarafından yaygın bir şekilde tüketilen tahıl ürünleri arasındadır.

Kakao; yüksek yağ ve hidrofobik polisakkarit içeriğiyle çikolata, kek, bisküvi ve çeşitli tatlılarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Omobuwajo et al., 2000). Günümüzde kakao yerine keçiyoynuzu unu kullanımı bu ürünlerde gerek yağ içeriğini azaltmak gerekse ürünlerin fonksiyonel özelliklerini iyileştirmek amacıyla tercih edilmektedir (Rosa et al., 2015).

Keçiyoynuzu (*Ceratonia siliqua L.*) Leguminosae (Fabaceae-Baklagiller) familyasının Caesalpinaceae alt familyasına ait olan, antik çağlardan bugüne dek var olan, hem çevresel hem de ekonomik olarak önem taşıyan bir bitkidir. Kök yapısı sayesinde yetiştiriciliğinin yapıldığı alanlarda erozyon gibi afetleri önleyebildiği ifade edilen keçiyoynuzunun Dünyada çoğunlukla Akdeniz iklimine sahip alanlarda, İspanya, İtalya, Fas, Portekiz, Yunanistan, Kıbrıs ve Türkiye gibi ülkelerde yetiştiriciliğinin yapıldığı ifade edilmektedir (Pazır ve Alper, 2016).

Keçiyoynuzu unu; ekmek, makarna, kek ve erişte gibi fırın ürünlerinde besin içeriğini zenginleştirmek (Ortega et al., 2011; Turfani et al., 2017), çölyak hastaları için üretilen gıdalarda ise yapı düzenleyici olarak kullanılmaktadır (Feillet and Roulland, 1998; Durazzo et al., 2014).

Keçiyoynuzu meyvesi yüksek düzeydeki çözülebilir şeker (40-50 g 100g<sup>-1</sup>), düşük protein (3-4 g 100g<sup>-1</sup>) ve lipid (0.4-0.8 g 100g<sup>-1</sup>) içeriği ile karakterize edilen bir meyvedir. Ancak diyet lifi, fenolik bileşenler, vitamin ve mineral bakımından oldukça zengin olması (Kumazawa et al., 2002; Khlifa et al., 2013; Biernacka et al., 2017), keçiyoynuzuna olan ilgiyi her geçen gün artırmakta ve diğer birçok endüstride olduğu gibi gıda endüstrisinde de kullanım alanını genişletmektedir.

Gıda endüstrisinde çekirdeksiz keçiyoynuzu meyvesinin un haline getirilerek kakao yerine kullanılabilmesi (Durazzo et al., 2014), keçiyoynuzu ununun gıda üretimi için fonksiyonel bir katkı olarak değerlendirilebileceği belirtilmektedir (Tsatsaragkou et al., 2014; Biernacka et al., 2017). Fonksiyonel

bir bileşen olarak kabul edilen keçiyoynuzu ununun kek formülasyonlarına ilave edilmesi şüphesiz kekin gerek besin değerini, gerekse fonksiyonel özelliklerini artıracaktır. Ancak keçiyoynuzu unu kullanımının kekin fiziksel, tekstürel ve tüketici tercihlerini birinci derecede etkileyen duyuşal özelliklerini nasıl etkileyeceği bilinmemektedir. Bu çalışmada kek üretiminde formülasyona kakao yerine farklı oranlarda keçiyoynuzu unu ilavesinin kek örneklerinin fiziksel, tekstürel ve duyuşal özelliklerine etkilerini belirlemek amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Kek üretiminde kullanılan un, şeker, yağ, kakao, keçiyoynuzu unu ve kabartma tozu Nevşehir'de yerel bir marketten satın alınmıştır. Üretimde kullanılan un %12.80 nem, %0.495 kül, %11.49 protein ve % 29 yaş gluten; keçiyoynuzu unu %6.26 nem, %3.20 kül ve kakao % 3.71 nem ve %12.80 kül içeriğine sahiptir.

### Kek Üretimi

Kek üretiminde Karaoğlu ve ark, (2008) tarafından tarif edilen formülasyon ve pişirme işlemi kullanılmıştır. Bu çalışmada farklı olarak, kakaolu kek üretimi için ön denemelerle belirlenen bir değer olarak formülasyona %10 kakao eklenmiştir. Formülasyondaki kakao %20, 40, 60 ve 80 oranlarında keçiyoynuzu unu ile ikame edilmiştir. Kontrol kek örneklerine keçiyoynuzu unu ilave edilmemiş, formülasyonlarda %10 kakao kullanılmıştır. Kek hamuru hazırlanırken bileşenlerin karıştırılmasında Karaoğlu ve ark, (2008) tarafından verilen sıra takip edilmiştir. Kenwood (KM-242) marka mikser kullanılarak öncelikle yumurta akı ve tuz 4 dakika, şeker ilave edilerek 1 dakika, süt ilave edilerek 2 dakika, yağ ve yumurta sarısı edilerek 1 dakika 5. devirde ve son olarak un, kakao ve kabartma tozu ilave edilerek 4. devirde 4 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen kek hamurları muffin kek kalıplarına 60'ar g olacak şekilde konulmuş, bir elektrikli fırında (Arçelik MF44) 175°C'de 35 dakika süre ile pişirilmiştir.

### Keklerde Yapılan Analizler

Materyallerin ve kek örneklerinin nem ve kül içerikleri sırasıyla AACC metot 44-15.02 ve 08-01.01'e göre yapılmıştır (AACC, 2003). Üretilen



kekler oda sıcaklığında 1 saat bekletilip soğutulduktan sonra tartılmış, kolza tohumu kullanılarak yer değiştirme esasına göre hacimleri ve spesifik hacimleri belirlenmiştir (Elgün ve ark., 1999). Keklerin kabuk ve iç rengi ölçümlerinde Konica Minolta (CR-400) Colorimeter (Minolta Camera Co., Osaka, Japan) kullanılmıştır (Elgün ve ark., 1999).

### Tekstür Analizleri

Keçiboynuzu unu ilave edilerek üretilen kek örneklerinde tekstür analizleri TA-XT Plus tekstür analiz cihazında (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK) 100 mm'lik prob (P-100) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pişirilip oda sıcaklığında soğutulduktan sonra streç filmle kaplanmış, yaklaşık 24 saat bekletilmiş keklerden tekstür analizi için silindir sonda yardımıyla 3 cm çapında ve 3 cm yüksekliğinde örnekler çıkartılmıştır. TPA metodunun parametreleri; test öncesi hız 1 mm s<sup>-1</sup>, test hızı 2 mm s<sup>-1</sup>, test sonrası hız 1 mm s<sup>-1</sup>, bekleme süresi 5 s, tetikleyici kuvvet 10 g (otomatik) ve sıkıştırma oranı %40 olarak ayarlanmıştır. Bu şartlar altında çizdirilen grafikten sertlik, elastikiyet, kohesivlik ve çignenebilirlik değerleri hesaplanmıştır (Karaoğlu ve ark., 2008).

### Duyusal Analiz

Kek örneklerinin duyu analizleri Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Gıda Mühendisliği bölümü-Genel Uygulama Laboratuvarında yapılmış, panelistler bay ve bayan olmak üzere Gıda Mühendisliği bölümü akademik personeli ve yüksek lisans öğrencilerinden seçilmiştir. Üretilen kek örnekleri dört eşit parçaya bölünerek, her biri rastgele üç haneli rakamlar olacak şekilde kodlanarak tabaklarda içme suyu eşliğinde 10 paneliste sunulmuş ve duyu olarak değerlendirmeleri istenmiştir. Kek örnekleri kabuk rengi, iç renk, tat ve genel kabul edilebilirlik özellikleri açısından değerlendirmeye tabi tutulmuşlardır. Parametrelerin değerlendirilmesinde 9 puanlı hedonik skala (1=çok kötü, 9=çok iyi) kullanılmış ve panelistlerden her kek örneği için birden dokuz kadar puanlar vermeleri istenmiştir.

### İstatistiksel Analiz

Keçiboynuzu unu %0-20-40-60 ve %80 olmak üzere beş farklı düzeyde kullanılmıştır. İlave edilen keçiboynuzu unu miktarı, formülasyondaki kakao miktarından düşülmüştür. Beş farklı formülasyonda

hazırlanan deneme 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Araştırma neticesinde elde edilen veriler SPSS 22.0 paket programı ile Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine tabi tutularak karşılaştırılmıştır. İstatistiksel analizler neticesinde aralarındaki farklılıklar 0.05 güven aralığına göre önemli bulunan değerler Çizelge ve Grafiklerde farklı harflerle gösterilmiştir. Bütün değerler ortalama ± standart hata olarak sunulmuştur.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Keçiboynuzu ununun kekin bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkisi Çizelge 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre keçiboynuzu unu kekin kül içeriği hariç diğer özelliklerini p<0.05 düzeyinde etkilemiştir. Kek örneklerinin nem içeriğinde artış, örneklerin kül içeriğinde ise formülasyona ilave edilen keçiboynuzu unu miktarındaki artışa bağlı olarak önemli düzeyde azalma gözlenmiştir. Kek örneklerinin kül içeriğindeki bu azalmanın sebebi olarak kül içeriği daha yüksek (%12.80) olan kakaonun formülasyondan çekilip yerine kül içeriği kakaoya kıyasla daha düşük (%3.20) olan keçiboynuzu ununun dâhil edilmesi gösterilebilir. Kek örneklerinin nem içeriğindeki artışın nedeni olarak da keçiboynuzu ununun diyet lifi içeriği gösterilebilir. Zira diyet lifin ürünlerde suyu tutabilen en önemli bileşenlerden birisi olduğu bildirilmektedir (Padilha et al., 2010).

Kek örneklerinin hacim ve spesifik hacim değerlerinde keçiboynuzu unu ilavesinin olumsuz bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Fırın ürünlerinde spesifik hacim en önemli kalite kriterlerinden biridir. Keçiboynuzu ilavesi kek örneklerinin spesifik hacimlerinde herhangi bir olumsuzluk oluşturmamış, aksine kek örneklerinin spesifik hacim değerlerini önemli düzeyde artırmıştır.

En düşük spesifik hacim %0 keçiboynuzu içeren kontrol kekta belirlenmiş, keçiboynuzu ilave edilen formülasyonların tamamında spesifik hacim değerleri kontrol kekten yüksek çıkmıştır. Benzer sonuçlar glutensiz ekmek üretiminde Tsatsaragkou et al (2017) tarafından elde edilmiş, ekmek üretiminde keçiboynuzu unu ilavesiyle ekmeklerin spesifik hacimleri artış göstermiş ve bu durum keçiboynuzu unundaki hidrokolloidlerin hamur formülasyonundaki diğer bileşenler ile reaksiyonlarından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir.

**Çizelge 1.** Keçiyoynuzu ununun kekin bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkisi<sup>a</sup>

Keçiyoynuzu unu (%)	Nem(%)	Kül(% KM)	Hacim (cm <sup>3</sup> )	Spesifik hacim (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pişme kaybı (%)
0	26,98±0.34b	1.50±0.02a	105.3±0.66b	2.03±0.02c	13.23±0.36b
20	27.02±0.13b	1.38±0.01b	108.0±0.00a	2.09±0.01a	14.16±0.13a
40	27.62±0.09a	1.31±0.01c	106.0±0.01b	2.05±0.01bc	14.06±0.08a
60	26.91±0.06b	1.20±0.01d	107.3±0.66a	2.08±0.01ab	14.17±0.03a
80	26.71±0.08b	1.14±0.00e	108.0±0.00a	2.10±0.00a	14.32±0.03a
P	*	**	*	*	*

a: Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Herhangi bir gıdanın rengi gıdanın kalitesini gösteren en önemli parametrelerden biridir (Biernacka et al., 2017). Renk aynı zamanda tüketici tercihlerini belirleyen unsurlar arasında birinci sırada yer almaktadır.

Çizelge 2'deki veriler incelendiğinde keçiyoynuzu ununun kek örneklerinin kabuk rengi L, a ve b renk değerlerini  $p<0.01$  çok önemli düzeyde etkilediği görülmektedir.

Kek örneklerinin kabuk rengi L değerleri 22.7 ile 30.9 arasında değişiklik göstermiş, en düşük kabuk rengi L değeri kontrolde, en yüksek L değeri ise %80 keçiyoynuzu unu ilavesinde gözlemlenmiştir. Bir başka ifadeyle formülasyonlarda keçiyoynuzu unu ilavesi arttıkça kek örneklerinin kabuk renginde açılma meydana gelmektedir.

Keçiyoynuzu unu ilavesi kabuk rengi a ve b değerlerini de artırıcı yönde etkilemiş, formülasyondaki keçiyoynuzu unu artışına paralel olarak a ve b renk değerleri artış göstermiştir. Kabuk renginde olduğu gibi kek örneklerinin iç renk L, a ve b değerlerinde de keçiyoynuzu unu ilavesiyle bir artış gözlenmiştir. Formülasyonlara renk olarak daha yoğun olan kakao yerine keçiyoynuzu unu dâhil edildiğinden kek örneklerindeki renk değişiminin bu yönde olması normaldir.

Renk değerleri için benzer sonuçlar; soya ve muz unu kullanılarak üretilen keklerde kakao yerine keçiyoynuzu ununun kullanıldığı bir çalışmada da elde edilmiş, keçiyoynuzu unu ilavesiyle kek örneklerinin L ve a renk değerlerinin arttığı bildirilmiştir (Rosa et al., 2015).

**Çizelge 2.** Keçiyoynuzu ununun kek örneklerinin kabuk rengi ve iç renk değerlerine etkisi<sup>a</sup>

Keçiyoynuzu unu (%)	Kabuk rengi			İç renk		
	L	a	b	L	a	b
0	22.7±0.72e	6.92±0.06e	5.78±0.06e	21.96±0.23e	7.08±0.15b	6.94±0.15e
20	24.3±0.10d	7.68±0.06d	6.79±0.07d	24.30±0.22d	7.67±0.06a	8.08±0.16d
40	25.6±0.02c	8.62±0.10c	7.79±0.20c	27.47±0.20c	7.88±0.16a	8.99±0.28c
60	27.4±0.10b	9.25±0.09b	9.19±0.04b	30.13±0.22b	8.02±0.06a	10.15±0.04b
80	30.9±0.28a	10.80±0.03a	12.31±0.17a	35.85±0.84a	7.70±0.02a	11.64±0.12a
P	**	**	**	**	*	**

a: Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Bir gıdanın besin içeriği ne kadar yüksek olursa olsun eğer gıdanın duyusal özellikleri kabul görmezse tüketiciler tarafından tercih edilmemektedir. Çünkü tüketiciler genel olarak gıdanın önce duyusal özelliklerine bakarak tercihte bulunmaktadır (Yousif et al., 2012). Keçiboynuzu unu ilave edilerek üretilen kek örneklerinin yapılan duyusal değerlendirmede panelistler tarafından kabul gördüğü Çizelge 3'deki verilerden anlaşılmaktadır. Genel olarak kek

formülasyonlarındaki keçiboynuzu unu artışına bağlı olarak panelistlerin beğenisi azalmış, beğenideki bu azalma % 60 ve 80 keçiboynuzu unu ilavesinde belirgin olarak gözlemlenmiştir. Duyusal analizlerde en yüksek skorları kontrol kek, kontrol keke en yakın değerleri ise sırasıyla %20 ve 40 keçiboynuzu unu içeren formülasyonlar almıştır. %60 ve 80 keçiboynuzu unu içeren formülasyonlar ise çok düşük skorlar almasa da en az beğenilen formülasyonlar olmuştur.

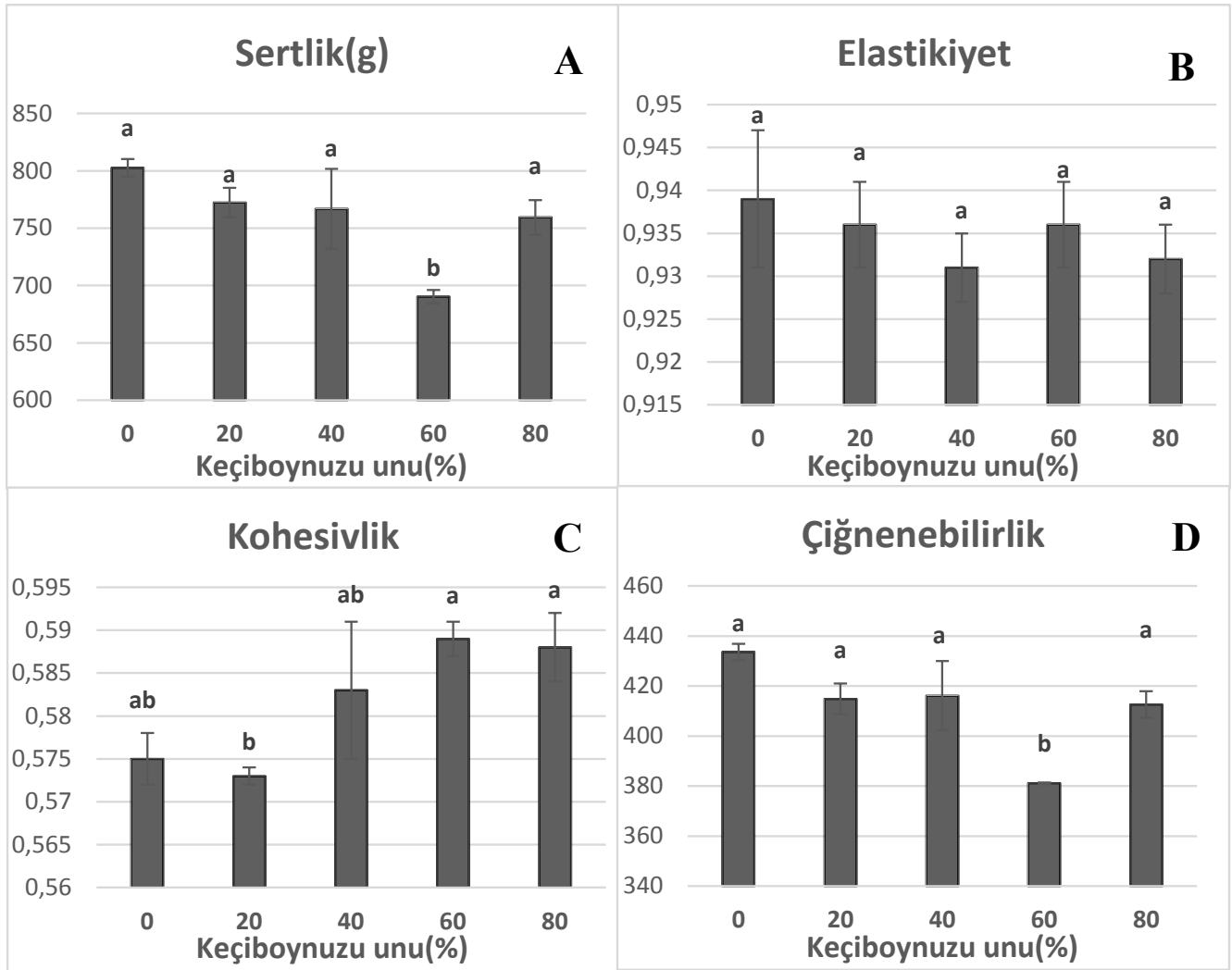
**Çizelge 3.** Keçiboynuzu ununun kek örneklerinin duyusal özelliklerine etkisi<sup>a</sup>

Keçiboynuzu unu (%)	Kabuk rengi	İç renk	Tat	Genel kabul edilebilirlik
0	9.3±0.33a	9.3±0.33a	8.3±0.33a	7.3±0.33a
20	9.3±0.33a	9.0±0.57a	7.6±0.33b	7.0±0.00a
40	8.3±0.33b	8.3±0.33a	6.0±0.00d	7.0±0.00a
60	7.0±0.00c	7.0±0.00b	6.0±0.00d	6.6±0.33a
80	6.0±0.00d	5.0±0.00c	7.0±0.00c	6.0±0.00b
P	**	**	**	*

a: Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Keçiboynuzu unu ilavesinin kek örneklerinin tekstürel özelliklerine etkisi Şekil 1'de görülmektedir. Keçiboynuzu unu ilavesi kek örneklerinin tekstürel özelliklerini genel olarak  $p < 0.05$  düzeyinde etkilemiştir. Tüketicilerin tazelik algısı ile yakından alakalı olması nedeniyle fırın ürünlerinin değerlendirilmesinde gıdanın sertliği en dikkat çeken tekstürel özellikler arasındadır (Giannou and Tzia 2007; Karaoğlu ve ark., 2008). Kek örneklerinin sertlik değerleri %20 ve 40 keçiboynuzu unu ilavesiyle istatistiksel olarak anlamlı bir değişiklik oluşturmamış; %60 ve 80 keçiboynuzu unu ilavesiyle örneklerin sertlik değerleri kısmen azalmış olsa da önemli düzeyde bir değişiklik göstermemiştir (Şekil 1A). En düşük sertlik değeri %60 keçiboynuzu unu içeren formülasyonda, en yüksek sertlik değerleri ise keçiboynuzu unu içermeyen kontrol formülasyonunda belirlenmiştir. Keçiboynuzu unu ilavesiyle kek örneklerinin sertlik değerlerinin azalması örneklerin su içeriğiyle ilişkilendirilebilir. Çünkü keçiboynuzu unu ilavesiyle örneklerin nem içeriği artmış ve bu artışın doğal bir sonucu olarak örneklerin sertliği azalmıştır.

Elastikiyet; fırın ürünlerinde birinci sıkıştırımdan sonra gıdanın eski halini ne düzeyde aldığını gösteren bir parametredir ve genel olarak yüksek olması arzu edilmektedir (Gupta et al., 2007). Üretilen kek örneklerinin elastikiyet değerleri 0.931 ile 0.939 arasında değişiklik göstermiştir (Şekil 1B). En düşük elastikiyet değerlerine %40 keçiboynuzu unu içeren formülasyonda, en yüksek elastikiyet değerlerine ise kontrol kek örneklerinde ulaşılmıştır. Keçiboynuzu unu kek örneklerinin elastikiyet değerlerinde istatistiksel olarak anlamlı bir değişiklik oluşturmamıştır. Bir başka ifadeyle keçiboynuzu ununun kek örneklerinin elastikiyetini olumsuz olarak etkilemediği de söylenebilir. Rosa et al., (2015) tarafından yapılan çalışmada soya ve muz unu kullanılarak üretilen keklerde kakao yerine keçiboynuzu unu kullanıldığında örneklerin elastikiyet değerleri artış göstermiştir. Oysa bizim çalışmamızda istatistiksel olarak anlamlı bir değişiklik oluşturmasa da kakao yerine kek formülasyonlarına keçiboynuzu unu ilavesi örneklerin elastikiyet değerlerini düşürmüştür.



Şekil 1. Keçiboynuzu ununun kek örneklerinin tekstürel özelliklerine etkisi

Kohesivlik gıda bileşenlerinin birbirinde ne düzeyde tutunduğunu ya da gıdanın bütünlüğünü ifade eden bir tekstürel parametredir. Fırın ürünleri bileşenlerinin moleküler interaksyonu ile ilişkili olan kohesivlik değerlerinin düşük olması ürünün tutulması ve dilimlenmesinin zorluğuna işaret eder (Esteller et al., 2006, Rosa et al., 2015). Şekil 1C’de genel olarak keçiboynuzu unu ilavesinin kek örneklerinin kohesivlik değerlerini artırdığı görülmektedir. Keçiboynuzu unu ilavesi örneklerin kohesivliğini de olumsuz etkilememiş, aksine kek bileşenlerinin bütünlüğünü yâda bileşenlerin birbirine tutunmalarını artırmıştır.

Fiziksel olarak katı bir ürünün parçalarına ayrılıp yutmaya hazır hale getirebilmek için gerekli olan enerji olarak tanımlanan çiğnenebilirlik, gıdanın yutmaya hazır hale getirilinceye kadar gerekli olan çiğneme

sayısı olarak da ifade edilmektedir (Karaoğlu, 2010; Ansari et al., 2014). Kek örneklerinin çiğnenebilirlik değerlerinde özellikle %40 keçiboynuzu unu seviyesine kadar anlamlı bir değişiklik olmadığı Şekil 1D’de görülmektedir. En yüksek çiğnenebilirlik değeri kontrol grubu keklere ait iken en düşük çiğnenebilirlik değeri %60 keçiboynuzu unu ilave edilen örneklere aittir. %20 ve 40 keçiboynuzu unu ilavesinin kek örneklerinde çiğnenebilirlik açısından olumsuz bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Kek örneklerinin çiğnenebilirlik değerlerinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark çıkmasa da genel itibariyle keçiboynuzu unu kullanımının, keklerin çiğnenebilirlik değerlerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak keçiboynuzu unu ilavesinin keklerin yenilebilirliğini kolaylaştırdığı sonucuna varmak mümkündür.

## SONUÇ

Araştırma neticesinde elde edilen bulgulara göre keçiboynuzu unu ilavesi kek örneklerinin hacim ve spesifik hacim değerlerini olumsuz etkilememiş, kek örneklerinin kül içeriğini ise kontrole kıyasla önemli düzeyde düşürmüştür. Yapılan duyusal analizlerde en yüksek skorları kontrol kek, kontrol keke en yakın skorları ise sırasıyla %20 ve 40 keçiboynuzu unu içeren formülasyonlar almıştır. Kek örneklerinin L, a ve b renk

değerleri ise genel olarak keçiboynuzu unu ilavesiyle artış göstermiştir. Tekstür analizlerinden elde sonuçlara göre keçiboynuzu unu ilavesinin kek örneklerinin kohesivliğini artırdığı, sertlik, çiğnenebilirlik ve elastikiyet değerlerinde özellikle %40 keçiboynuzu unu seviyesine kadar olumsuz bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında keçiboynuzu ununun kakaolu kek üretiminde %40 seviyesine kadar kullanılabilceği ifade edilebilir.

## KAYNAKLAR

- AACC, 2003. Approved methods of the American association of cereal chemists (10th ed.). St. Paul, MN: The Association.
- Ansari S, Maftoon-Azad N, Farahnaky A, Hosseini E, Badii F, 2014. Effect of moisture content on textural attributes of dried figs. *International Agrophysics*, 28: 403-412.
- Biernacka B, Dziki D, Gawlik-Dziki U, Różyło R, Siastała M, 2017. Physical, sensorial, and antioxidant properties of common wheat pasta enriched with carob fiber. *LWT - Food Science and Technology*, 77:186-192.
- Durazzo A, Turfani V, Narducci V, Azzini E, Maiani G, Carcea M, 2014. Nutritional characterisation and bioactive components of commercial carobs flours. *Food Chemistry*, 153:109-113.
- Elgün A, Ertugay Z, Certel M, Kotancılar, HG, 1999. Tahıl Ürünlerinde Analitik kalite Kontrolü ve Laboratuvar Uygulama Kılavuzu. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 335, Erzurum. 245s.
- Esteller MS, Zancanaro O, Lannes SCS, 2006. Bolo de “chocolate” produzido com pó de cupuaçu e kefir. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 42(3): 447-454.
- Feillet P, Roulland T M, 1998. Caroubin: A gluten-like protein isolate from carob bean germ. *Cereal Chemistry*, 75: 488-492.
- Giannou V, Tzia C, 2007. Frozen dough bread: Quality and textural behavior during prolonged storage - Prediction of final product characteristics. *Journal of Food Engineering*, 79: 929-934.
- Gupta RK, Sharma A, Sharma R, 2007. Instrumental texture profile analysis (TPA) of shelled sunflower seed caramel snack using response surface methodology. *Food Science and Technology International*, 13(7): 455-46.
- Karaoğlu MM, 2010. Yusufeli’nde üretilen pekmez, pestil ve kömelerin dokusal özellikleri. Geçmişten Geleceğe Yusufeli Sempozyumu, 10-12 Haziran 2010, Yusufeli/Artvin.
- Karaoğlu MM, Kotancılar HG, Gerçekaslan KE, 2008. The effect of par-baking and frozen storage time on the quality of cup cake. *International Journal of Food Science and Technology*, 43: 1778-1785.
- Khlifa M, Bahloul A, Kitane S, 2013. Determination of chemical composition of carob pod (*Ceratonia siliqua L.*) and its morphological study. *Journal of Materials and Environmental Science*, 4: 348-353.
- Kumazawa SHK, Taniguchi MASAT, Suzuki, YAS, Shimura MAS, Kwon MIUNK, Nakayama TSN, 2002. Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 373-377.
- Omobuwajo TO, Busari OT, Osemwegie AA, 2000. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. *Journal of Food Engineering*, 46(2): 73-81.
- Ortega N, Macià A, Romero M-P, Reguant J, Motilva M-J, 2011. Matrix composition effect on the digestibility of carob flour phenols by an in-vitro digestion model. *Food Chemistry*, 124(1): 65-71.
- Padilha V, Rolim PM, Salgado SM, Livera A, Andrade SA, Guerra N, 2010. Perfil sensorial de bolos de chocolate formulados com farinha de yacon (*smallanthus sonchifluta*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30(3): 735-740.
- Pazır F, Alper Y, 2016. Keçiboynuzu meyvesi (*Ceratonia siliqua L.*) ve sağlık. *Akademik Gıda*, 14(3): 302-306.
- Rosa CS, Tessele K, Prestes RC, Silveira, M, Franco F, 2015. Effect of substituting of cocoa powder for carob flour in cakes made with soy and banana flours. *International Food Research Journal* 22(5): 2111-2118.
- Tsatsaragkou K, Gounaropoulos G, Mandala I, 2014. Development of gluten free bread containing carob flour and resistant starch. *LWT - Food Science and Technology*, 58: 124-129.
- Tsatsaragkou K, Kara T, Ritzoulis C, Mandala I, 20017. Improving carob flour performance for making gluten-free breads by particle size fractionation and jet milling. *Food and Bioprocess Technology*, 10(5): 831-841.
- Turfani V, Narducci V, Durazzo A, Galli V, Carcea M, 2017. Technological, nutritional and functional properties of wheat bread enriched with lentil or carob flours. *LWT - Food Science and Technology*, 78 : 361-366.
- Yousif EI, Gadallah MGE, Sorour A, 2012. Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality. *Annals of Agricultural Science*, 57(1):19-27.



## Trafik Kazalarına Etki Eden Faktörler Arasındaki İlişkilerin TBA Biplot Analiz Yöntemi İle Değerlendirilmesi

Emre TERCAN<sup>1</sup>, Erkan BEŞDOK<sup>2</sup>

**ÖZET:** Trafik kazaları Türkiye’de en önemli sorunlar arasında yer almaktadır. Trafik kazaları çok sayıda can ve mal kaybına neden olmakta ve toplum üstünde olumsuz sosyal ve psikolojik etkiler yaratmaktadır. Ölümlü veya yaralanmalı kazalara neden olabilecek durumların belirlenmesi, koruyucu, uyarıcı ve önleyici tedbirlerin alınması için oldukça önemlidir. Bu sebeple trafik kazalarına neden olan parametreler arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Değişken sayısının ikiden fazla olması halinde, çok değişkenli verinin görsel şekilde açıklanması oldukça karmaşıktır. Çok değişkenli veri setinin geometrik olarak daha az boyutta yorumlanmasında biplot analiz yöntemi oldukça kullanışlıdır. Bu makalede, yedi farklı bölünmüş karayolundaki trafik kazaları veri seti Temel Bileşenler Analizi (TBA) biplot yöntemi ile değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın amacı, ölümlü ve yaralanmayla sonuçlanan trafik kazalarına neden olan parametreler arasındaki ilişkilerin araştırılmasıdır. Elde edilen sonuçlar gün (gece), gün (gündüz), çok araçlı, tek araçlı, kaza tipi (yoldan çıkma), kavşak yok ve kavşak var parametrelerinin ölümlü ve yaralanmalı kazalarda en önemli parametreler olduğunu göstermektedir. Trafik kazalarına etki eden parametreler arasındaki ilişkilerin biplot yöntemi ile değerlendirilmesi, trafik kazalarını azaltıcı ve önleyici tedbirlerin geliştirilmesine katkı sağlayacak ve gelecekte yapılacak çalışmalara önemli bir zemin oluşturacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Trafik kazası, karayolu, biplot analizi, TBA biplot

## Evaluation of Relations Between Factors Affecting Traffic Accidents by PCA Biplot Analysis Method

**ABSTRACT:** Traffic accidents are among the most important problems in Turkey. Traffic accidents cause a lot of loss of life and property and cause negative social and psychological effects on the society. Determination of the conditions that could result in a fatal or injured accident is very important for taking preventive, warning and preventive measures. For this reason, it is necessary to evaluate the relationships between the parameters that cause traffic accidents. If the number of variables is more than twice, it is very complicated to visualize the multivariate data visually. The Biplot analysis method is very useful for interpreting a multivariate dataset with less geometric dimensions. In this article, the traffic accidents data set on seven different divided roadways was evaluated by Principal Components Analysis (PCA) biplot analysis method. The aim of this study is to investigate the relationships between parameters that cause traffic accidents resulting in fatal and injury. The results show that day (night), day (daylight), multi-vehicle, single vehicle, accident type (run-off-road), no intersection and intersection parameters are the most important parameters in fatal and injured accidents. The evaluation of the relationships between parameters affecting traffic accidents by biplot method will contribute to the development of preventive measures to reduce traffic accidents and will constitute an important ground for future studies.

**Keywords:** Traffic accident, roadway, biplot analysis, PCA biplot

<sup>1</sup> Emre TERCAN (0000-0001-6309-1083), Karayolları Genel Müdürlüğü, 13.Bölge Müdürlüğü Etüt Proje ve Çevre Başmühendisliği, Antalya, Türkiye

<sup>2</sup> Erkan BEŞDOK (0000-0001-9309-375X), Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Harita Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Emre TERCAN, emre\_tercan@hotmail.com

## GİRİŞ

Dünya genelinde trafik kazalarında yılda takriben 1.2 milyondan fazla kişi ölmekte, takriben 50 milyon kişi yaralanma veya sakat kalma vakalarına maruz kalmaktadır. Trafik kazaları dünya genelinde ölümlerin on temel sebebi arasında yer alıp dokuzuncu ölüm sebebi olarak görülmektedir (WHO, 2016). Trafik güvenliğinin sağlanmaması ve gerekli tedbirlerin alınmaması durumunda, 2020 yılına kadar dünyada trafik kazalarında ölen ve yaralanan kişi sayısının %65 artacağı, 2030 yılı itibarıyla trafik kazalarında yaralanma sonrası meydana gelebilecek ölüm vakalarının ölümüne sebep olabilecek tüm faktörler açısından beşinci sıraya geleceği öngörülmektedir. Halen dünyanın pek çok ülkesinde trafik kazaları her yıl yaralanma ve kalıcı bedensel işlev kaybı vakaları nedeniyle felaket düzeyinde sosyo-ekonomik kayba neden olmaktadır (WHO, 2016; Tercan, 2017).

Türkiye’de nüfus ve trafiğe katılan motorlu araç sayısı hızla artmaktadır. Ulaştırma türleri arasında karayolu ulaşımının diğer ulaştırma türlerine göre daha fazla tercih edilmesi karayolu ağı üzerindeki trafik yoğunluğunu artırmıştır. Karayolu bakım, işletme ve iyileştirme çalışmalarındaki olumsuzluklar, kavşak tasarım hataları ve uygun olmayan kavşak tipinin seçilmesi, demiryolu ağının ve akıllı ulaştırma sistemlerinin yeterince yaygınlaşmaması gibi kamusal kararlar yetersiz kalmaktadır. Yük ve yolcu talebinin artış eğiliminde olması, çevresel ve meteorolojik faktörlerden kaynaklanan sorunlar ve yol kullanıcılarının olumsuz eylemleri trafik kazalarını ayrıca arttırmaktadır.

Trafik kazaları, dünya genelinde ciddi bir sorun olduğu gibi Türkiye’de de en önemli sorunlar arasında yer almakta ve her yıl kazalara bağlı olarak çok sayıda insan ölmekte, yaralanmakta ve sakat kalmaktadır. Türkiye’de 2016 yılı trafik kazası verilerine göre gün başına ortalama 3 240 adet trafik kazası meydana gelmiş, trafik kazalarına bağlı olarak 20 kişi hayatını kaybetmiş ve 832 kişi yaralanmıştır. Türkiye’de son beş yılda gerçekleşen 851 509 adet ölümlü-yaralanmalı trafik kazasında toplam 25 789 kişi ölmüş, 1 436 200 kişi yaralanmış veya sakat kalmıştır (KGM, 2016). Bu istatistiksel sonuçlar, trafik kazalarının Türkiye için çok önemli bir sosyo-ekonomik problem olduğunu göstermektedir.

Karayollarında, trafik kazalarına neden olan en önemli parametreler insan davranışları (sürücü, yolcu ve yaya davranışları), araç özellikleri (araçların yapısı, yaşı, türü gibi), yol, çevre ve meteorolojik etkenlerdir.

Trafik kazaları can ve mal kayıplarına, toplum üstünde olumsuz sosyal ve psikolojik etkilere sebep olduğu için ciddi anlamda araştırılması ve köklü çözümler üretilmesi gereken bir problem olarak görülmektedir. Bu nedenle trafik kazalarını azaltmak ve önleyici tedbirler alabilmek için trafik kazalarına neden olan parametreler arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi gerekmektedir.

Biplot yöntemi, çok değişkenli bir veri kümesinin ayrıntılı olarak özetlenmesine yardımcı olmaktadır. Biplotlar değişken sayısı kadar eksene sahiptir. Biplot grafiğinde tüm değişkenler üzerinde herhangi bir gözlemin dik izdüşümü, ilgili gözlemin tüm değişkenler üzerinde aldığı değerleri sağlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan asimetrik biplot’un en basit ve en yaygın şekli olan Temel Bileşenler Analizi (TBA) biplot gözlemler ve değişkenler arasındaki ilişkilerin tanımlanması için kullanılan çok değişkenli istatistiksel bir yöntemdir. TBA biplot, veri yapısının yorumlanmasına yardımcı olmakta ve önemli değişkenler ya da gözlemlerin belirlenmesi için olanak sağlamaktadır (Alkan, 2011; Tercan, 2017).

Biplot analiz yöntemleri ile jeokimya (Sierra et al., 2017; Librero et al., 2017), gıda analizi (Alkan ve Atakan, 2011; Martin et al., 2017), tarımsal ürün verim değerlendirme (Kadariya et al., 2008; Kendal ve ark., 2014; Tekdal ve ark., 2014; Sayar ve Han, 2015; Zhang et al., 2016; Kabak ve Akçura, 2017), saplantı zorlantı bozukluğu (Kim et al., 2016), bilim insanlarının performanslarının değerlendirilmesi (Faes et al., 2015), kurumsal sosyal sorumluluk değerlendirme (Esteban et al., 2017) gibi farklı disiplinlerde çalışmalar yürütülmektedir.

Literatürde trafik kazalarının modellenmesi amacıyla regresyon analizi (Al Ghamdi, 2002; Yau, 2004; Tortum et al., 2012; Çodur ve ark., 2013), yapay sinir ağları (Kunt et al., 2012; Alikhani et al., 2013), sınıflandırma ve regresyon ağaçları (Kashani and Mohaymany, 2011; Chang and Chien, 2013), bayes ağları (Mujalli and De Ona, 2011; De Ona et al, 2013) gibi yöntemler kullanılarak çalışmalar yürütülmektedir.



Al-Ghamdi (2002), Suudi Arabistan'ın başkenti Riyad'da trafik kazası şiddeti üzerinde, farklı değişkenlerin etkisini incelemek için trafik kazasına ait verilere lojistik regresyon uygulamıştır. Kaza yaralanma şiddetine etki eden önemli parametreler kaza sebebi ve kaza konumu olarak belirlenmiştir. Yau (2004), Hong Kong'da belirli bir bölgedeki motorlu araç kazalarında, yaralanma şiddeti üzerinde konum, çevre, güvenlik, araç, insan ve mahalli faktörlerin etkisini incelemek için aşamalı lojistik regresyon modelini kullanmıştır. Özel araçlarda, bölge, sürücü cinsiyeti, araç yaşı, kaza zamanı ve ışık durumu; tehlikeli madde taşıyan araçlarda, emniyet kemeri kullanımı ve kazanın hafta içi meydana gelmesi; motorsiklet kazaları için, araç yaşı, kazanın hafta içi meydana gelmesi ve kaza zamanı trafik kazası yaralanma şiddetine etki eden önemli faktörler olarak belirlenmiştir. Çodur ve ark., (2013), Erzurum Kuzey Çevre Yolu'nda 2005-2010 yılları arasındaki trafik kaza verilerini kullanarak trafik kazalarına etki eden faktörler arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi için Genelleştirilmiş Lineer Regresyon yöntemini kullanmışlardır. Mevcut bölünmüş yollarda kazaya karışan ağır taşıtların yüzdesi, yaz mevsiminde olan kazaların yüzdesi ve yatay kurp sayısı arttığında kaza sayılarının azaldığını; buna karşın düşey kurp sayısının, yol kesim kilometresinin ve yıllık ortalama günlük trafiğin (YOGT) artması ile kaza sayılarının arttığı belirlenmiştir.

Literatürde trafik kaza parametreleri arasındaki ilişkilerin biplot yöntemi ile değerlendirilmesine ilişkin bir çalışma bulunmamaktadır. Bu makalede, ilgili bölünmüş devlet yollarında meydana gelen trafik kazalarına ait resmi raporlarından derlenen 25 parametreden oluşan trafik kaza veri seti biplot yöntemi ile analiz edilerek ölümle ve yaralanmayla sonuçlanan trafik kazalarına neden olan parametreler arasındaki ilişkilerin araştırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada ele alınan trafik kazalarına etki eden parametreler arasındaki ilişkilerin biplot yöntemi ile değerlendirilmesi, trafik kazalarını azaltıcı ve önleyici tedbirlerin geliştirilmesine katkı sağlayacak ve gelecekte yapılacak çalışmalara önemli bir zemin oluşturacaktır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Çalışma Alanı ve Veri Seti

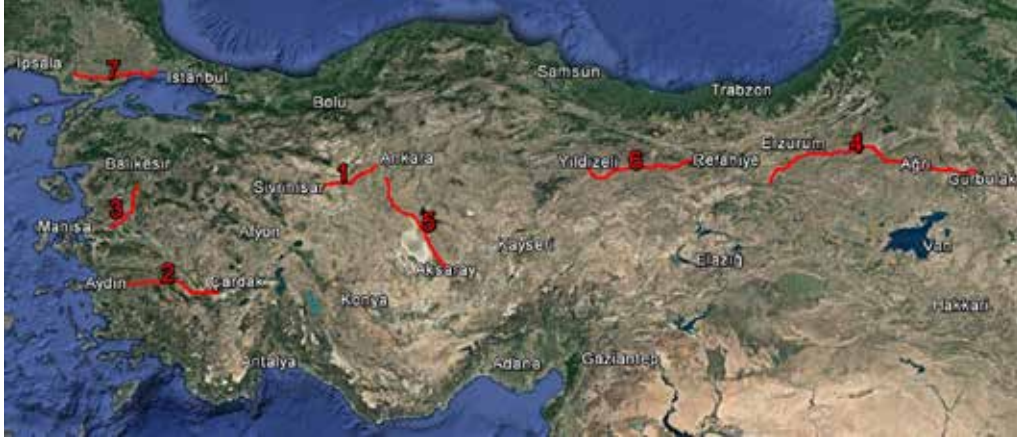
Türkiye'de trafik kazalarının sıklıkla meydana geldiği ve bu kazalar sonucunda önemli ölçüde can ve mal kayıplarının olduğu, Karayolları Genel Müdürlüğü sorumluluğunda bulunan 7 adet aks içerisinde 30 farklı kontrol kesim noktası (KKNO) çalışma alanı olarak seçilmiştir (Şekil 1 ve Çizelge 1) (Tercan, 2017). Çalışma alanı yolların tamamı bölünmüş devlet yolu statüsündedir ve üst yapısı bitümlü sıcak karışımdır.

**Çizelge 1.** Çalışma Yapılan Bölünmüş Yol Güzergâhları (Tercan, 2017)

No	Aks Adı	Kontrol Kesim No	Uzunluk (Km)
1	Sivrihisar-Polatlı-Ankara Yolu	200-10/11/12	104
2	Aydın-Denizli-Çardak Yolu	320-01/02/03/04	178
3	Balıkesir-Akhisar-Manisa Yolu	568-08/09	96
4	Erzincan-Erzurum-Ağrı-Doğubeyazıt-Gürbulak Yolu	100-26/27/28/29/30/31/32/33	435
5	Ankara-Şereflikoçhisar-Aksaray Yolu	750-08/09/10/11	194
6	Yozgat-Yıldızeli-Sivas-Zara-Refahiye Yolu	200-20/21/22/23	217
7	Kınalı (Ayrım)-Tekirdağ-İpsala Yolu	110-01/02/03/04/05	214

Türkiye'de trafik kazalarını etkileyen parametreler arasındaki ilişkileri yorumlamak için veri seti, ülkenin farklı bölgelerinde yer alan 30 farklı

bölünmüş yola ait 2012-2013 yıllarında gerçekleşen trafik kazalarına ait resmi raporlardan derlenmiştir (Tercan, 2017).



Şekil 1. Çalışma Alanı Olarak Belirlenen Devlet Yolları (Tercan, 2017)

Bu çalışmada kullanılan trafik veri seti, çalışma alanı olarak seçilen devlet yollarında 2012-2013 yıllarında meydana gelen 8 078 trafik kazasına ait resmi raporlardan

derlenen 25 farklı parametre içermektedir. Trafik kazalarına rölatif olarak en çok etki eden söz konusu parametreler Çizelge 2’de verilmiştir (Tercan, 2017).

Çizelge 2. Trafik Kazalarına Etki Eden Veri seti parametreleri (Tercan, 2017)

No	Parametre	Kodlama	
		0 (Hayır)	0 (Evet)
1	Yerleşim yeri içi mi?	0	1
2	Yerleşim yeri dışı mı?	0	1
3	Araç sayısı =1 mi?	0	1
4	Araç sayısı >1 mi?	0	1
5	Hava durumu açık mı?	0	1
6	Hava durumu yağmurlu mu?	0	1
7	Hava durumu sisli veya karlı mı?	0	1
8	Gün durumu gündüz mü?	0	1
9	Gün durumu gece veya alacakaranlık mı?	0	1
10	Yol üst kaplaması kuru mu?	0	1
11	Yol üst kaplaması ıslak mı?	0	1
12	Yol üst kaplaması buzlu veya karlı mı?	0	1
13	Yatay geometride alıyman var mı?	0	1
14	Yatay geometride kuru var mı?	0	1
15	Yol düşeyde eğimli mi?	0	1
16	Yol düşeyde eğimsiz mi?	0	1
17	Yolda kavşak var mı?	0	1
18	Yolda kavşak yok mu?	0	1
19	Kaza tipi arkadan çarpma mı?	0	1
20	Kaza tipi devrilme mi?	0	1
21	Kaza tipi yoldan çıkma mı?	0	1
22	Kaza tipi yandan çarpma mı?	0	1
23	Kaza tipi duran araca, yayaya, hayvana, sabit cisme çarpma mı?	0	1
24	Ölüm var mı?	0	1
25	Yaralanma var mı?	0	1

### Biplot Analiz Yöntemi ve TBA (Temel Bileşenler Analizi) Biplot

İki değişken üzerinde  $n$  gözlemden oluşan bir veri kümesi, iki boyutlu bir nokta saçılım grafiğinde basit bir şekilde yorumlanabilir. Değişken sayısının ikiden fazla olması halinde, çok değişkenli verinin görsel şekilde açıklanması oldukça karmaşıktır. Çok değişkenli veri setinin geometrik olarak daha az boyutta yorumlanması biplot olarak tanımlanan grafiksel bir yöntem ile gerçekleştirilir. Boyut indirgemesi çoğunlukla veri kaybına yol açar. Biplotların amacı, verideki bu kaybın minimizasyonu için bazı kriterleri optimize etmektir. Optimize edilmiş kriterlere bağlı olarak, biplotların çeşitli tipleri bulunabilir. Biplot yöntemi, çok değişkenli bir veri kümesinin ayrıntılı olarak özetlenmesine yardımcı olur. Biplotlar, değişken sayısı kadar eksene sahiptir. Biplot grafiğinde tüm değişkenler üzerinde herhangi bir gözlemin dik izdüşümü, ilgili gözlemin tüm değişkenler üzerinde aldığı değerleri sağlar. Gözlemlerin değişkenler üzerinde aldığı değerlere kesin olarak ulaşılamamaktadır (Alkan, 2011; Tercan, 2017). Gözlemleri ve değişkenleri eş zamanlı olarak gösterebilen biplot yöntemi bir veri matrisinin görsel analizi için kullanılabilir (Alkan ve ark., 2015).

Biplot yöntemi, Gabriel (Gabriel, 1971; Gabriel, 1978) tarafından bir veri matrisinin önemli özelliklerini göstermek için önerilmiştir. Gabriel'in biplot tekniği, Gower ve Hand'in (Gower and Hand, 1996) fikirleriyle yeni bir bakış açısı kazanmıştır. Daha sonra farklı biplot yöntemleri geliştirilmiştir (Gower, 2004; Gardner and Le Roux, 2005; Gower et al., 2011; Alkan, 2011).

Asimetrik biplot'un en basit ve en yaygın şekli olan Temel Bileşenler Analizi (TBA) biplot,  $X$  veri kümesinin değişkenlerini ve gözlemlerini aynı uzaya incelediğinden asimetriktir. Ayrıca asimetrik form, veri matrisinin kovaryans veya korelasyon yapısını ifade eder. TBA biplot, TBA sonuçlarını görsel olarak göstermek için kullanılır. TBA biplot gözlemler ve değişkenler arasındaki ilişkilerin tanımlanması için kullanılan çok değişkenli istatistiksel bir yöntemdir. TBA biplot, veri yapısının yorumlanmasına yardımcı olur ve önemli değişkenler ya da gözlemlerin belirlenmesi için olanak sağlamaktadır (Alkan, 2011; Tercan, 2017).

TBA biplotta, yalnızca tek bir değişken kümesi  $X : NXP$ , ana bileşenler kümesine  $T = X_0 V_{[A]}$  ayrıştırılmaktadır. Burada;  $V_{[A]}$ ,  $X_0 = UDV^T$ 'nin doğru tekil vektörlerinin ilk  $A$  sütunlarını içermektedir. Ayrıca  $X$ 'in en iyi  $A$  boyutlu yaklaşımı  $X_0 = X_0 V V^T \cong X_0 V_{[A]} V_{[A]}^T = T V_A^T$  ile verilebilir (Eckart and Young, 1936; Oyedele and Lubbe, 2015). TBA biplotta, örnekler  $T$  sıraları ile tanımlanan sıra işaretleyiciler ile temsil edilmektedir. Biplot eksenlerinin yönleri  $V[A]$  matrisinin satırları tarafından verilmektedir (Oyedele and Lubbe, 2015).

Gower ve Hand (Gower and Hand, 1996) sırasıyla  $A$  boyutlu biplot uzayındaki  $P$  boyutlu bir örneğin konumunu bularak ve  $A$  boyutlu biplot uzayındaki herhangi bir nokta için  $P$  orijinal değişkenlerinin değerlerini çıkararak enterpolasyon ve tahmin işlemlerini tanımlamışlardır. Bu yazarlar, bir örnek verildiğinde biplot uzayına  $t^T = (x - \bar{x})^T V_{[A]}$  eşitliği ile enterpole edildiğini göstermektedir. Burada;  $\bar{x}$ ,  $x$ 'in sütun ortalamalarıdır.  $k$ . değişken için öngörülen biplot eksenini izlemek için  $\mu_0$  değerleri  $(\mu_0 / e_k^T V_{[A]} V_{[A]}^T e_k) V_{[A]}^T e_k$  ifadesinde yerine konulmaktadır. Burada  $e_k$   $k$ . konum için bir tanesi dışında sıfırlar içeren birim vektördür.  $\mu_0$  değerleri merkezlenmiş gözlemlere bağlıdır ve kalibrasyon işaretleri duyarlı ölçek işareti değerlerine uydurulur (Oyedele and Lubbe, 2015). Bu yöntemle ait teorik altyapıya ilişkin detaylı tanımlamalar (Gower and Hand, 1996; Alkan, 2011; Gower et al., 2011)'de bulunabilir.

Bu çalışmada, yedi farklı bölünmüş karayolundaki trafik kazaları veri seti TBA biplot analiz yöntemi ile MATLAB yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir.

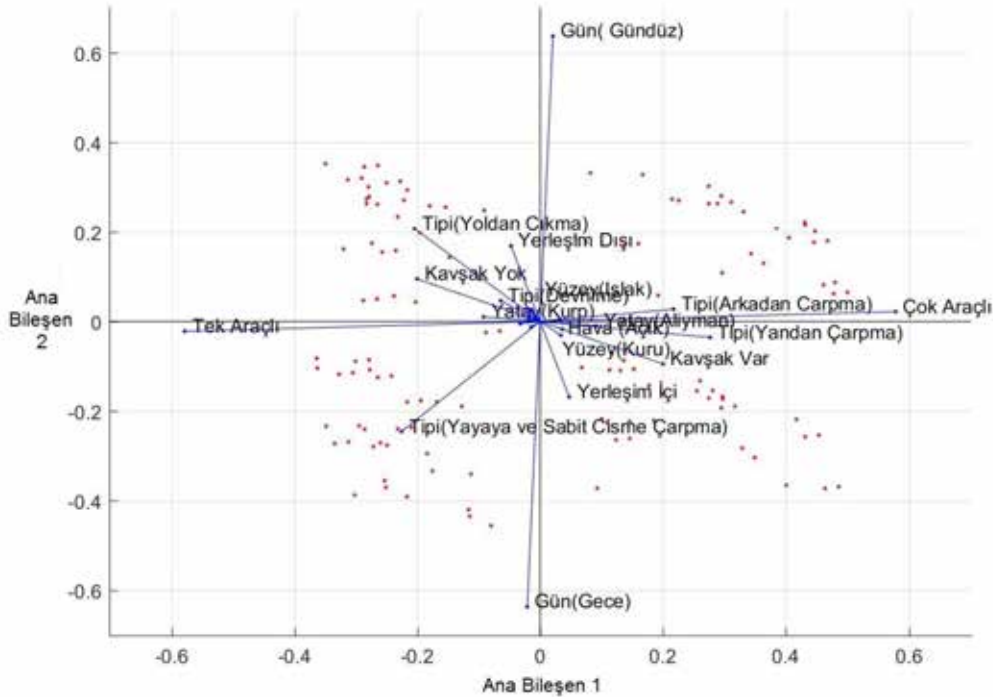
### BULGULAR VE TARTIŞMA

Ölümlü kazalara ait gözlemlerin diğer gözlemlerle olan pearson korelasyon değerlerinin ortalamaları hesaplanmıştır. Elde edilen ortalama korelasyon değerleri için  $N(\mu, \sigma) = N(0.3877, 0.1394)$  olarak hesaplanmıştır. Ortalama  $r$  değerleri, üç histogram bandında incelendiğinde ölçülerin %71.82'si [ $0.3915 \max(r)$ ] aralığında yığılmıştır. Yaralanmalı kazalara ait

gözlemlerin diğer gözlemlerle olan pearson korelasyon değerlerinin ortalamaları ayrıca hesaplanmıştır. Elde edilen ortalama korelasyon değerleri için  $N(\mu, \sigma) = N(0.3290, 0.1494)$  olarak hesaplanmıştır. Ortalama  $r$  değerleri, üç histogram bandında incelendiğinde ölçülerin %85.11'i [.3307 max(r)] aralığında yığılmıştır. Elde edilen bu basit istatistiksel sonuçlar, trafik kazalarını incelemek için seçilen parametrelerin, ölümlü ve yaralanmalı trafik kazalarını incelemek için kullanılabilirliklerini göstermektedir (Tercan, 2017).

Şekil 2 ve Şekil 3’de verilen biplot analiz grafikleri, ölümlü ve yaralanmalı trafik kazalarına etki eden

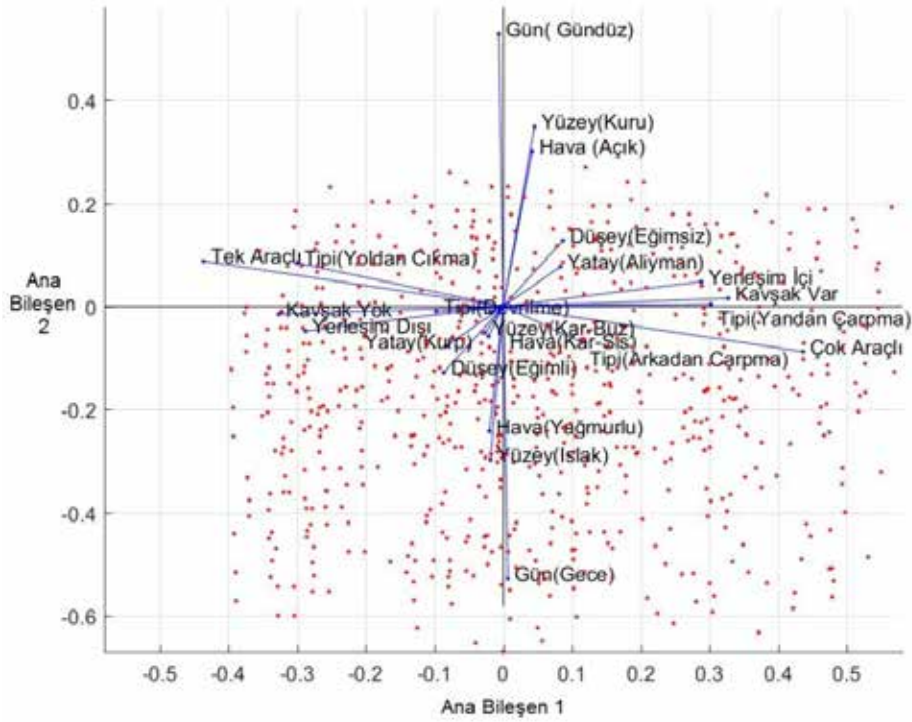
parametreler arasındaki ilişkilerin yorumlanmasına katkı sağlamaktadır. Biplot analizi, değişkenlerin seçilen sayıdaki ana bileşenleri üzerindeki katkılarını inceler. Gerçekleştirilen biplot analizine göre ölümlü kazalar için 1. ve 2. ana bileşenler için en etkili parametrelerin sırasıyla gün (gece), gün (gündüz), çok araçlı, tek araçlı, tipi (yayaya ve sabit cisme çarpma), tipi (yoldan çıkma), tipi (yandan çarpma), kavşak var, kavşak yok olduğu belirlenmiştir (Şekil 2). Yerleşim dışı, kavşak yok ve tipi (yoldan çıkma) parametreleri pozitif korelasyona sahiptir. Yerleşim içi, kavşak var, tipi (yandan çarpma) parametreleri pozitif korelasyona sahiptir (Şekil 2). Bu durum trafik kazası verilerinin anlamlı olduğunu da göstermektedir (Tercan, 2017).



Şekil 2. Ölümlü trafik kazası verilerine ait biplot analizi (Tercan, 2017)

Gerçekleştirilen biplot analizine göre yaralanmalı kazalar için 1. ve 2. ana bileşenler için en etkili parametrelerin gün (gece), gün (gündüz), çok araçlı, tek araçlı, tipi (yoldan çıkma), kavşak yok, kavşak var, yüzey (kuru), yüzey (ıslak) olduğu belirlenmiştir (Şekil3). Gün (gündüz), yüzey (kuru), hava (açık), düşey (eğimsiz), yatay (aliyman), yerleşim içi, kavşak var parametreleri pozitif korelasyona sahiptir. Gün (gece), yüzey (ıslak), hava (yağmurlu), düşey (eğimli),

yatay (kurp), yerleşim dışı, kavşak yok parametreleri pozitif korelasyona sahiptir. Yüzey (kuru) ve hava (açık) parametrelerinin çok yüksek pozitif korelasyona sahip olması trafik kazası verilerinin anlamlı olduğunu da göstermektedir (Şekil 3). Gün (gündüz), yüzey (kuru), hava (açık), düşey (eğimsiz), yatay (aliyman), yerleşim içi, kavşak var, tek araçlı yaralanmalı trafik kazalarında kaza oluşum tipinin yoldan çıkma şeklinde olduğu söylenebilir (Tercan, 2017).



Şekil 3. Yaralanmalı trafik kazası verilerine ait biplot analizi (Tercan, 2017).

Yapılan biplot analizleri sonucunda, gün (gece), gün (gündüz), çok araçlı, tek araçlı, tipi (yoldan çıkma), kavşak yok ve kavşak var parametreleri ölümlü ve yaralanmalı kazalarda en önemli 6 parametre olarak belirlenmiştir (Tercan, 2017).

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Çok değişkenli bir yapıya sahip trafik kazası verilerinin görsel şekilde açıklanması oldukça karmaşıktır. Çok değişkenli veri setinin geometrik olarak daha az boyutta yorumlanmasında biplot analizi oldukça kullanışlı bir yöntemdir.

Koruyucu, uyarıcı ve önleyici tedbirlerin alınması ve trafik yönetim planlaması için trafik kazalarına etki eden parametreler arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Trafik kazaları veri setinin TBA biplot analiz yöntemi ile değerlendirilmesi sonucunda; gün (gece), gün (gündüz), çok araçlı, tek araçlı, kaza tipi (yoldan çıkma), kavşak yok ve kavşak var parametreleri ölümlü ve yaralanmalı kazalarda en önemli parametreler olarak belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma ile trafik kazalarını azaltıcı ve önleyici tedbirlerin geliştirilmesine katkı sağlanacak ve gelecekte yapılacak çalışmalara önemli bir zemin oluşturulacaktır.

Trafik kazalarının analizinde kullanılan parametrelerin yeterliliği oldukça önemlidir. Bu kapsamda yol geometrisi, yol tasarımı, yol üst yapı durumu (üst yapı terleme alanı, makro ve mikro dokudaki sürtünme katsayısı, cilalanma, tekerlik izinde oturma, çatlak üst yapı alanı, ondülasyonlar ve yığılmalar gibi) gibi yoldan kaynaklı parametrelerin dikkate alınması gereklidir. Araç kaynaklı (araç lastik durumu, araç manevra kabiliyeti, fren, araç ön ve arka lambaları, hava yastığının açılıp açılmaması gibi) ve insan kaynaklı (yaş, cinsiyet, medeni durum ve gelir durumu, eğitim düzeyi, yorgunluk, uyku hali, dikkat bozukluğu, saldırganlık, duyu organlarından kaynaklı kusurlar, kas-iskelet sistemi bozuklukları ve algılama yeteneği gibi) faktörlerin ayrıca dikkate alınması gereklidir (Tercan, 2017). Bulanık parametreler olarak kaza esnasındaki araç hızı, yağmur seviyesi ve şiddeti, yol aydınlatma koşulları, görüş mesafesi ve dever miktarı, otokorkuluk dikme aralıklarının ve yüksekliklerinin durumu, kavşak tasarım hatalarından kaynaklı sorunlar, kazanın meydana geldiği andaki taşıt yoğunluğu, trafik işaretleri, emniyet kemerinin kullanım durumu gibi parametrelerin trafik kaza tespit tutanaklarında derecelendirilmiş bir şekilde işlenmesi önerilmektedir (Tercan, 2017).

Trafik kazalarına etki eden parametreler arasındaki ilişkilerin daha iyi kavranması için önerilen tüm parametrelerin dikkate alınarak değerlendirilmesi ve trafik kaza tespit tutanaklarının bu parametrelere göre yeniden düzenlenmesi ile muhtemel trafik kazalarını ve kazalar sonucunda meydana gelebilecek ölüm, yaralanma, iş gücü kaybı ve ekonomik zararların elemine edilmesine katkı sağlanacaktır.

Trafik kazalarını azaltabilmek için sürücü, yolcu ve yaya eğitim seviyesinin geliştirilmesi ve kamu spotu yoluyla toplumun trafik konularında bilgilendirilmesi gereklidir. Trafik kaza verilerinin analizi ve ileriye yönelik gerçekçi stratejiler geliştirilmesi için ulusal yol bakım-işletme ve kaza bilgi sistemlerinin geliştirilmesi yararlı olacaktır (Tercan, 2017).

## KAYNAKLAR

- Al-Ghamdi A, 2002. Using logistic regression to estimate the influence of accident factors on accident severity. *Accident Analysis and Prevention*, 34 (6): 729-741.
- Alikhani M, Nedaie A, Ahmadvand A, 2013. Presentation of clustering classification heuristic method for improvement accuracy in classification of severity of road accidents in Iran. *Safety Science*, 60: 142-150.
- Alkan BB, 2011. Çok Değişkenli İstatistiksel Yöntemlerde Biplot Tekniği. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 121 s.
- Alkan BB, Atakan C, Akdi Y, 2015. Visual analysis using biplot techniques of rainfall changes over Turkey. *MAPAN-Journal Of Metrology Society Of India*, 30 (1): 25-30.
- Alkan BB, Atakan C, 2011. Use of canonical variate analysis biplot in examination of choline content data of some foods. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 62 (2):171-174.
- Chang LY, Chien JT, 2013. Analysis of driver injury severity in truck-involved accidents using a non parametric classification tree model. *Safety Science*, 51: 17-22.
- Çodur MY, Tortum A, Çodur M, 2013. Genelleştirilmiş lineer regresyon ile Erzurum Kuzey Çevre Yolu kaza tahmin modeli. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3 (1): 79-84.
- De Oña J, Mujalli RO, Calvo FJ, Lopez G, 2013. Analysis of traffic accidents on rural highways using Latent Class Clustering and Bayesian Networks. *Accident Analysis and Prevention*, 51: 1-10.
- Eckart C, Young G, 1936. The approximation of one matrix by another of lower rank, *Psychometrika* 1: 211-218.
- Esteban VA, Villardón MPG, Sánchez IMG, 2017. Cultural values on CSR patterns and evolution: A study from the biplot representation. *Ecological Indicators*, 81: 18-29.
- Faes AAD, Costas R, Galindo MP, Bordons M, 2015. Unravelling the performance of individual scholars: Use of Canonical Biplot analysis to explore the performance of scientists by academic rank and scientific field. *Journal of Informetrics*, 9 (4): 722-733.
- Gabriel KR, 1971. The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. *Biometrika*, 58 (3): 453-467.
- Gabriel KR, 1978. Least squares approximation of matrices by additive and multiplicative models. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, 40 (2): 186-196.
- Gardner S, le Roux NJ, 2005. Extensions of biplot methodology discriminant analysis. *Journal of Classification*, 22: 59-86.
- Gower JC, Hand DJ, 1996. *Biplots*. Chapman and Hall, London, 277 pp.
- Gower JC, 2004. The geometry of biplot scaling. *Biometrika*, 91 (3): 705-714.
- Gower JC, Lubbe S, le Roux NJ, 2011. *Understanding Biplots*. John Wiley and Sons, Chichester, United Kingdom.
- Kabak D, Akçura M, 2017. Bingöl ilinden toplanan yerel çavdarlarda tane verimi ve bazı özellikler arasındaki ilişkilerin biplot analizi ile incelenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 4 (2): 227-235.
- Kadariya M, Glover KD, Mergoum M, Osborne LE, 2008. Biplot analysis of agronomic and fusarium head blight resistance traits in spring wheat. *Journal of Crop Improvement*, 22 (2): 147-170.
- Kashani AT, Mohaymany AS, 2011. Analysis of the traffic injury severity on two-lane, two-way rural roads based on classification tree models. *Safety Science*, 49: 1314-1320.
- Kendal E, Tekdal S, Aktaş H, Karaman M, Berekatoğlu K, Doğan H, 2014. Biplot analizi kullanılarak yazlık arpa genotiplerinin verim ve verim unsurlarının belirlenmesi. *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 15 (2): 95-103.
- KGM, 2016. *Trafik Kazaları Özeti 2016*. Karayolları Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye, 17s.
- Kim SK, McKay D, Taylor S, Tolin D, Olatunji B, Timpano K, Abramowitz J, 2016. The structure of obsessive compulsive symptoms and beliefs: A correspondence and biplot analysis. *Journal of Anxiety Disorders*, 38: 79-87.
- Kunt M, Aghayan I, Noii N, 2012. Prediction for traffic accident severity comparing the ANN, genetic algorithm, combined genetic algorithm and pattern search methods. *Transport*, 26 (4): 353-366.
- Librero NAB, Sierra C, Galindo VMP, Barzola RO, Villardón GMP, 2017. Clustering Disjoint HJ-Biplot: A new tool for identifying pollution patterns in geochemical studies. *Chemosphere*, 176: 389-396.
- Martín MIG, Palacios VV, Revilla I, Quintana AMV, Hierro JMH, 2017. Discrimination between cheeses made from cow's, ewe's and goat's milk from unsaturated fatty acids and use of the canonical biplot method. *Journal of Food Composition and Analysis*, 56: 34-40.
- Mujalli RO, De Ona J, 2011. A method for simplifying the analysis of traffic accidents injury severity on two-lane highways using Bayesian Networks. *Journal of Safety Research*, 42 (5): 317-326.

- Oyedele OF, Lubbe S, 2015. The construction of a partial least-squares biplot, *Journal of Applied Statistics*, 42 (11): 2449-2460.
- Sayar MS, Han Y, 2015. Mürdümük (*Lathyrus sativus* L.) Hatlarının tohum verimi ve verim komponentlerinin belirlenmesi ve GGE biplot analiz yöntemiyle değerlendirilmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 21: 78-92.
- Sierra C, Ruiz-Barzola O, Menéndez M, Demey JR, Vicente-Villardón JL, 2017. Geochemical interactions study in surface river sediments at an artisanal mining area by means of Canonical (MANOVA)-Biplot. *Journal of Geochemical Exploration*, 175: 72-81.
- Tekdal S, Kendal E, Ayana B, 2014. İleri kademe makarnalık buğday hatlarının verim ve bazı kalite özelliklerinin biplot analiz yöntemi ile değerlendirilmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 1 (3): 322-330.
- Tercan E, 2017. Karayolu Güvenliğinde Esnek Hesaplama Tekniklerinin Kullanılması. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 113s.
- Tortum A, Çodur MY, Kılınç B, 2012. Modeling traffic accidents in Turkey using regression analysis. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology*, 2 (3): 69-78.
- WHO, 2016. World health statistics 2016: Monitoring Health for the SDGs. ISBN 978 92 4 156526 4, Switzerland.
- Yau K, 2004. Risk factors affecting the severity of single vehicle traffic accidents in Hong Kong. *Accident Analysis and Prevention*, 36 (3): 333-340.
- Zhang PP, Song H, Ke XW, Jin XJ, Yin LH, Liu Y, Qu Y, Su W, Feng NJ, Zheng DF, Feng BL, 2016. GGE biplot analysis of yield stability and test location representativeness in proso millet (*Panicum miliaceum* L.) genotypes. *Journal of Integrative Agriculture*, 15 (6): 1218-1227.





## Toplu Taşıma Kullanımının İkili Lojistik Regresyonu ile Karşılaştırmalı Analizi

Nuriye KABAKUŞ<sup>1</sup>, Ahmet TORTUM<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmanın amacı farklı gelişmişlik düzeyine sahip illerde yaşayan bireylerin toplu taşıma kullanımına etki eden faktörlerin belirlenmesidir. Çalışma kapsamında Türkiye’de gelişmişlik indeksine göre gelişmiş, gelişmekte olan ve gelişmemiş il gruplarından seçilen sırasıyla Ankara, Erzurum ve Bayburt illeri çalışma alanı olarak belirlenmiştir. Bu üç ilin merkez ilçe nüfuslarına göre örneklem büyüklükleri hesaplanmıştır. Çalışma alanlarında Şubat- Nisan 2015 tarihleri arasında saha çalışması yaptırılarak hanehalkı ulaşım anketleri uygulanmıştır. Hanehalkı ulaşım anketleri sonucu elde edilen veri seti çalışmanın amacına uygun olarak hazırlanmış ve oluşturulacak istatistiksel modelin değişkenleri belirlenmiştir. Bağımlı değişken olarak toplu taşıma kullanımı seçilmiştir. Bağımlı değişken nitel ve ikili cevap (evet-hayır, var-yok) içerdiği için ikili lojistik regresyon analizi uygulanmıştır. Modelde bağımsız değişken olarak cinsiyet, yaş, eğitim durumu, sürücü belgesi sahipliği, yolculuk amacı, yolculuk süresi gibi değişkenler kullanılmıştır. Sonuç olarak, üç farklı gelişmişlik düzeyindeki iller için ayrı ayrı oluşturulan toplu taşıma kullanım ikili lojistik regresyon modeli sonuçları karşılaştırılmıştır. Toplu taşıma kullanımında Ankara ilinde ehliyet sahipliği, yolculuk amacı, yolculuk süresi değişkenleri, Erzurum ilinde eğitim durumu, ehliyet sahipliği, yolculuk amacı, yolculuk süresi değişkenleri, Bayburt ilinde ise cinsiyet ve yolculuk süresi değişkenleri istatistiksel olarak anlamlı değişkenlerdir. Hanehalkı ulaşım anketlerinden elde edilen veriler sonucunda toplu taşıma kullanım oranı en yüksek olan il geliştirmekte olan il grubundan seçilen Erzurum ili, toplu taşıma kullanım oranının en düşük olduğu il gelişmemiş il grubundan seçilen Bayburt ilidir.

**Anahtar Kelimeler:** İkili lojistik regresyon, toplu taşıma, gelişmiş-gelişmekte olan ve gelişmemiş il

## Comparative Analysis with Binary Logistic Regression of Using Public Transportation

**ABSTRACT:** The purpose of this study is to determine the parameters that affect the using of public transportation for individuals living in the cities which have the different level of development. Within the scope of the study according to the index of development Ankara, Erzurum, Bayburt are selected respectively as developed, developing, underdeveloped provinces in Turkey. The sample size is calculated using central district population of this provinces. Household transportation survey was applied doing a field study between February-April in 2015. The data set which is obtained from the result of the survey is suitable for the purpose of the study and variables of the statistical model are determined. Using public transportation is selected as dependent variables. Due to dependent variable has qualitative and binary response (yes-no, all-nothing) binary logistic regression analysis is applied. As independent variables sex, age, education level, ownership a driving license, trip purpose, trip time is chosen in this model. As a result, binary logistic regression model results which are composed separately for each the different three provinces are compared. The ownership of the driving license, trip purpose, trip time variables are the significant for using public transportation in Ankara, education level, ownership of the driving license, trip purpose, trip time are significant in Erzurum, gender, trip time are significant in Bayburt as statistically. While Erzurum which is selected from developing province group has the highest rate of using public transportation, Bayburt which is selected from underdeveloped province group has the lowest rate of using public transportation.

**Keywords:** Binary logistic regression, public transportation, developed- developing- underdeveloped

<sup>1</sup> Nuriye KABAKUŞ (0000-0002-8479-6733), Ahmet TORTUM (0000-0002-5770-766X), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği, Erzurum, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Nuriye KABAKUŞ, nsirin@atauni.edu.tr

## GİRİŞ

Ülkemizde her geçen gün artan nüfus ve buna bağlı olarak artan araç sahipliği sebebiyle kentsel ulaşım problemleri de artmaktadır. Kent içi ulaşımında özellikle yolculuk talebinin fazla olduğu kentlerde toplu taşıma sistemlerinin kullanımı önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlar; trafik de oluşabilecek tıkanıklığın azalması ve enerji tüketimi açısından çevreye verilen zararın azaltılması olarak sıralanabilir.

Toplu taşıma sistemlerinin çekici hale getirilmesinde bu sistemlerin geliştirilmesi tek başına etkili olmamaktadır. Kentlerde diğer ulaşım türlerinin de planlanarak sistemlerinin birbiri ile koordineli hale getirilmesi gerekmektedir. Özellikle trafik tıkanıklığının yaşandığı büyük kentlerde otomobil kullanımını azaltmak, insanları toplu taşımaya yönlendirmek için toplu taşıma sistemlerinde yapılacak iyileştirmeler toplu taşımayı daha cazip hale getirebilir (Kılınçaslan, 2012). Toplu taşımayı destekleyen ulaşım türü yaklaşımlarının dünyadaki uygulamaları ulaşım politikası olarak günlük yaşama geçirilirse toplu taşıma kullanımı artırılabilir.

2015 yılında Buehler and Hamre tarafından yapılan çalışmada, Amerikalı yetişkinler arasında özel oto kullanımı, yürüme, bisiklet kullanımı ve toplu taşıma kullanımını incelemişlerdir. Öncelikle Batı Avrupa ülkelerine odaklanmışlar, 2001 ve 2009 Ulusal Hanehalkı Ulaşım Anketlerini çalışmalarında veri olarak kullanmışlardır. Bir haftalık yolculukları dikkate alarak 4 Amerikalı'dan 1'inin özel otomobil kullandığı sonucuna varmışlardır. Analizlerde Multinomial ve Lojistik Regresyon yöntemini kullanmışlardır. Sonuç olarak otomobil kullanımını azaltmaya yönelik politika değişikliklerini önermişlerdir (Buehler and Hamre, 2015). Bireylerin sürücü belgesine sahip olmaları ve bir arabaya kolayca erişebilmelerinin tüm yolculuklar için sürüş kolaylığı sağladığını ve diğer mod türlerini seçme olasılıklarını azalttığını vurgulamışlardır (Kuhnimhof et al., 2006). Norveç'te 2013 yılının Haziran - Ağustos aylarında yapmış olduğu anketlerle 1039 kişiye anket uygulamış eksik anketler çıkarılarak 546 anket üzerinden veri setini oluşturmuşlardır. Bu anket çalışması yardımıyla bireylerin toplu taşıma kullanımındaki amaçlarını, ulaşım mod seçimindeki tutumlarını, özel oto kullanım alışkanlıklarını, ulaşım önceliklerini karşılaştırmışlardır. Analizlerde yapısal eşitlik modelini kullanmışlar ve toplu taşıma kullanımını artırmaya yönelik trafik güvenlik kampanyalarına ve toplu taşımanın cazibesini artırmak için bu ulaşım türünün esnekliğini geliştirmeye odaklanabileceğini

belirtmişlerdir (Şimşekoğlu et al., 2015). Toplu taşıma kullanımını etkileyen faktörleri ve toplu taşıma ile ilgili tutumlarda cinsiyet farklılıklarını değerlendirmeyi amaçlayarak, Ohio Devlet Üniversitesi'nde 2012 kampüs ulaşım anketinden toplanan verilerle bireylerin sosyo-demografik özellikleri, tür seçimleri, güvenilirlik, esneklik, erişilebilirlik ve konfor olmak üzere toplu taşıma kullanma yönündeki tutumları ölçülmüştür. Analizlerde ikili lojit model kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda elde edilen bulgular ile toplu taşıma kullanımını ve cinsiyetler arasındaki farklılıkların nasıl etkilediğini ulaştırma planlamacılarının anlamalarına yardımcı olmaktadır (Namgung and Akar, 2014). Kennedy, Toronto bölgesinde özel ve toplu taşıma kullanımını derinlemesine karşılaştırmışlardır (Kennedy, 2002). Miller et al. 2016 yılında yapmış oldukları çalışmada toplu taşıma kullanımı ve sürdürülebilirlik arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir (Miller et al., 2016).

Bu çalışmada Türkiye'de gelişmiş il grubundan Ankara, gelişmekte olan il grubundan Erzurum ve gelişmemiş il grubundan Bayburt ili çalışma alanı olarak seçilmiştir. Bu üç ilde merkez ilçe nüfuslarına göre örneklem büyüklükleri hesaplanarak hanehalkı ulaşım anketleri tabakalı örnekleme metodu kullanılarak yapılmıştır. Saha çalışmasına Şubat 2015 de başlanılmış ve Nisan 2015 de tamamlanmıştır. Elde edilen anketler ile veri tabanı oluşturulmuştur. Üç farklı gelişmişlik düzeyindeki Ankara, Erzurum ve Bayburt illerinde toplu taşıma kullanımı karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda gelişmişlik seviyesi farklı olan üç il için oluşturulan ikili lojistik regresyon model sonuçları karşılaştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Çalışma alanı olarak Türkiye'de 3 il belirlenmiştir. Bunlardan birincisi Türkiye'nin başkenti olan Ankara ilidir. Ankara, Türkiye'nin merkezine yakın bir konuma sahip olup Türkiye'nin nüfusu bakımından ikinci büyük, yüzölçümü olarak da üçüncü büyük ilidir. İkinci çalışma alanı Erzurum, Doğu Anadolu Bölgesinin en büyük ili olup nüfus olarak 27. ve yüzölçümü olarak da 4. büyük ilidir. Üçüncü çalışma alanı Bayburt ili ise nüfus ve yüzölçümü olarak Türkiye'nin en küçük illerinden biridir. Çalışma alanı belirlenirken illerin gelişmişlik indekslerine göre karar verilmiştir (Çizelge 1). Çok gelişmiş il grubundan başkent Ankara, gelişmekte olan illerden Erzurum ve gelişmemiş illerden Bayburt seçilmiştir.

Çizelge 1. 2012 Yılı İllerin Gelişmişlik Endekslerine Göre Gelişmişlik Grupları (Gül ve Çevik, 2014)

	il	ige		il	ige		il	ige		il	ige
1	İstanbul	36.56	22	Hatay	0.37	43	Karaman	-1.08	64	Kilis	-1.97
2	Ankara	12.54	23	Isparta	0.23	44	Rize	-1.10	65	Çankırı	-1.98
3	İzmir	8.84	24	Çanakkale	0.13	45	Sivas	-1.12	66	Van	-2.16
4	Antalya	6.85	25	Yalova	-0.05	46	Burdur	-1.18	67	Gümüşhane	-2.19
5	Bursa	4.14	26	Bolu	-0.09	47	Şanlıurfa	-1.29	68	Adıyaman	-2.22
6	Kocaeli	3.40	27	Edirne	-0.24	48	Bartın	-1.43	69	Yozgat	-2.28
7	Muğla	2.64	28	Elazığ	-0.51	49	Kırşehir	-1.44	70	Bayburt	-2.34
8	Adana	2.09	29	Kütahya	-0.54	50	Amasya	-1.47	71	Kars	-2.39
9	Konya	2.07	30	Zonguldak	-0.56	51	Tokat	-1.47	72	Tunceli	-2.47
10	Gaziantep	1.79	31	Kırklareli	-0.64	52	Çorum	-1.48	73	Şırnak	-2.54
11	Eskişehir	1.74	32	Malatya	-0.77	53	Ordu	-1.55	74	Bingöl	-2.67
12	Denizli	1.28	33	Nevşehir	-0.89	54	Aksaray	-1.56	75	Siirt	-2.72
13	Mersin	1.26	34	Afyon	-0.90	55	Erzincan	-1.57	76	Iğdır	-2.91
14	Kayseri	1.17	35	Erzurum	-0.91	56	Artvin	-1.62	77	Muş	-2.98
15	Trabzon	0.76	36	Kahramanmaraş	-0.96	57	Osmaniye	-1.63	78	Bitlis	-3.02
16	Tekirdağ	0.65	37	Düzce	-0.96	58	Kastamonu	-1.64	79	Ağrı	-3.02
17	Sakarya	0.52	38	Karabük	-0.97	59	Giresun	-1.71	80	Ardahan	-3.04
18	Balıkesir	0.49	39	Uşak	-0.98	60	Niğde	-1.73	81	Hakkari	-3.15
19	Samsun	0.43	40	Kırıkkale	-1.01	61	Batman	-1.80			
20	Manisa	0.39	41	Diyarbakır	-1.05	62	Sinop	-1.84			
21	Aydın	0.37	42	Bilecik	-1.06	63	Mardin	-1.86			



Çalışma alanları için örneklem büyüklükleri denklem 1 aracılığı ile hesaplanmıştır. Bu üç ilde merkez ilçelerde tabakalı rassal örnekleme metodu

kullanılarak hanehalkı ulaşım anketleri yaptırılmış ve çalışma kapsamında kullanılacak veri seti oluşturulmuştur.

➤ Evrendeki eleman sayısı biliniyorsa

$$n = \frac{N.p.q.z^2 \alpha / 2}{(N-1)d^2 + p.q.z^2 \alpha / 2} \quad (1)$$

Formülde;

$N$ =Evrendeki birey sayısı (İllerin nüfusu, Çizelge 2),  $n$ =örnekleme alınacak birey sayısı,  $p$ =incelenecek olayın görülme sıklığı (0.5),  $q$ =incelenecek olayın görülme sıklığı (1- $p$ =0.5),  $z$ = Saptanan güven düzeyinden  $z$  çizelgesinden bulunan teorik değer (1.96),

$d$ =Olayın görülme sıklığına göre yapılmak istenen  $\pm$  sapma (0.05) olarak simgelenmiştir.

İllerin merkez ilçe nüfusları, hesaplanan örneklem büyüklükleri (Eşitlik 1), anketin uygulandığı hane sayısı ve hanedeki kişi sayısı Çizelge 2' de sunulmuştur.

**Çizelge 2.** İllerin Merkez İlçe Nüfusları, Örneklem Büyüklüğü ve Uygulanan Anket Sayısı

İl	Nüfus*	Örneklem Büyüklüğü	Anket uygulanan hane sayısı	Hanedeki toplam kişi sayısı
Ankara	4 822 839	384.12	603	1 989
Erzurum	399 683	383.79	410	1 839
Bayburt	63 848	380.37	385	1 568

\* Merkez ilçe nüfusları 2014

Toplu taşıma kullanımı bağımlı değişken, cinsiyet, yaş, eğitim durumu, sürücü belgesi sahipliği, yolculuk amacı, yolculuk süresi değişkenleri de kategorik bağımsız değişken olarak ikili lojistik regresyon

modelde veri seti olarak kullanılmıştır. Kategorik bağımsız değişken için son kategoriler referans kategori olarak seçilmiştir.

### Yöntem

Bu çalışmada kullanılan veri seti, gelişmiş, gelişmekte olan ve gelişmemiş illerde hanelerde uygulanan hanehalkı ulaşım anketleri yardımıyla elde edilen verilerden oluşmaktadır. Modelde bağımlı

değişken olarak seçilen toplu taşıma kullanımı nitel değişken olduğu ve ikili cevap (evet-hayır) içerdiğinden dolayı ikili lojistik regresyon analizi uygulanmıştır.

Lojistik regresyon modeli aşağıdaki matematiksel ifade ile formüle edilebilir (Kalaycı, 2008).

$$L = \ln \left[ \frac{p_i}{1-p_i} \right] = b_0 + b_1 X_i + e_i \quad (2)$$

Lojistik regresyon modelinin parametreleri, analitik olarak elde edilemediğinden, tahmin tekniği olarak maksimum olabilirlik tekniği kullanılır (Field,2005; Kalaycı, 2008).

yardımıyla hanehalkının toplu taşıma tercihlerinde etkili olan faktörlerin neler olduğu ve farklı gelişmişlik düzeyindeki illerde toplu taşıma kullanımı belirlenerek karşılaştırılmıştır.

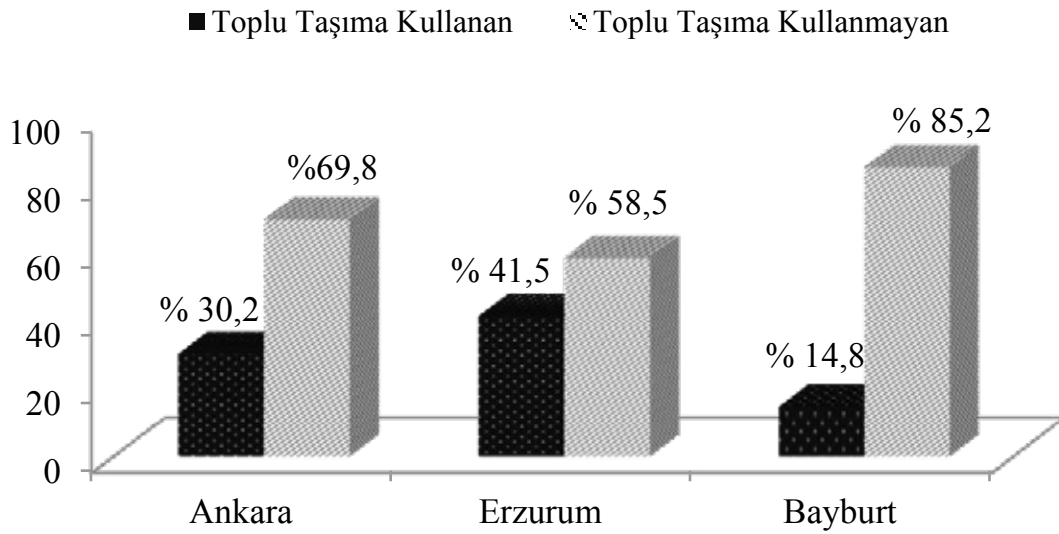
### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada verilerin değerlendirilmesi SPSS 20 paket programında yapılmıştır. Lojistik Regresyon analizi yapılarak ikili lojistik regresyon model

Anketlerden elde edilen veriler doğrultusunda çalışma alanındaki iller için toplu taşıma kullanım oranları Çizelge 3'de verilmiştir. Toplu taşıma kullanım oranının % 41.5 olduğu en yüksek olduğu il gelişmekte olan Erzurum ilidir (Şekil 1).

Çizelge 3. İllerin Toplu Taşıma Kullanımı

İller	Ankara		Erzurum		Bayburt	
	Frekans	Yüzde	Frekans	Yüzde	Frekans	Yüzde
Toplu taşıma kullanan	577	30.2	572	41.5	173	14.8
Toplu taşıma kullanmayan	1 332	69.8	805	58.5	996	85.2
Toplam	1909	100	1377	100	1169	100



Şekil 1. İllerin Toplu Taşıma Kullanım Dağılımı

Toplu taşıma kullanımı için oluşturulan ikili lojistik regresyon model sonuçları incelendiğinde, Ankara ilinde sürücü belgesi sahipliği, yolculuk amacı, yolculuk süresi bağımsız değişkenleri % 5 anlamlılık seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı (sig.<0.05) bulunmuştur (Çizelge 4). Çizelge 4 incelendiğinde Ankara ilinde sürücü belgesi sahibi olmayanların sürücü belgesi olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 2.034 kat daha fazladır.

Toplu taşıma kullanma ihtimali, yolculuk amacı ev olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 21.928 kat, yolculuk amacı iş olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 4.408 kat, yolculuk amacı eğitim olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 6.694 kat, yolculuk amacı sağlık olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 2 kat, yolculuk amacı alışveriş olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 0.561 kat, yolculuk amacı iş takibi olanların yolculuk amacı

diğer kategorisine göre 1.42 kat, yolculuk amacı akraba ziyareti olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 1.947 kat daha fazladır.

Yolculuk süresi 0-5 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.012 kat, yolculuk süresi 6-11 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.049 kat, yolculuk süresi 12-17 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.07 kat, yolculuk süresi 18-23 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.152 kat, yolculuk süresi 24-29 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.247 kat, yolculuk süresi 30-35 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.370 kat daha fazladır.

Çizelge 4. Ankara ili için ikili lojistik regresyon model sonuçları

Değişkenler	B	S.E.	Wald	df	Sig.	Exp(B)
<i>Cinsiyet</i>						
Kadın	0.112	0.137	0.666	1	0.415	1.119
Erkek	Referans Kategori					
<i>Yaşı</i>			4.366	5	0.498	
0-11	-0.213	0.456	0.218	1	0.640	0.808
12-23	0.336	0.382	0.770	1	0.380	1.399
24-35	0.180	0.358	0.253	1	0.615	1.197
36-47	0.246	0.359	0.469	1	0.493	1.279
48-59	0.069	0.378	0.033	1	0.855	1.071
60>	Referans Kategori					
<i>Eğitimidurumu</i>			6.113	8	0.635	
Çocuk-kreş	-1.068	1.261	0.717	1	0.397	0.344
Okur yazar değil	-0.375	1.687	0.049	1	0.824	0.688
Okur Yazar	-1.192	1.593	0.560	1	0.454	0.304
İlkokul	-1.239	1.172	1.118	1	0.290	0.290
Ortaokul	-1.238	1.172	1.116	1	0.291	0.290
Lise	-0.981	1.159	0.716	1	0.397	0.375
Üniversite	-0.979	1.160	0.713	1	0.399	0.376
Yüksekokul	-1.858	1.280	2.106	1	0.147	0.156
Lisansüstü	Referans Kategori					
<i>Sürücü Belgesi Sahipliği</i>						
SB yok	0.710	0.174	16.620	1	<b>0.000</b>	2.034
SB var	Referans Kategori					
<i>Yolculuk amacı</i>			91.350	7	<b>0.000</b>	
Ev	3.088	0.748	17.029	1	0.000	21.928
İş	1.483	0.241	37.803	1	0.000	4.408
Eğitim	1.901	0.278	46.661	1	0.000	6.694
Sağlık	0.693	0.467	2.200	1	0.138	2.000
Alışveriş	-0.578	0.400	2.087	1	0.149	0.561
İş Takibi	0.351	1.244	0.080	1	0.778	1.420
Akraba Ziyareti	0.666	0.385	2.987	1	0.084	1.947
Diğer	Referans Kategori					
<i>Yolculuksüresi</i>			268.316	10	<b>0.000</b>	
0-5 Dakika	-4.412	0.420	110.079	1	0.000	0.012
6-11 Dakika	-3.021	0.333	82.147	1	0.000	0.049
12-17 Dakika	-2.665	0.329	65.530	1	0.000	0.070
18-23 Dakika	-1.882	0.323	33.883	1	0.000	0.152
24-29 Dakika	-1.400	0.367	14.568	1	0.000	0.247
30-35 Dakika	-0.994	0.324	9.430	1	0.002	0.370
36-41 Dakika	-0.110	0.424	0.067	1	0.796	0.896
42-47 Dakika	-0.459	0.386	1.414	1	0.234	0.632
48-53 Dakika	20.369	9 498.279	0.000	1	0.998	701 469 790.48
54-50 Dakika	19.849	17 922.130	0.000	1	0.999	417 027 348.56
60> Dakika	Referans Kategori					
Sabit	0.479	1.250	0.147	1	0.701	1.615

(B: Regresyon Katsayıları, S.E.: Standart Hata, Wald: istatistiği, df: serbestlik derecesi, sig.: anlamlılık düzeyi, Exp(B): üstel B değerleri)

Toplu taşıma kullanımı için oluşturulan ikili lojistik regresyon model sonuçları incelendiğinde, Erzurum ilinde eğitim durumu, sürücü belgesi sahipliği, yolculuk amacı, yolculuk süresi bağımsız değişkenleri % 5 anlamlılık seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı (sig.<0.05) bulunmuştur (Çizelge 5).

Çizelge 5. Erzurum ili için ikili lojistik regresyon model sonuçları

Değişkenler	B	S.E.	Wald	df	Sig.	Exp(B)
<i>Cinsiyet</i>						
Kadın	0.196	0.150	1.701	1	0.192	1.217
Erkek	Referans Kategori					
<i>Yaşı</i>			2.280	5	0.809	
0-11	-0.810	0.596	1.846	1	0.174	0.445
12-23	-0.599	0.554	1.168	1	0.280	0.550
24-35	-0.490	0.550	0.795	1	0.373	0.612
36-47	-0.401	0.545	0.541	1	0.462	0.670
48-59	-0.478	0.544	0.773	1	0.379	0.620
60>	Referans Kategori					
<i>Eğitimdurumu</i>			39.486	8	<b>0.000</b>	
Çocuk-kreş	-0.583	1.531	0.145	1	0.703	0.558
Okur yazar değil	0.742	1.341	0.306	1	0.580	2.100
Okur Yazar	-0.457	1.577	0.084	1	0.772	0.633
İlkokul	0.577	1.080	0.285	1	0.593	1.780
Ortaokul	0.768	1.077	0.509	1	0.476	2.156
Lise	1.242	1.068	1.352	1	0.245	3.463
Üniversite	1.856	1.066	3.035	1	0.082	6.399
Yüksekokul	1.228	1.234	0.990	1	0.320	3.414
Lisansüstü	Referans Kategori					
<i>Sürücü Belgesi Sahipliği</i>						
SB yok	0.402	0.178	5.108	1	0.024	1.495
SB var	Referans Kategori					
<i>Yolculuk amacı</i>			45.080	7	<b>0.000</b>	
Ev	1.260	0.951	1.755	1	0.185	3.525
İş	0.701	0.382	3.365	1	0.067	2.016
Eğitim	1.740	0.388	20.096	1	0.000	5.700
Sağlık	1.167	0.747	2.444	1	0.118	3.212
Alışveriş	0.066	0.459	0.021	1	0.885	1.069
İş Takibi	-19.024	173 84.75	0.000	1	0.999	0.000
Akraba Ziyareti	0.837	0.536	2.438	1	0.118	2.310
<i>Diğer</i>						
<i>Yolculuksüresi</i>			146.641	9	<b>0.000</b>	
0-5 Dakika	-2.109	0.398	28.130	1	0.000	0.121
6-11 Dakika	-1.987	0.368	29.092	1	0.000	0.137
12-17 Dakika	-1.113	0.356	9.755	1	0.002	0.329
18-23 Dakika	-0.190	0.354	0.288	1	0.592	0.827
24-29 Dakika	-0.257	0.441	0.340	1	0.560	0.773
30-35 Dakika	-0.333	0.363	0.844	1	0.358	0.717
36-41 Dakika	1.781	0.835	4.551	1	0.033	5.935
42-47 Dakika	1.544	0.839	3.388	1	0.066	4.685
48-53 Dakika	0.322	1.180	0.075	1	0.785	1.380
60> Dakika	Referans Kategori					
Sabit	-1.649	1.266	1.697	1	0.193	0.192

(B: Regresyon Katsayıları, S.E.: Standart Hata, Wald: istatistiği, df: serbestlik derecesi, sig.: anlamlılık düzeyi, Exp(B): üstel B değerleri)

Çizelge 5 incelendiğinde, Erzurum ilinde eğitim değişkeni kategorisinden eğitim durumu kreş olanlar lisansüstü eğitim durumuna sahip olanlara göre 0.558 kat, eğitim durumu okur yazar olmayanlar lisansüstü eğitim durumuna sahip olanlara göre 2.1 kat, eğitim durumu okur yazar olanlar lisansüstü eğitim durumuna sahip olanlara göre 0.633 kat, eğitim durumu ilkökul olanlar lisansüstü eğitim durumuna sahip olanlara göre 1.780 kat, eğitim durumu ortaokul olanlar lisansüstü eğitim durumuna sahip olanlara göre 2.156 kat, eğitim durumu lise olanlar lisansüstü eğitim durumuna sahip olanlara göre 3.463 kat, eğitim durumu üniversite olanlar lisansüstü eğitim durumuna sahip olanlara göre 6.399 kat, eğitim durumu yüksekokul olanlar lisansüstü eğitim durumuna sahip olanlara göre 3.414 kat toplu taşıma kullanma ihtimalleri daha fazladır.

Erzurum ilinde sürücü belgesi sahibi olmayanların sürücü belgesi olanların göre toplu taşıma kullanma ihtimali 1.495 kat daha fazladır. Toplu taşıma kullanma ihtimali, yolculuk amacı ev olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 3.525 kat, yolculuk amacı iş olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 2.016 kat, yolculuk amacı eğitim olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 5.7 kat, yolculuk amacı sağlık olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 3.212 kat, yolculuk amacı alışveriş olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 1.069 kat, yolculuk amacı akraba ziyareti olanların yolculuk amacı diğer kategorisine göre 2.31 kat daha fazladır.

Yolculuk süresi 0-5 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.121 kat, yolculuk süresi 6-11 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.137 kat, yolculuk süresi 12-17 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.329 kat, yolculuk süresi 18-23 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma

ihtimali 0.827 kat, yolculuk süresi 24-29 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.773 kat, yolculuk süresi 30-35 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.717 kat, yolculuk süresi 36-41 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 5.935 kat, yolculuk süresi 42-47 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 4.685 kat, yolculuk süresi 48-53 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 1.380 kat daha fazladır.

Toplu taşıma kullanımı için oluşturulan ikili lojistik regresyon model sonuçları incelendiğinde, Bayburt ilinde cinsiyet ve yolculuk süresi bağımsız değişkenleri % 5 anlamlılık seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı (sig.<0.05) bulunmuştur (Çizelge 6).

Çizelge 6 incelendiğinde Bayburt ilinde cinsiyeti Kadın olanların erkeklere göre toplu taşıma kullanma ihtimali 1.901 kat daha fazladır. Yolculuk süresi 0-5 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.337 kat, yolculuk süresi 6-11 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.142 kat, yolculuk süresi 12-17 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.488 kat, yolculuk süresi 18-23 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.48 kat, yolculuk süresi 24-29 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 0.343 kat, yolculuk süresi 30-35 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 1.476 kat, yolculuk süresi 36-41 dk arasında olanların yolculuk süresi 60 dk ve üzeri olanlara göre toplu taşıma kullanma ihtimali 1.299 kat daha fazladır.



Çizelge 6. Bayburt ili için ikili lojistik regresyon model sonuçları

Değişkenler	B	S. hata	Wald	df	Sig.	Exp(B)
<i>Cinsiyet</i>						
Kadın	0.642	0.206	9.720	1	<b>0.002</b>	1.901
Erkek	Referans Kategori					
<i>Yaşı</i>			6.706	5	0.243	
0-11	2.006	1.096	3.348	1	0.067	7.433
12-23	1.477	1.074	1.889	1	0.169	4.380
24-35	0.973	1.063	0.838	1	0.360	2.646
36-47	1.315	1.055	1.552	1	0.213	3.723
48-59	1.122	1.068	1.103	1	0.294	3.070
60>	Referans Kategori					
<i>Eğitimidurumu</i>			3.723	8	0.881	
Çocuk-kreş	0.283	41 703.708	0.000	1	1.000	1.327
Okur yazar değil	19.430	40 205.075	0.000	1	1.000	274 279 327.534
Okur Yazar	20.977	57 881.671	0.000	1	1.000	1 288 950 198.966
İlkokul	19.257	40 205.075	0.000	1	1.000	230 824 058.204
Ortaokul	18.973	40 205.075	0.000	1	1.000	173 663 194.461
Lise	19.337	40 205.075	0.000	1	1.000	250 006 334.108
Üniversite	18.895	40 205.075	0.000	1	1.000	160 656 428.554
Yüksekokul	19.090	40 205.075	0.000	1	1.000	195 214 766.873
Lisansüstü	Referans Kategori					
<i>Sürücü Belgesi Sahipliği</i>						
SB yok	-0.106	0.278	0.146	1	0.703	0.899
SB var	Referans Kategori					
<i>Yolculuk amacı</i>			13.528	7	0.060	
Ev	-15.945	19 663.363	0.000	1	0.999	0.000
İş	2.919	1.047	7.770	1	0.005	18.524
Eğitim	3.156	1.070	8.696	1	0.003	23.470
Sağlık	-16.593	10 879.568	0.000	1	0.999	0.000
Alışveriş	1.788	1.130	2.503	1	0.114	5.979
İş Takibi	-16.237	22 645.768	0.000	1	0.999	0.000
Akraba Ziyareti	-16.310	4 583.569	0.000	1	0.997	0.000
Diğer	Referans Kategori					
<i>Yolculuksüresi</i>			51.631	9	<b>0.000</b>	
0-5 Dakika	-1.087	23 388.661	0.000	1	1.000	0.337
6-11 Dakika	-1.955	0.877	4.964	1	0.026	0.142
12-17 Dakika	-0.717	0.854	0.705	1	0.401	0.488
18-23 Dakika	-0.734	0.864	0.723	1	0.395	0.480
24-29 Dakika	-1.071	0.902	1.410	1	0.235	0.343
30-35 Dakika	0.389	0.904	0.185	1	0.667	1.476
36-41 Dakika	0.262	0.869	0.091	1	0.763	1.299
42-47 Dakika	-20.285	40 192.970	0.000	1	1.000	0.000
48-53 Dakika	-19.360	15 260.535	0.000	1	0.999	0.000
60> Dakika	Referans Kategori					
Constant	-24.409	40 205.075	0.000	1	1.000	0.000

(B: Regresyon Katsayıları, S.E.: Standart Hata, Wald: istatistiği, df: serbestlik derecesi, sig.: anlamlılık düzeyi, Exp(B): üstel B değerleri)

Çizelge 7’de üç farklı gelişmişlik düzeyindeki il için oluşturulan toplu taşıma kullanım model özetleri sunulmuştur. Bu modellerde Ankara ilinde toplu taşıma kullanımının % 45.5’i, Erzurum ilinde toplu

taşıma kullanımının % 38’i ve Bayburt ilinde ise % 25’i bağımsız değişkenler tarafından açıklanmıştır (Nagelkerke  $R^2$ ).

Çizelge 7. İller için oluşturulan ikili lojistik regresyon model özetleri

İller	$R^2$	-2 Log likelihood	Cox & Snell $R^2$	Nagelkerke $R^2$
Ankara		1 594.660	0.321	0.455
Erzurum		1 414.425	0.283	0.380
Bayburt		799.589	0.141	0.248

$$\text{Cox \& Snell } R^2 = 1 - \left\{ \frac{L(M_{intercept})}{L(M_{full})} \right\}^{2/N} \quad (3)$$

$$\text{Nagelkerke } R^2 = \frac{1 - \left\{ \frac{L(M_{intercept})}{L(M_{full})} \right\}^{2/N}}{1 - L(M_{intercept})^{2/N}} \quad (4)$$

Açıklayıcılık katsayılarının ( $R^2$ ) formülasyonları eşitlik (3) ve (4) de verilmiştir. Eşitliklerde;  $L$ = likelihood değeri (olabilirlik oranı), =Yordayıcılar ile model, =yordayıcılarız model ifade etmektedir.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Türkiye’de gelişmişlik indekslerine göre seçilen üç farklı gelişmişlik düzeyindeki illerde toplu taşıma kullanımı incelenmiştir. Bu illerde yaptırılan hanehalkı ulaşım anketleri sonucu elde edilen verilere göre toplu taşıma kullanım oranının en yüksek olduğu il gelişmekte olan il grubundan seçilen Erzurum ili, ikincisi gelişmiş il olan Ankara ili ve üçüncüsü ise gelişmemiş il olan Bayburt ilidir. Toplu taşıma kullanıyor musunuz? (evet- hayır) sorusunun bağımlı değişken olarak belirlendiği ikili lojistik regresyon model her üç il içinde ayrı ayrı oluşturulmuştur. İkili lojistik regresyon analiz sonuçlarına göre Ankara ili için oluşturulan toplu taşıma kullanım modelinde ehliyet sahipliği, yolculuk amacı ve yolculuk süresi değişkenleri anlamlı değişken, Erzurum ili için oluşturulan toplu taşıma kullanım modelinde eğitim durumu, ehliyet sahipliği, yolculuk amacı ve yolculuk süresi değişkenleri anlamlı değişken, Bayburt ili

için oluşturulan toplu taşıma kullanım modelinde ise cinsiyet ve yolculuk süresi bağımsız değişkenleri anlamlı değişken olarak elde edilmiştir.

Üç farklı gelişmişlik düzeyindeki illerde yolculuk süresi bağımsız değişkeni ortak anlamlı değişkendir. Literatürde toplu taşıma kullanımı ile ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen farklı gelişmişlik düzeyindeki illerin toplu taşıma kullanımını inceleyen bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma sonucu elde edilen veriler ışığında farklı gelişmişlik düzeyindeki illerde yaşayan bireylerin toplu taşıma kullanımında etkili olan parametreler farklı olduğundan dolayı gelişmişlik düzeyi farklı illerde toplu taşıma yönlendirmeleri için alınacak önlemler ve çözümler de farklı olmalıdır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmada kullanılan veri seti, 2014/189 nolu Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesinden sağlanan destekle yaptırılan anket çalışması ile oluşturulmuştur. Anılan destek ve katkı dolayısıyla, Atatürk Üniversitesi’ne ve anket çalışmasını gerçekleştiren ASY Eğitim ve Danışmanlık şirketine teşekkür ederim.

**KAYNAKLAR**

- Buehler R, Hamre A, 2015. The multimodal majority? Driving, walking, cycling, and public transportation use among American adults. *Transportation*, 42: 1081-1101.
- Field A, 2005. *Discovering Statistics Using SPSS*. Second Edition, London, England. 266 p.
- Gül E, Çevik B, 2014. Türkiye’de İllerin Gelişmişlik Düzeyi Araştırması. Türkiye İş Bankası, İktisadi Araştırmalar Bölümü, İstanbul.
- Kalaycı Ş, 2008. *SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistikî Teknikler*.3. Baskı, Ankara, Türkiye. 273 p.
- Kennedy C A, 2002. A comparison of the sustainability of public and private transportation systems: Study of the Greater Toronto Area. *Transportation*, 29 : 459-493.
- Kılınçaslan, T. 2012. *Kentsel Ulaşım*. 1. Baskı, İstanbul, Türkiye. 174 p.
- Kuhnimhof T, Chlond B, Von der Ruhren S, 2006. Users of transport modes and multimodal travel behavior steps toward understanding travelers’ options and choices. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 1985: 40-48.
- Miller P, Barros A G, Kattan L, Wirasinghe S C, 2016. Public Transportation and Sustainability: A Review. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 20 : 1076-1083.
- Namgung M, Akar G, 2014. Role of Gender and Attitudes on Public Transportation Use. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2415: 136-144.
- Şimşekoğlu Ö, Nordfjærn T, Rundmo T, 2015. The role of attitudes, transport priorities, and car use habit for travel mode use and intentions to use public transportation in an urban Norwegian public. *Transport Policy*, 42: 113-120.



## İki Noktaya İndirgeme Tekniğinin Hasar Belirlemede Kullanımı

Barlas Özden ÇAGLAYAN<sup>1</sup>, Ahmed ALQAYYIM<sup>2</sup>

**ÖZET:** Dinamik test verileri kullanılarak yapılarda hasar tespiti ve hasar tespit yöntemleri konusundaki araştırmalar son 30 yılda büyük bir artış göstermiştir. Teknolojik gelişme, ölçüm ve data toplama sistemlerinin maliyetlerini düşürmüş, daha detaylı ve hassas ölçümlere olanak sağlanmasına, test maliyetlerinin belirgin şekilde düşmesine neden olmuş ve bilgisayar ortamında çok büyük verilerle dahi hafıza sorunu olmaksızın işlem yapılmasına olanak sağlamıştır. Bu gelişmeler yeni ölçüm tekniklerinin ve hesap yöntemlerinin gelişmesine yardımcı olmuş ve olmaya devam etmektedir. Yapı üzerindeki hasarın tespit edilebilmesi için birçok test ve hasar belirleme yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak her birinin bir diğerine göre üstün ve/veya üstün olmayan yönleri, uygulama kolaylıkları ya da zorlukları vardır. Bazılarının maliyeti diğerlerine göre yüksek, ya da bazılarının sonuç vermesi için oldukça yoğun işlem hacmi gerektiğinden problemin çözümü uzun zaman dilimine bağlı olabilir. Bazıları ise oldukça karmaşıktır, uzman olmayan biri tarafından uygulanamayabilir ve hatta çözülemeyebilir. Yöntemin data toplama süresi uzun, işlem süresi ise kısa olabilir. Bazı yöntemlerde ise tam tersine data toplama süresi kısa, datayı işleme ve sonuç elde etme süresi uzun olabilir. Bu makalede, köprü hasarlarının dinamik test datası yardımı ile saptanması için uygulaması kolay, kısa zamanda sonuç alınabilen, karmaşık olmayan ve işlem hacmi küçük, dolayısıyla ekonomik olduğu düşünülen geliştirilmiş yöntem ve bu yöntemin bir prototip üzerindeki uygulaması anlatılmış ve sonuçları verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Dinamik indirgeme, dinamik test, hasar belirleme

## Application of Two Point Condensation Technique for Damage Detection

**ABSTRACT:** During the past few decades, nondestructive damage evaluation (NDE) techniques using experimental dynamic test data are widely applied in structures. Technological advancements increase in cost-effective computing memory and speed, advances in sensors, and adaptation and advancements of finite element method represent technical developments that have contributed to recent improvements in vibration based damage detection without memory lackness and long calculation time. In addition, adaptation and advancements in experimental techniques such as modal testing and development of linear and non-linear system identification methods are both reason and results of the abovementioned improvements. Testing and vibration based damage identification methods that are applied to structures have some advantages and disadvantages against each other. Some of them are very easy to apply to structures, some are not. Some of them are very expensive, some are not. Some of them are very complicated, some are not. Some of them need intensive and extra knowledge of testing and identification. In this paper, an application of one of these NDE techniques is discussed, which is named Two Points Condensation technique (TPC). This method helps to detect the damage without applying complicated calculation by using acceleration data gathered during the test of the structure under free or ambient vibration. In this study, the developed technique is applied to the experimental data of a steel truss bridge model structure after introducing damage by removing an element from the specimen. The results show that the method detects the damage location and level of damage.

**Keywords:** Damage detection, dynamic condensation, dynamic test

<sup>1</sup> Barlas Özden ÇAGLAYAN (0000-0002-8986-9188), İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği, İnşaat Mühendisliği, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup> Ahmed ALQAYYIM (0000-0001-7065-3873), University of Babylon, Civil Engineering Department, Civil Engineering, Babylon, Irak  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Barlas Özden ÇAGLAYAN, caglayan@itu.edu.tr

## GİRİŞ

Yapıların sürekli izlenmesi ve hasarın mümkün olduğunca erken bir safhada belirlenmesi özellikle inşaat, mekanik ve uzay mühendislerinin ilgisini çekmektedir. Yapıların dinamik özelliklerini ve/veya davranışlarını değiştiren hasar veya kusurun tespiti için yapılan çalışmalarda ana fikir, modal parametrelerin (frekans, mod şekli, modal sönüm) yapının fiziksel özelliklerinin (kütle, sönüm ve rijitlik) bir fonksiyonu olmasıdır. Fiziksel parametrelerde herhangi bir değişim, modal parametrelerde bir değişime neden olacaktır.

İdeal hasar tespit yönteminin adımları; yapıda hasarın olup olmadığının saptanması, yapıda hasar bulunuyorsa yerinin belirlenmesi, hasarlı bölgenin ölçüm aletleriyle donatılıp hasarın miktarının ve ciddiyetinin saptanması ve son olarak yapının kalan ömrünün tayin edilmesi safhalarından oluşur. Bu akış diyagramı aynı zamanda otomasyona da uygundur. Ancak önemli bir sorun bu noktada karşımıza çıkmaktadır; yapı, yapılar yapılmaz (inşa sonrası), üzerine yerleştirilecek ölçüm aletleri ile ölçülmelidir ki, ileride hasar tespiti sırasında bu ölçümler referans teşkil ederek yeni ölçümlerle arasında kıyaslama yapılması mümkün olabilsin. Ayrıca hasar tespit metodlarının rahat uygulanabilir olması ve yapının işlevsellik kısıtlamalarını da göz önünde tutması gerektiği açıktır. Örneğin literatürde yer alan birçok hasar tespit yönteminde yapının kütlelerinin yapıda oluşan hasar sonucunda değişmediği kabul edilmekle beraber, bazı yapılarda bu kabulün doğru olmadığı bilinmektedir; açık deniz platformları buna uygun bir örnektir. Bir diğer önemli problem de model ile yapı arasındaki davranış farklılıklarıdır. Geliştirilen bilgisayar modeli ve gerçek yapı davranışı arasında göz önüne alınmayan etkiler nedeniyle oluşacak farklılıklar, yapıda hasar olmamasına rağmen, yapıda hasar bulunmuş gibi yorumlanmasına neden olabilir. Yapı üzerindeki hasarın etkisi lineer veya lineer olmayan olarak sınıflandırılabilir. Lineer hasarda, yapı üzerinde hasarın oluşmasından sonra da yapı lineer davranış içerisinde kalır. Modal özelliklerdeki değişiklikler, yapının geometrisinin ve/veya malzemenin değişmesinden kaynaklandığında yapının davranışı halen lineer hareket denklemi kullanılarak modellenilebilir. Lineer olmayan hasarda ise, yapı üzerinde oluşan hasar nedeniyle lineer davranış içerisinde olan yapının lineer olmayan bir davranış içerisine girmesi söz konusudur. Yapının dış

yükler altındaki titreşimi sırasında zaman zaman açılıp kapanan yorulma çatlakları lineer olmayan hasara örnek olarak verilebilir. Yapılmış çalışmaların büyük bir bölümü sadece lineer olan sistemler üzerinedir.

Modal parametrelerin kullanılmasına dayanan, yapı hasarlarının tespiti konusunda detaylı bir araştırma 1979 yılında yapılmıştır (Richardson, 1980). Bu araştırma daha çok büyük yapılar, nükleer santraller, açık deniz platformları ve döner makineler üzerinedir ve yapıların değişik bölümlerinin birlikte çalışmasının kontrolü, yapı üzerindeki titreşimleri sürekli izleme ve modal özelliklerdeki değişikliklerin kontrolü safhalarından oluşmaktadır. Birçok doktora çalışması sırasında Hasar tespit ve bununla ilgili konularda birçok yayın incelenmiş ve birbirleriyle kıyaslanarak iyi ve kötü tarafları yayımlanmıştır (Rytter, 1993; Doebling, 1995).

Hasar tespit yöntemlerini aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır ( Rytter, 1993):

- Sınıf 1 Yapı üzerinde hasarın olup olmadığının tespiti
- Sınıf 2 Yapı üzerindeki hasarın geometrik yerinin belirlenmesi
- Sınıf 3 Hasarın seviyesinin belirlenmesi
- Sınıf 4 Yapının geri kalan servis ömrünün belirlenmesi

Bu çalışmanın amacı doğrultusunda sadece Sınıf 1 ve Sınıf 2 göz önünde tutulmuş, Sınıf 3 hasar miktarının ne kadar belirlenebileceği araştırılmış ve mevcut hasar tespit yöntemlerine ek olarak etkin bir hasar tespit yöntemi geliştirilmiştir. Hasar tespitiyle ilgili çalışmalar incelendiğinde, hasar tespitinde kullanılan ölçüm datasına ve kullanılan tekniğe göre frekans değişimleri, ileri problem, tersinir problem, mod şekli değişimleri, fleksibilite değişiminin kıyaslanması, teklik kontrolü, rijitlik hata matrisi metodu, artık fleksibilitenin etkileri, ölçülmüş rijitlik matrisindeki değişimler, matris güncelleme yöntemleri, optimum matris güncelleme metodu, duyarlılık analizlerine dayalı güncelleme metodları, özdeğer benzeşim metodu, hibrid matris güncelleme metodları ve yöntemler, lineer olmayan yöntemler, sinir ağına dayalı metodlar, diğer metodlar olarak bir sıralama yapmak mümkündür.

Tüm yöntemlerle ilgili daha detaylı bir referans listesi için Alqayyim'in doktora çalışması incelenebilir (Alqayyim, 2016).

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada taşıyıcı sistemlerde  $K_c$  rijitlik değişimini ve bu değişimin yerini saptayabilen bir algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritma indirgenmiş sistem kütle, sönüm ve rijitlik matrislerini ve arazi ölçümlerinde kaydedilen ivme verisini kullanmaktadır. Ölçüm ve kaydedilen verilerden gerçek yapı davranışına geçerken karşılaşılan en büyük sorun analitik model ile test modelinin üst üste düşmemesidir. Bunun en büyük nedeni analitik modelde olan bütün serbestlik derecelerinin test modelinden ölçülmemesi veya ölçülememesidir.

Genellikle bu problemin üstesinden kütle, sönüm ve rijitlik matrislerin indirgenmesi ile gelinmektedir. Bazen bunun tersi ile de karşılaşılabilir, bu durumda matrisleri genişletme yoluna gidilebilir. Matrislerin indirgenmesi için birçok yöntem vardır ancak genel olarak bakıldığında bunun ikiye ayrıldığı görülür; statik indirgeme ve dinamik indirgeme yöntemleri. Bu çalışmada SEREP (*System Equivalent Reduction Expansion*

*Process*) olarak adlandırılan dinamik indirgeme yöntemi kullanılmıştır. TPC (two point condensation) tekniği rijitlik matrisindeki değerlerin değişimlerinin gözlenmesine dayanan analitik bir yöntemdir. Bu teknik indirgenmiş teorik rijitlik matrisi  $K_r$  ile optimizasyon sonucu hesaplanmış rijitlik matrisinin  $K_c$  birbiriyle mukayesesine dayanır. Teorik rijitlik matrisi  $K_o$  mevcut imalat paftaları kullanılarak hesaplanır. İndirgenmiş rijitlik matrisi  $K_r$  teorik rijitlik matrisi  $K_o$  kullanılarak serbest titreşim denkleminin yazılacağı iki-serbestlik dereceli sisteme indirgenmiş rijitlik matrisidir. Bu serbestlik dereceleri, köprü üzerine yerleştirilmiş ivmeölçerlerin yerine göre belirlenir.

Bu çalışmada kullanılan indirgeme yöntemi SEREP' in, özellikle dinamik problemlerin çözümünde daha iyi performans gösterdiği, rijitlik matrisinde daha az hataya neden olduğu birçok araştırmacı tarafından makalelerinde belirtilmiştir (Koh et al., 2006). İndirgenmiş matrislerle oluşturulan hareket denklemi Eşitlik 1' de verilmiştir (Chopra, 2012).

$$[M_r]_{2 \times 2} \{\ddot{u}\}_{2 \times 1} + [C_r]_{2 \times 2} \{\dot{u}\}_{2 \times 1} + [K_r]_{2 \times 2} \{u\}_{2 \times 1} = 0 \quad (1)$$

Bu formülde,  $K_r$  indirgenmiş rijitlik matrisi,  $M_r$  indirgenmiş kütle matrisi,  $C_r$  sönüm matrisi,  $\ddot{u}$  ivme vektörü,  $\dot{u}$  ivme vektörü kullanılarak hesaplanan hız vektörü,  $u$  ivme vektörü kullanılarak hesaplanan yer değiştirme vektörüdür (Leis, 2011). Ölçülen ivme kayıtları kullanılarak sistemin birinci ve ikinci mod şekilleri ve ilgili frekanslar, sönüm matrisinin ve hesap yoluyla bulunacak rijitlik matrisinin hesap ve kontrollerinde kullanılmaktadır.

Akış diyagramı Şekil 1' de verilen bu yöntemde kütle matrisinin sisteme etki edecek kadar değişmediği kabul edilmiştir (Pokharkar and Shrikhande, 2010). Yapısal dinamik analizlerde en yaygın olarak kullanılan sönüm modeli doğrusal viskoz sönümü modelleyen

Rayleigh sönüm modelidir. Bu model kullanım kolaylığı sağlaması nedeniyle çok yaygın olarak kullanılır. Bu çalışmada da sönüm matrisi (C) bu model kullanılarak hesaplanmıştır. Rijitlik matrisindeki değişim ile sönüm matrisinin de değişimi göz önüne alınmıştır. Oluşturulan hareket denkleminin optimizasyonu için yazılan kod çok hedefli optimizasyon çözücüsünü içermektedir. Matlab ve Octav ortamlarında bu teknik için yazılmış kod çalıştırılabilir. Çok hedefli optimizasyon bir matematik optimizasyon problemidir ve aynı anda birden fazla değişkenin optimizasyonuna olanak verir. Bu çalışmada rijitlik matrisinin optimum değerleri ( $K_c$ ) (simetri korunacak şekilde) q minimize edilerek hesaplanmaktadır.

$$\sum \left[ 0 - [M_r] \{\ddot{u}\} + [C_r] \{\dot{u}\} + [K_c] \{u\} \right]^2 \quad (2)$$

Sönüm matrisi  $C_r$  Rayleigh viskoz sönüm kullanılarak kütle ve rijitlikle orantılı olarak Eşitlik 3' te tanımlandığı gibi hesaplanmıştır:

$$C_r = \alpha M_r + \beta K_r \quad (3)$$

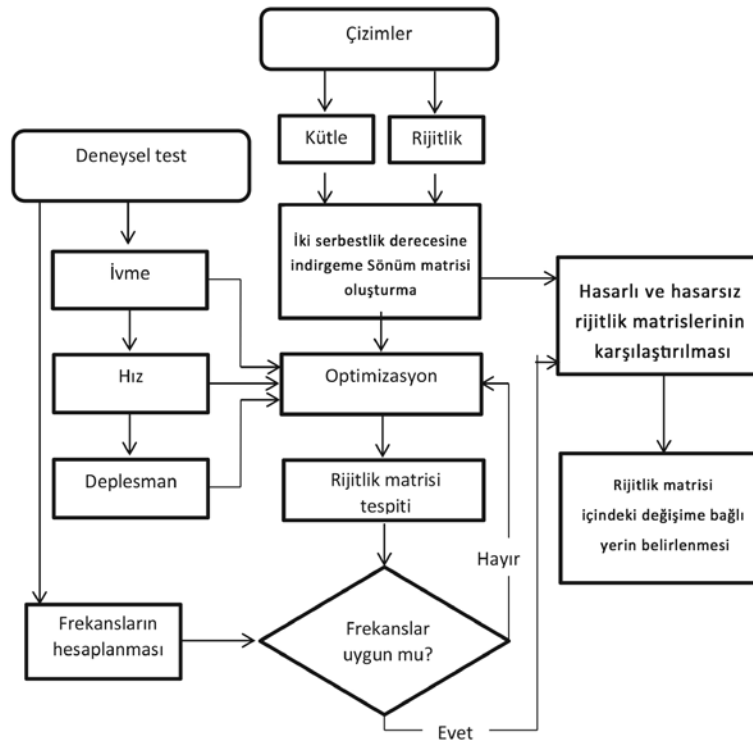
ve  $\beta$  değerleri  $i$  ve  $j$  modlarına ait:  $\xi_i$  ve  $\xi_j$  sönüm oranlarından hesaplanmaktadır.

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} \frac{1}{\omega_i} & \omega_i \\ \frac{1}{\omega_j} & \omega_j \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \xi_i \\ \xi_j \end{Bmatrix}. \quad (4)$$

Sönüm oranları  $\xi_i$  ve  $\xi_j$  birinci ve ikinci modlar kullanılarak Half-Power Bandwidth yöntemine göre Eşitlik 5 kullanılarak hesaplanmıştır (Silva and Clarence, 2000).

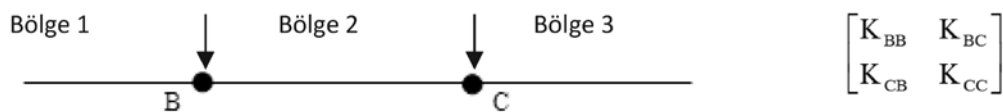
$$2\xi = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_n}. \quad (5)$$

$\omega_n$  frekansları her bir mod için Hızlı Fourier dönüşümü tekniği kullanılarak elde edilmiştir (Monson, 1996).



Şekil 1. Geliştirilen TPC tekniğinin ana adımları.

Optimizasyon sonucunda bulunan  $K_c$  matrisi  $K_r$  ile kıyaslanarak değişim belirlenir.

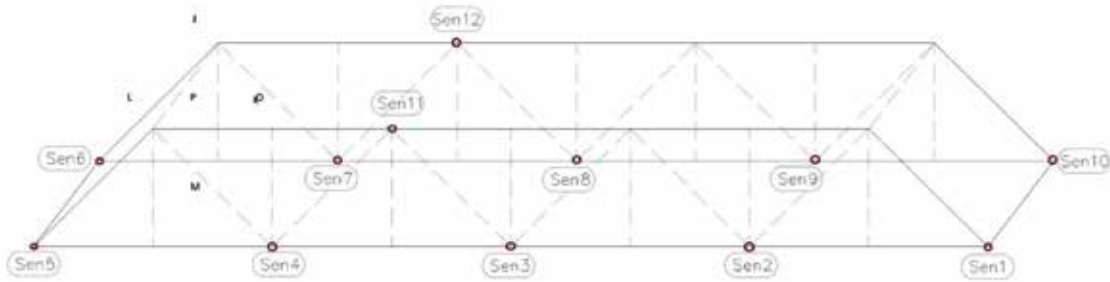


Şekil 2. Bölge ve indirgenmiş rijitlik matrisi



B ve C ölçüm noktaları olmak üzere, hasar eğer Bölge 2 de ise değişim en çok  $K_{BC}$  ve  $K_{CB}$  de görülmektedir. Hasar Bölge 1 de ise değişim en çok  $K_{BB}$  de görülmektedir. Hasar Bölge 3 de ise değişim en çok  $K_{CC}$  de görülmektedir. Hasar yayılı olarak Bölge 1, Bölge 2, Bölge 3 de ise değişim en çok  $K_{BB}$  ve  $K_{CC}$  de görülmektedir.

Geliştirilen yöntem Şekil 3'te görülen model bir köprü üzerinde etkinliğinin belirlenmesi için uygulanmıştır. Test köprüsü 6 metre açıklığında zemine serbest oturan, üç tip farklı boru elemandan üretilmiş bir kafes köprüdür. Test için 12 ivmeölçer kullanılmıştır. İvmeölçerlerin yerleşim şeması, test ekipmanları ve test düzeni Şekil 3' de görülmektedir.



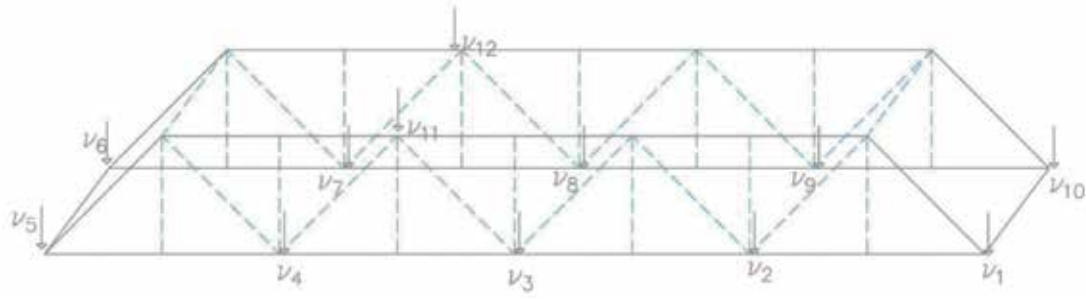
Şekil 3. 6m açıklıklı kafes köprü ve ivmeölçerlerin yerleşim planı

Model köprü üzerinde hasarın tarifinin yapılabilmesi için sırasıyla seçilen elemanlar modellenen çıkarılmıştır. Hasar senaryosu için 4 farklı set kullanılmıştır (Şekil 3). İlk hasar senaryosu için model köprüden J-K elemanı sökülüştür. İkinci hasar senaryosu için J-K elemanı yerine monte edilmiş ve L-M elemanı yerinden sökülüştür. Üçüncü hasar senaryosu için P-M elemanı yerinden sökülüştür. Sonuncu senaryo için L-M, P-M nin yanı sıra L- O elemanı da yerinden sökülüştür. Sökülecek elemanlar mod şekline ve frekansa en hassas ve en az hassas olacak şekilde seçilmiştir. Böylece geliştirilen yöntemin hasarlı bölgeyi bulmadaki yeterliliği sınanmıştır.

Kafes model köprü çek ve ani bırak yöntemiyle titreştirilmiştir. Hız ve deplasman verileri ivme kaydının integrasyonu sonucu elde edilmiştir. Kaydedilen sinyal

ve integrasyon sonucu bulunan hız ve deplasmanlar optimizasyon sırasında kullanılmıştır. Optimizasyon sonucu elde edilen rijitlik matrisine bağlı bulunan yapı mod şekilleri ve ilgili frekanslar ölçümden elde edilen değerlerle kontrol edilmiştir.

İndirgeme sırasında kullanılan serbestlik dereceleri (DOF) Şekil 4' de verilmiştir. Serbestlik dereceleri  $v_1, v_2, v_3, v_4$  ve  $v_5$  ön aksta, diğer serbestlik dereceleri  $v_6, v_7, v_8, v_9$  ve  $v_{10}$  arka aksta bulunmaktadır. Yerleştirilen sen1- sen12 adlı ivmeölçerler  $v_1 - v_{12}$  yönündeki ivme değerlerini kaydetmektedir. Hasarın belirlenmesi için sırasıyla ön ve arka aksta 2 serbestlik derecesi seçilmiştir. Hasarın yeri rijitlik matrisindeki en büyük değişimi gösteren elemanın yerine göre belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 4. Bu çalışma için dikkate alınan serbestlik dereceleri

İndirgenmiş rijitlik matrisi ile optimizasyon ile bulunmuş rijitlik matrislerinden hesaplanacak değişim matrisinin elemanlarındaki değişim miktarı ve yeri ha-

sarın yerinin ve hasar miktarının belirlenmesinde yol gösterici bir faktördür (Eşitlik 6).

$$\Delta K_{ij} = \begin{bmatrix} \Delta k_{ii} & \Delta k_{ij} \\ \Delta k_{ji} & \Delta k_{jj} \end{bmatrix} \quad (6)$$

Burada,  $\Delta K_{ij}$  i ve j serbestlik derecelerindeki değişim matrisi,  $\Delta k_{ii}, \Delta k_{jj}, \Delta k_{ij}, \Delta k_{ji}$  indirgenmiş  $K_r$  rijitlik matrisi ile hesaplanmış  $K_c$  rijitlik matrislerindeki karşılıklı gelen elemanlarındaki % cinsinden değişimi göstermektedir.

$\Delta k_{ii}$  ve  $\Delta k_{jj}$  birbiriyle kıyaslandığında, büyük değişimin olduğu eleman hasarın yönünü de göstermektedir. Örneğin  $\Delta k_{ii}$  nin  $\Delta k_{jj}$  den büyük olması hasarın “i” serbestlik derecesinin bulunduğu yere daha yakın olduğunu işaret etmiş olur.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

İlk hasar senaryosu için sırasıyla v2 - v4, v7 - v9, v11 - v12 serbestlik dereceleri seçilmiştir (Şekil 4). Çizelge 1’ de her seçilen serbestlik dereceleri için önerilen yöntemin uygulanması sonucu hesaplanan değişim

matrisi verilmiştir. Çizelge 1’ de verilen değişim matrisleri incelendiğinde, en büyük değişimin v2-v4 serbestlik dereceleri matrisinde  $k_{v_2v_4}$  elemanında olduğu görülmektedir.

Çizelge 1. Hasar senaryosu 1 için hesaplanan değişim matrisi

Göz önüne alınan serbestlik dereceleri	Rijitlik matrisindeki değişim ( $\Delta K$ %)
$v_2, v_4$	$\begin{bmatrix} 10.50 & 11.37 \\ 11.37 & 21.15 \end{bmatrix}$
$v_7, v_9$	$\begin{bmatrix} 14.22 & 12.07 \\ 12.07 & 8.38 \end{bmatrix}$
$v_{11}, v_{12}$	$\begin{bmatrix} 18.24 & 10.65 \\ 10.65 & 9.56 \end{bmatrix}$

Sen2 adlı ivmeölçere hasarlı bölgenin daha yakın olduğu anlaşılmaktadır.  $v_7$ - $v_9$  serbestlik dereceleri matrisinde  $k_{v_7v_7}$  elemanında  $k_{v_9v_9}$  elemanına göre daha büyük bir değişim olduğu için, Sen7 adlı ivmeölçere hasarlı bölgenin daha yakın olduğu anlaşılmaktadır. Bu iki sonuç hasarın köprünün sol tarafında olduğunu

işaret etmektedir.  $v_{11} - v_{12}$  serbestlik dereceleri incelendiğinde,  $k_{v_{11}v_{11}}$  değerinin daha büyük bir değişime işaret etmesinden dolayı ise hasarlı bölgenin ön akstaki panelde olduğu anlaşılmaktadır. Hasar senaryosu 2, 3 ve 4 için hazırlanan Çizelge 2 incelendiğinde, hasarlı bölgenin yeri tayin edilebilmektedir.

**Çizelge 2.** Hasar senaryosu 2, 3 ve 4 için değişim matrisleri.

Serbestlik dereceleri	Değişim matrisi ( $\Delta K$ %) durum 2	Değişim matrisi ( $\Delta K$ %) durum 3	Değişim matrisi ( $\Delta K$ %) durum 4
$v_2 \quad v_3$	$\begin{bmatrix} 9.52 & 12.05 \\ 12.05 & 13.97 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 8.83 & 10.44 \\ 10.44 & 13.25 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 9.09 & 10.66 \\ 10.66 & 15.17 \end{bmatrix}$
$v_8 \quad v_9$	$\begin{bmatrix} 20.33 & 13.13 \\ 13.13 & 10.12 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 21.67 & 11.33 \\ 11.33 & 9.99 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 25.26 & 9.23 \\ 9.23 & 9.42 \end{bmatrix}$
$v_{11} \quad v_{12}$	$\begin{bmatrix} 10.65 & 11.01 \\ 11.01 & 18.19 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 10.97 & 10.50 \\ 10.50 & 17.28 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 8.28 & 10.46 \\ 10.46 & 19.81 \end{bmatrix}$

Geliştirilen yöntemin özellikle hasarın yerini işaret etmesi bakımından iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Büyük değişimler gri renkle taranmıştır. Şekil 2 de

verilen bilgilerin ışığı altında, hasarın ne tarafta olduğu açık olarak görülebilmektedir.

## SONUÇ

Bu çalışmada taşıyıcı sistemlerde  $K_c$  rijitlik değişimini ve bu değişimin yerini saptayabilen geliştirilmiş bir yöntem sunulmuştur. Karşılaşılan ana sorun, analitik olarak modellenmiş sistem ile deneysel olarak ölçülmüş sistemin çoğunlukla serbestlik dereceleri bakımından birbirleriyle uyum içinde bulunmamasıdır. Analitik modellenmiş sistemin bütün serbestlik derecelerinden ölçüm kaydı alınmadığı için yapı davranışının ölçümlerden çıkarılması her zaman kolay olmamaktadır. Rijitlik ve kütle matrislerinin indirgenmesi bu aşamada büyük kolaylık sağlamaktadır. İki noktaya SEREP algoritması kullanılarak indirgenen kütle ve rijitlik matrisi ve dolaylı olarak hesaplanan sönüm matrisi üzerinden yazılan hareket denkleminin test edilen yapı üzerinden kaydedilen ivme kayıtlarının kullanılmasıyla rijitlik matrisinin optimizasyonu sonucu rijitlik matrisi içindeki değişim ve değişimin yerine bağlı olarak rijitlikteki düşüş/artış ile muhtemel hasarın yeri belirlenebilmektedir. Bu yöntemin en etkin yönlerinden biri, sistemdeki bilinmeyenlerin sayısı indirgeme nedeniyle azaldığı için hesaplamaların çok

hızlı yapılabilmesidir ve iki ivmeölçer ile yapılacak birkaç testten faydalanarak muhtemel hasarlı bölgenin hızlıca belirlenmesi ve o bölgenin daha detaylı olarak ölçülmesine daha uzun süre ayrılabilmesi için olanak sağlamasıdır.

Bu yöntemin etkinliği ve güvenilirliği prototip bir kafes köprü üzerinde sınanmıştır. Ölçümlerle elde edilen frekans ve modşekilleri, optimizasyon sırasında ayrı bir parametre olarak kullanılmış ve hesaplanan rijitlik matrisi sonrası bulunan mod şekli ve frekanslarla uyumu kontrol edilmiştir. Böylece hasarlı bölgenin optimizasyon ile bulunması sırasında sınır koşullar kısıtlanarak daha doğru bir sonucun elde edilmesi sağlanmıştır. Elde edilen datanın geliştirilmiş olan yöntem ile değerlendirilmesi sonucu, prototip taşıyıcı üzerinden sonradan çıkarılan elemanlarının neden olduğu rijitlik değişimi ile yerinin saptanması mümkün olmuştur. Bu çalışmada geliştirilmiş olan yöntem; hasar tespiti konusundaki etkinliğinin yanı sıra, oldukça az sayıda ivmeölçerin kullanılmasına izin verir. Diğer test yöntemleriyle kıyaslandığında daha kısa ve az sayıda kablo ile az kanallı bir veri toplama sistemi yeterli olmakta-

dır. Test sırasında köprüyü kullanıma kapatmadan uygulanabilmesi, emsallerine göre daha ekonomik bir test ekipmanına ve çok kısa sürede daha az sayıda test ekibi ile uygulanabilen bir test yöntemi olması nedeniyle; literatürde yeralan benzerlerine göre optimum bir nitelik taşımaktadır. Data toplama siteleri kablolardan

arındırılmaya çalışılmaktadır. Bu konudaki çalışmalar oldukça hız kazanmıştır. Çevresel gürültülerden etkilenmeyen ve internet bağlantısının sorun yaratmayacağı ölçüm sistemlerinin gelişimiyle bu tür yöntemler gerçek zamanlı işlenip yapısal sağlık izlemesinde de kullanılması beklenebilir.

## KAYNAKLAR

- Actis RL, Dimarogonas AD, 1989. Non-Linear Effects due to Closing Cracks in Vibrating Beams, ASME Design Engineering Division Publication DE-Structural Vibration and Acoustics, 18: 99-104.
- Alqayyim A, 2016. A vibration-based damage detection algorithm for bridge type structures, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. 132s.
- Baruh, H, Ratan S, 1993. Damage Detection in Flexible Structures, Journal of Sound and Vibration, 166(1): 21-30.
- Chopra AK, 2012. Dynamics of Structures Theory and Applications to Earthquake engineering . 4th edition, Boston, USA. 992 p.
- Doebbling, SW, 1995. Measurement of Structural Flexibility Matrices for Experiments with Incomplete Reciprocity, University of Colorado, Boulder, CO, Department of Aerospace Engineering Sciences, Ph. D. Dissertation, 220 p.
- Leis JW, 2011. Digital Signal Processing Using MATLAB for Student and Researchers. Hoboken New Jersey, USA. 386 p.
- Koh CG, Tee KF, Quek ST, 2006. Condensed Model Identification and Recovery for Structural Damage Assessment. Journal of Structural Engineering ASCE, 132: 2018-2026.
- Monson HH, 1996. Statistical Digital Signal Processing and Modeling. New York, USA. 622p.
- Pokharkar PV, Shrikhande M, 2010. Structural Health Monitoring Via Stiffness Update. ISET Journal of Earthquake Technology, 47 (1): 47-60.
- Richardson, MH, 1980. Detection of Damage in Structures from Changes in their Dynamic (Modal) Properties- A survey, NUREG/CR-1431, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C. 266 p.
- Rytter, A, 1993. Vibrational based inspection of civil engineering structures. Aalborg, Denmark, University of Aalborg, Doktora Tezi. 193 p.
- Silva D, Clarence W, 2000. Vibration fundamentals and practice. Boca Raton, USA. 957 p.

## Method Development and Validation for the Determination of Pesticide Residues in Water by GC-NPD

Bahar BAYRAK<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** A multi-residue method was developed for the determination of organophosphorous pesticides and Herbicide by liquid-liquid extraction (LLE) and followed by gas chromatography-nitrogen-phosphorus detector (GC/NPD). The method was evaluated with respect to the limit of detection and quantification, linearity and accuracy (repeatability, reproducibility, recovery). The method is linear over the range 2.5 -25 µg L<sup>-1</sup> for eleven pesticides and 5-25 µg L<sup>-1</sup> for methamidophos. Correlation coefficients were higher or equal to 0.992. The limits of detection (LODs) were between 0.67 and 2.23 µg L<sup>-1</sup>. The limits of quantification (LOQs) ranged from 2.24 and 7.45 µg L<sup>-1</sup>. Recoveries of fortified water samples in two different concentration levels with 12 organophosphorous pesticides and herbicide were over 95% in high concentration and 80% in low concentration. For repeatability, relative standard deviation (RSD%) ranged between 2.79 and 10.99%, and for reproducibility (RSD%) ranged between 1.56 and 10.36 %. The developed method is suitable for routine application in water samples in accordance with the validation data and the parameter as the high sample throughput and cost effective.

**Keywords:** Environmental pollution, GC/NPD, method validation, multi-residue analysis, pesticide

## Sudaki Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi için GC-NPD Kullanılarak Method Geliştirilmesi ve Validasyonu

**ÖZET:** Organik fosforlu pestisitlerin ve herbisitlerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) ve ardından gaz kromatografisi-azot-fosfor dedektörü (GC / NPD) ile belirlenmesi için bir çoklu kalıntı yöntemi geliştirildi. Metod; dedeksiyon ve miktar sınırı, doğruluk ve doğruluk (tekrarlanabilirlik tekrarüretilebilirlik, geri kazanım) limitine göre değerlendirildi. Yöntem, on bir pestisit için 2.5-25 µg L<sup>-1</sup> aralığında ve metamidofos için 5-25 µg L<sup>-1</sup> aralığında doğrusaldır. Korelasyon katsayıları 0.992'ye eşit veya daha yüksektir. Dedeksiyon limitleri (LOD) 0.67 ve 2.23 µg L<sup>-1</sup> arasındadır. Miktar sınırlamaları (LOQ) 2.24 ve 7.45 µg L<sup>-1</sup> arasında değişmektedir. 12 organofosforlu pestisit ve herbisit ile iki farklı konsantrasyon seviyesinde zenginleştirilmiş su numunelerinin geri kazanımı, yüksek konsantrasyonda %95'in üzerinde ve düşük konsantrasyonda %80'in üzerindedir. Tekrarlanabilirlik için, relatif standart sapma (RSD%) 2.79 ile 10.99 arasında ve tekrarüretilebilirlik için (RSD%), 1.56 ile %10.36 arasında değişmektedir. Geliştirilen yöntem, validasyon verilerine ve yüksek numune akışı ile uygun maliyetli oluşu gibi parametrelere göre su numunelerinde rutin uygulama için uygundur.

**Anahtar Kelimeler:** Çevre kirliliği, çoklu kalıntı analizleri, GC/NPD, metod validasyonu, pestisit

<sup>1</sup> Bahar BAYRAK (0000-0003-1503-2841), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fak., Kimya müh., Erzurum, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Bahar BAYRAK, batabek@atauni.edu.tr

## INTRODUCTION

Pesticides are chemical or biological products that was used to destroy the harmful effect to agriculture (Dömötöröová and Matisová, 2008). It is one of the sources of water contamination with serious risks to human and animal health and leads to serious environmental consequences. Pesticides may cause acute anaemia, bone structure disorders, teratogenic and embryologic disease and affect nervous system or endocrine system in the body (Castilho et al., 2000). Additionally, it causes changes in the ecosystem with harmful consequences for the environment and agriculture, because of long-term effects on living organisms, the emergence and spread of new pests and disease with consequent increasing in the need for using more pesticides (Costa et al., 2008). Due to the intensive use of pesticides and the persistence of these compounds, residue of pesticides is getting into the environment, including groundwater and surface water (Komatsu and Vaz, 2004).

Water resources are affected from pesticides due to agriculture requires a water supply (Cabrera et al., 2008). For decades, the extensive use of organophosphorous pesticides in predominantly agricultural areas has been favoured over the more persistent organochlorine pesticides. Because the degradation rates of organophosphorous pesticides are more rapid than organochlorine pesticides (Driss et al., 1993). The spread using of these pesticides cause an increase in the environmental pollution especially in drinking waters (Beltran et al., 1998). Pesticides may leach down to the ground water, which may lead to extensive pollution of groundwater (EPA, 1990). Maximum permissible level is decided at 100 ng L<sup>-1</sup> for single pesticide present in drinking water and 500 ng L<sup>-1</sup> in the case of multiple pesticide residues by the European Union in its drinking water regulations. Increasing contamination of soil, water and sediment due to the intensive use of pesticides has led to the development of efficient analytical methods to detect the presence of pesticides (Park et al., 2011).

Therefore, continuous monitoring of pesticides residues in environmental samples is very important. However, it is necessary to develop a faster and more selective analytical methodologies that are less harmful to the environment and more sensitive to trace levels of pesticide residues in natural and drinking waters (Jin et al., 2012).

Determination of pesticides in environmental water samples were carried out by the complex chromatographic instrumentation. Although it requires the application of sample extraction procedures (usually with preconcentration steps) in order to isolate analytes, remove interferent substances and achieve the sensitivity required for drinking water pollution control (Beltran et al., 1998). There are many important techniques for extraction of pesticides such as supercritical fluid extraction, liquid-liquid extraction, solid phase extraction, solid phase micro extraction, matrix solid phase dispersion (Jin et al., 2012).

The analysis and detection of pesticides is mostly based on different chromatographic techniques such as high performance liquid chromatography (HPLC), liquid chromatography (LC) or gas chromatography (GC) (Rocha et al., 2012).

Different detectors are used to determine the compounds with gas chromatography. Organophosphorus compounds are determined with gas chromatography/nitrogen phosphorous detectors (GC-NPD) and gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) due to higher sensitivity. Organochlorine pesticides, pyrethroids and imidazoles compounds are detected from gas chromatography/electron capture detection (GC-ECD) with excellent sensitivity. Organophosphorus and organochlorine pesticides were detected simultaneously by GC-MS (Menezes Filho et al., 2010).

It must be able to measured residues at very low concentration levels and must also provided clear evidence to confirm both the identity and the magnitude of any residue detected with new developed method (Vidal et al., 2006). The method of pesticide residue analysis needs to be essentially

reliable and efficient as well as robust and simple. Validation of the methodology is extremely important as it confirms the analytical data (Suman and Singh, 2011).

The goal of this study is to develop a multi-residue method for determining the organophosphorus pesticides and herbicide which pollute the water by GC-NPD. In the laboratory, a method should be validated to constitute whether it is suitable for the purpose for which it is to be used (Bempelou and Liapis, 2006). Hence, validation of the method according to the parameters of linearity, reproducibility, repeatability, recovery, limits of quantification (LOQs) and limits of detection (LODs) is also aimed.

## MATERIAL AND METHOD

### Chemicals and Reagents

Some organophosphorus pesticides (OPPs) standards (chlorpyrifos methyl, chlorpyrifos ethyl, methamidofos, atrazine and simazine) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH 1000 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in acetone. Other OPPs pesticide standards (demeton, diazinon, ethion, disulfoton, malathion, parathion methyl and parathion ethyl) were purchased from AccuStandard M614, 1000  $\mu\text{g ml}^{-1}$  in acetone/hekzane and stored in the freezer at  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  the dark at  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Dichloromethane, acetone and sodium sulphate were obtained from Merck for gas chromatography. Organic solvents are pesticide grade. Other chemicals are analytical grade (Sigma), and water was double distilled.

### Apparatus

The Turbovap evaporation system was used at the last stage of extractions. Extractions were carried out using a 2 L separation funnel. Separation and detection of pesticides were performed by a Perkin Elmer GC equipped with a split/splitless injector, with a nitrogen phosphor detector (NPD). The GC-NPD detector investigations were carried out using a Perkin Elmer type Clarus 500 gas chromatograph. A 30 m elite-5 MS fused-silica capillary column

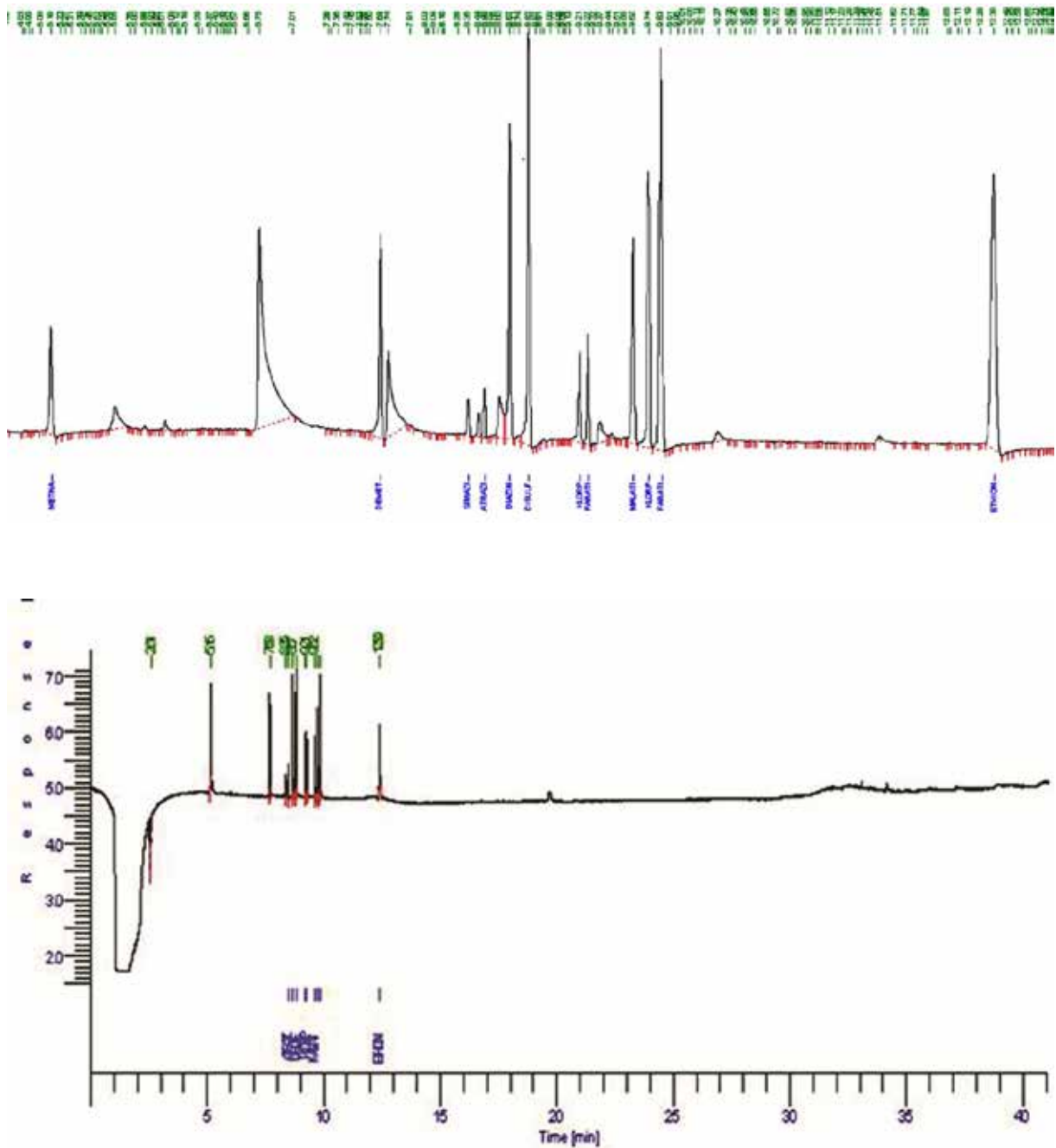
(0.25 mm i.d. and 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness) was utilized for separation of pesticides. Helium (purity 99.999%) was used as the carrier gas at the constant flow rate of  $2\text{ mL min}^{-1}$ . 2 mm focus liner was used as liner. The temperatures of injector and detector were set at  $250$  and  $325\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. The injection port was operated at splitless mode. Oven temperature program was:  $70\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 minute, increased to  $230\text{ }^\circ\text{C}$  at  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  and held at  $230\text{ }^\circ\text{C}$  for 20 minutes, then increased to  $325\text{ }^\circ\text{C}$  at  $45\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , and held at  $325\text{ }^\circ\text{C}$  for 10 minutes.

### Calibration Solutions

A stock solution containing 12 pesticides at 100 ppb in acetone was prepared from individual pesticide stock solutions. The solutions were prepared at four different concentrations (2.5-5-10-25  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) using this stock solution and pesticide-free water. Pesticide-free water was employed in calibration and validation studies to exclude further studies on matrix effects. This water was tested for absence of pesticides by GC/NPD.

### Methodology

For liquid-liquid extraction, one litre of water sample was put into a 2 L separatory funnel, spiked (in acetone) with organophosphate compounds (for optimization and validation studies), mixed and allowed to equilibrate to room temperature. Samples were extracted with three 100 ml portions of dichloromethane (DCM). The separatory funnel was mixed intensely for a few minutes with periodic venting to release excess pressure and was left to separate the organic layer. Separated phase was collected into an erlenmeyer flask. The combined extract was percolated through an anhydrous sodium sulphate column. The combined extract was evaporated using Turbovap evaporator at  $35\text{ }^\circ\text{C}$  then evaporated to dryness with nitrogen gas. The residue was dissolved with 1 mL acetone. Optimization of GC/NPD parameters was based on sequential injections extracted water samples. 5  $\mu\text{L}$  were injected into the GC/NPD in the split-less mode. Fig. 1 shows the chromatogram of the spiked pesticides in water at  $10\text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  obtained by GC-NPD



**Figure 1.** Chromatogram of GC-NPD analysis of pesticides for  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Target compounds are numbered as follows: methamidofos, simazine, diazinon, disulfoton, chlorpyrifos methyl, parathion methyl, malation, chlorpyrifos ethyl, parathion ethyl, ethion

## RESULTS AND DISCUSSION

The performance characteristics of the method were identified by the evaluation of linearity, accuracy, limits of detection and quantification with standard solutions, sample blanks and spiked samples. Validation studies are carried out with varied pesticide concentrations in spiked pesticide water samples before extraction.

### Linearity

For GC/NPD; the linearity of the calibration curve was determined by the analysis of each of the 11 pesticides at 4 calibration levels ( $2.5, 5, 10$  and  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ). For only methamidofos, its curve was graphed at 3 calibration levels because it was not determined at  $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ . The calibration curves were prepared for each



compound from the spiked water by plotting relative responses versus the analyse concentration and linear regression method was used.

The majority of the correlation coefficients (R) were higher or equal to 0.992.

### Accuracy

Accuracy is defined with recovery, repeatability and reproducibility. For repeatability; six (6+6=12) analyses of one concentration (25 µg L<sup>-1</sup>) were performed in the same day (Table 1).

**Table 1.** For repeatability; Mean, SD, RSD, and r values of pesticides analyzed at 25 µg L<sup>-1</sup>.

		Mean	SD	RSD	RSD%	r
methamidofos	1	20.207	0.820	0.041	4.056	2.319
	2	21.020	1.467	0.070	6.977	4.151
demeton	1	20.623	1.894	0.092	9.185	5.361
	2	20.875	1.458	0.070	6.985	4.126
simazine	1	19.957	1.210	0.061	6.063	3.424
	2	19.653	0.903	0.046	4.593	2.555
atrazine	1	21.812	0.759	0.035	3.481	2.149
	2	21.941	0.749	0.034	3.413	2.119
diazinon	1	23.335	0.719	0.031	3.083	2.036
	2	23.428	1.127	0.048	4.811	3.190
disulfoton	1	23.393	0.820	0.035	3.506	2.321
	2	22.798	1.800	0.079	7.897	5.095
chlorpyrifos methyl	1	20.447	1.830	0.089	8.950	5.179
	2	21.105	2.321	0.110	10.998	6.569
parathion methyl	1	20.865	1.835	0.088	8.792	5.192
	2	20.747	2.225	0.107	10.725	6.297
malathion	1	25.002	0.988	0.040	3.951	2.795
	2	25.312	0.708	0.028	2.796	2.003
chlorpyrifos ethyl	1	23.172	0.978	0.042	4.221	2.768
	2	23.553	1.134	0.048	4.814	3.209
parathion ethyl	1	21.775	0.949	0.044	4.357	2.685
	2	22.348	0.993	0.044	4.445	2.811
ethion	1	21.828	1.168	0.054	5.351	3.305
	2	22.287	1.571	0.070	7.050	4.446

For reproducibility; analyses of nine (9+9=18) different samples of one concentration (10 µg L<sup>-1</sup>) were performed in 3 different days (Table 2). Reproducibility

relative standard deviation (RSDr), Reproducibility (R) and Repeatability (r) were calculated in

$$RSD_r = \sqrt{\frac{\sum[(a_i - b_i) / \bar{x}_i]^2}{2n}}$$

r=Standard Deviation (SD)\*2.83 and

R=SD\*2.8.

Accuracy was expressed as the relative repeatability and was <15% for reproducibility for standard deviation (RSD%). RSD% was <6 for most pesticides.

**Table 2.** For reproducibility; Mean, SD, RSD, RSD<sub>r</sub> values of pesticides examined at 10 µg L<sup>-1</sup>.

	Repeat	Mean	SD	RSD	RSD%		RSD <sub>r</sub>	RSD <sub>r</sub> %	R
methamidofos	a	9.502	0.868	0.091	9.132	0.004	0.016	1.561	2.43
	b	9.57	0.88	0.09	9.16				2.45
demeton	a	11.11	1.47	0.13	13.27	0.154	0.093	9.260	4.13
	b	10.92	1.56	0.14	14.32				4.38
simazine	a	11.15	2.82	0.25	25.28	0.193	0.104	10.364	7.89
	b	11.03	2.44	0.22	22.14				6.84
atrazine	a	13.49	1.10	0.08	8.13	0.055	0.055	5.517	3.07
	b	13.54	1.14	0.08	8.40				3.19
diazinon	a	8.72	1.46	0.17	16.70	0.041	0.048	4.750	4.08
	b	8.67	1.13	0.13	13.03				3.16
disulfoton	a	10.54	1.56	0.15	14.84	0.085	0.069	6.852	4.38
	b	10.46	1.19	0.11	11.39				3.33
chlorpyrifos methyl	a	14.63	3.05	0.21	20.85	0.029	0.040	3.986	8.54
	b	14.47	3.27	0.23	22.62				9.17
parathion methyl	a	15.58	3.63	0.23	23.33	0.020	0.033	3.339	10.18
	b	15.49	3.31	0.21	21.39				9.28
malathion	a	10.33	1.95	0.19	18.92	0.070	0.062	6.225	5.47
	b	10.81	1.89	0.17	17.50				5.30
chlorpyrifos ethyl	a	13.31	1.67	0.13	12.51	0.018	0.031	3.121	4.66
	b	13.54	1.81	0.13	13.33				5.06
parathion ethyl	a	13.64	1.33	0.10	9.74	0.019	0.032	3.236	3.72
	b	13.75	1.51	0.11	10.96				4.22
ethion	a	13.28	1.25	0.09	9.42	0.053	0.054	5.405	3.50
	b	13.15	1.51	0.11	11.45				4.21

Recovery; Trueness has been calculated as the recovery of 12 spiked reference materials in water for two concentration levels. The recoveries for each of pesticides are given in (Table 3).

**Table 3.** Mean recoveries, SD, RSD fortified at two different concentration level

	Concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Mean recovery %	SD	RSD	RSD %
methamidofos	5	80.023	0.35	0.004	0.436
	25	90.62	7.14	0.08	7.88
demeton	2.5	68.93	3.86	0.06	5.60
	25	90.10	8.73	0.10	9.69
simazine	2.5	71.53	1.67	0.02	2.33
	25	80.73	9.58	0.12	11.86
atrazine	2.5	93.67	10.08	0.11	10.76
	25	96.03	5.14	0.05	5.35
diazinon	2.5	102.40	1.04	0.01	1.02
	25	96.83	3.61	0.04	3.73
disulfoton	2.5	102.87	2.17	0.02	2.11
	25	97.92	3.84	0.04	3.92
chlorpyrifos methyl	2.5	65.07	4.65	0.07	7.14
	25	99.09	10.47	0.11	10.56
parathion methyl	2.5	87.20	2.70	0.03	3.10
	25	102.17	13.89	0.14	13.59
malathion	2.5	16.47	1.81	0.11	11.02
	25	98.49	16.26	0.17	16.51
chlorpyrifos ethyl	2.5	82.07	2.31	0.03	2.82
	25	95.49	9.25	0.10	9.69
parathion ethyl	2.5	103.20	2.53	0.02	2.45
	25	95.83	6.83	0.07	7.12
ethion	2.5	101.07	1.18	0.01	1.17
	25	99.11	3.48	0.04	3.51

The results of the present study (Table 3) showed that recovery of the most of 12 pesticides have existed in above 95% in high concentration and 80% in low concentration. None of mean recovery exceeds 103%. International guidelines indicate that for the validation of quantitative methods mean recovery should be within the range of 70–110%(SANCO, 2004). The results were in accordance with these guidelines. Dorea

et al. detected organophosphate pesticide residues in fruits by GC-NPD detector. The lowest recoveries were 88.2% for diazinon, 89.5% for methylparation and 89.1% for malation. For similar pesticides (diazinon, parationmetil and malation), RSD and recovery values for grape and orange were found to be compatible with our results (Dorea et al., 1996). Tian et al. tried to determine six organophosphorus pesticides in water

with GC-NPD. They obtained the recoveries 97% for diazinon, 70.6% -91.2% for parationmethyl sand 86.7% -107.5% for were malation. These results are in compatible with our results (Tian et al., 2014). Canbay et al. analyzed pesticide residues in the lake and sediment with GC-ECD and NPD. %RSD, %recovery values are compatible with our results (Canbay et al., 2014). 2.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  was selected as low value for recoveries however recoveries of methamidophos was selected 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  because of the lowest calibration value. High recoveries were observed for most studied pesticides at the highest spiking concentration level of 25  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Variability in recoveries will be higher by approaching to concentrations near to LOQ. Table (3)

shows the average recoveries %, Standard deviation (SD) and the relative standard deviation (RSD %) for pesticides compounds residue in water.

#### Limits of Detection (LODs) and Quantification (LOQs)

12 analyses were carried out at 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  for LODs and LOQs. The standard deviation was calculated for each pesticide and 3 and 10 times of these values was used for calculation of LODs and LOQs respectively. The LODs values ranged between 0.67 and 2.23  $\mu\text{g L}^{-1}$  and the LOQs values ranged between 2.24 and 7.45  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Table 4). The relative standard deviation (RSD%) was <15% for most pesticides.

**Table 4.** LOD, LOQ, Mean, SD, RSD values at 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

	Retention Time	Mean	SD	RSD	RSD%	LOD	LOQ
methamidophos	5.17	4.125	0.272	0.066	6.600	0.817	2.722
demeton	7.68	3.871	0.372	0.096	9.610	1.116	3.720
simazine	8.35	5.343	0.639	0.120	11.963	1.918	6.392
atrazine	8.48	5.410	0.453	0.084	8.379	1.360	4.533
diazinon	8.67	4.499	0.232	0.052	5.161	0.697	2.322
disulfoton	8.82	4.946	0.225	0.045	4.544	0.674	2.247
chlorpyrifos methyl	9.21	5.200	0.667	0.128	12.836	2.002	6.674
parathion methyl	9.27	4.628	0.705	0.152	15.241	2.116	7.053
malathion	9.62	3.003	0.371	0.124	12.353	1.113	3.710
chlorpyrifos ethyl	9.74	5.198	0.745	0.143	14.332	2.235	7.449
parathion ethyl	9.83	5.175	0.448	0.086	8.650	1.343	4.476
ethion	12.39	5.213	0.288	0.055	5.521	0.863	2.878

## CONCLUSION

In this work, a new multi-residue method to analyze for 12 pesticide residues in a single injection in water samples was developed. The instrumental analysis was carried out approximately 12 minutes by GC/NPD detector, however total analysis time was enlarged for cleanup of column in high temperature. The period of extraction is decrease with six cellular in Turbowap evaporator system for application in routine analysis where a high sample throughput is required. The

method provides sensitivity, selectivity, detection limits in the parts-per-billion level and good repeatability for the simultaneous analysis of residue of pesticides belong to different chemical classes (two herbicides and ten organophosphate pesticides) in water samples. The developed method was validated in order to ensure the applicability of the method for routine analysis. Parameters such as linearity, trueness (recovery), precision (reproducibility and repeatability), LODs and LOQs were studied in the validation.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Public Health

Institution of Erzurum for funding some of the instrumentations and pesticide standards.

## REFERENCES

- Beltran, J., Lopez, F., Cepria, O., Hernandez, F., 1998. Solid-phase microextraction for quantitative analysis of organophosphorus pesticides in environmental water samples. *Journal of Chromatography A* 808, 257-263.
- Bempelou, E.D., Liapis, K.S., 2006. Validation of a multi-residue method for the determination of pesticide residues in apples by gas chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 86, 63-68.
- Cabrera, L.d.C., Costa, F.P., Primel, E.G., 2008. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS.
- Canbay, H., Öğüt, S., Yilmazer, M., 2014. Pesticide residues analysis in lake water and sediment samples from the Golcuk National Park. *Water resources* 41, 97-104.
- Castilho, J., Fenzl, N., Guillen, S.M., Nascimento, F., 2000. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in the Atoya river basin, Chinandega, Nicaragua. *Environmental Pollution* 110, 523-533.
- Costa, L.L., Sant ana, E.S., Suchara, E.A., Benato, V.S., Carasek, E., 2008. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região sul do estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. *Química Nova* 31, 79.
- Dorea, H., Tadeo, J., Sanchez-Brunete, C., 1996. Determination of organophosphorus pesticide residues in fruits by gas chromatography with ITD and NPD detection. *Chromatographia* 43, 380-386.
- Dömötöróvá, M., Matisová, E., 2008. Fast gas chromatography for pesticide residues analysis. *Journal of Chromatography A* 1207, 1-16.
- Driss, M., Hennion, M.-C., Bouguerraca, M., 1993. Determination of carbaryl and some organophosphorus pesticides in drinking water using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques. *Journal of Chromatography A* 639, 352-358.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1990. National survey of pesticides in drinking water wells. Phase I Report. Office of Water and Office of Pesticides Programs, U.S. Government Printing Office Washington, DC.
- Jin, B., Xie, L., Guo, Y., Pang, G., 2012. Multi-residue detection of pesticides in juice and fruit wine: a review of extraction and detection methods. *Food research international* 46, 399-409.
- Komatsu, E., Vaz, J.M., 2004. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. *Química Nova* 27, 720-724.
- Menezes Filho, A., dos Santos, F.N., Pereira, P.A.d.P., 2010. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. *Microchemical Journal* 96, 139-145.
- Park, J.H., Iqbal Rouf Mamun, M., Abd El-Aty, A., Na, T.W., Choi, J.H., Ghafar, M., Kim, K.S., Kim, S.D., Shim, J.H., 2011. Development and validation of a multiresidue method for determination of 37 pesticides in soil using GC-NPD. *Biomedical Chromatography* 25, 1003-1009.
- Rocha, M.J., Ribeiro, M.F., Cruzeiro, C., Figueiredo, F., Rocha, E., 2012. Development and validation of a GC-MS method for determination of 39 common pesticides in estuarine water-targeting hazardous amounts in the Douro River estuary. *International journal of environmental analytical chemistry* 92, 1587-1608.
- SANCO, 2004. Quality control procedures for pesticide residue analysis. Document N8. SANCO/10476/2003. European Commission, Directorate General Health and Consumer Protection.
- Suman, P., Singh, D.K., 2011. Estimating the uncertainty of pesticide residue analysis from mango using multi-residue analysis and validation of method. *Toxicological & Environmental Chemistry* 93, 1880-1896.
- Tian, F., Liu, W., Fang, H., An, M., Duan, S., 2014. Determination of six organophosphorus pesticides in water by single-drop microextraction coupled with GC-NPD. *Chromatographia* 77, 487-492.
- Vidal, J., Liébanas, F., Rodríguez, M., Frenich, A.G., Moreno, J., 2006. Validation of a gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry based method for the quantification of pesticides in food commodities. *Rapid communications in mass spectrometry* 20, 365-375.



## Organize Surfaktant Yapılar Varlığında Floresin ve Safranin-T Arasındaki Enerji Transferi

Ebru BOZKURT<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Floresin ve Safranin-T molekülleri arasındaki enerji transferi ters misel ve mikro-emülsiyon sistemlerde UV-Gör. absorpsiyon, durgun-hal ve zamana-bağlı floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Su, ters misel ve mikro-emülsiyon çözeltileri içerisindeki enerji transfer parametreleri hesaplanmıştır. Floresin ve Safranin-T molekülleri arasındaki enerji transferinin yüksek verimde meydana geldiği ve enerji transfer parametrelerinin ortamın boyutu değiştirilerek kontrol edilebileceği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Floresans rezonans enerji transferi (FRET), Floresin, Förster mesafesi, Safranin-T, Ters misel.

## Energy Transfer between Fluorescein and Safranin-T in the Presence of Organized Surfactant Structures\*

**ABSTRACT:** In this study, energy transfer between Fluorescein and Safranine T molecules were investigated by using UV-Vis absorption, steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy techniques in reverse micelle and microemulsion systems. The energy transfer parameters were calculated in water, reverse micelle and microemulsion solution. It was observed that energy transfer between Fluorescein and Safranine T molecules occurs at high efficiency and the energy transfer parameters can be controlled by changing the size of the media.

**Keywords:** Fluorescence resonance energy transfer (FRET), Fluorescein, Förster distance, Reverse micelle, Safranine-T.

<sup>1</sup> Ebru BOZKURT (0000-0002-5345-9718), Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Erzurum, Türkiye.

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ebru BOZKURT, ebrubozkurt@atauni.edu.tr

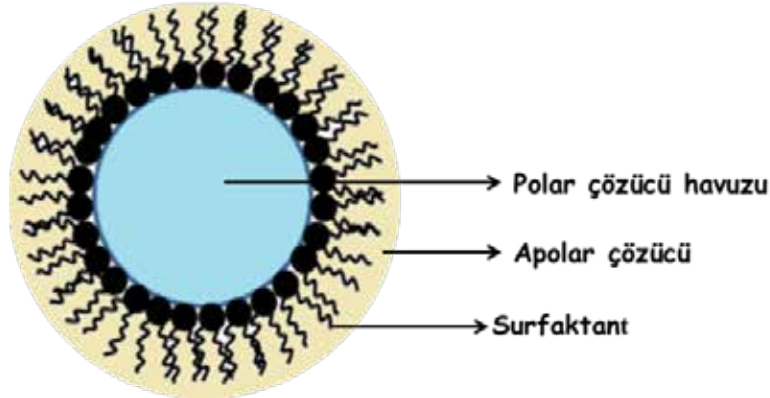
\* Bu makale 26-28 October 2016 tarihinde Adana'da 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress'de sunulmuştur.

## GİRİŞ

Elektron, proton ve enerji transfer olayları molekül içi ve moleküller arasında meydana gelen önemli olaylardır. Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET), bir molekülden (donör=D) diğer moleküle (akseptör=A) enerjinin ışısız olarak transfer edildiği fizikokimyasal bir prosestir (Chatterjee et al. 2005). FRET mekanizması Förster Teorisi ile açıklanabilir (Seth et al. 2005). Förster FRET'in, donör-akseptör çiftinin bazı spektroskopik ve geometrik özelliklerine bağlı olan uzun mesafeli dipol-dipol rezonans etkileşimi ile meydana geldiğini önermiştir (De and Girigoswami 2004). Bu teoriye göre, enerji transferinin meydana gelmesi; donör molekülünün emisyon spektrumu ile akseptör molekülünün absorpsiyon spektrumları arasındaki spektral çakışma alanına, donörün kuantum verimine, donör ve akseptör moleküllerinin geçiş dipol momentlerinin relatif yönlenmesine ve donör ve akseptör moleküllerinin geçiş dipol momentleri arasındaki mesafeye bağlıdır (Chatterjee et al., 2005; Wang et al. 2015). Ayrıca enerji transfer etkinliği, donör-akseptör arasındaki mesafenin  $1/6$ . kuvvetiyle orantılı olarak değişir (Das et al. 2011; Ohta et al. 2016). Enerji transfer etkinliğinin mesafeye bağlılığı, Å ölçeğindeki mesafeleri belirlemek için oldukça avantajlıdır (Hillisch

et al. 2001). FRET, fotosensitizasyon ve fotosentez gibi enerji dönüşüm olayları (Sundström et al. 1999), DNA yapısının aydınlatılması (Clegg, 1992), iyon sensör teknolojisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Chen et al. 2016; Dey et al. 2014).

Ters miseller, polar ve apolar çözücülerde uygun surfaktant molekülünün çözünmesiyle oluşan düzenli agregatlardır (Şekil 1). Bu sistemlerde polar çözücü olarak saf su, surfaktant olarak ise dioktil sülfosüksinat sodyum tuzu (AOT) sıkça kullanılır (Eskici and Axelsen 2016; Ghosh et al. 2017). Ters misel sistemlerde, oluşan nano ölçekteki su havuzlarının boyutu  $W_0$  (suyun surfaktanta molar oranı) parametresi ile karakterize edilir (Chowdhary and Ladanyi 2009).  $W_0$  değeri 15'ten küçük olan sistemler ters misel,  $W_0 \geq 15$  olan sistemler ise mikro-emülsiyon olarak adlandırılırlar (Pileni, 1993). Ters miseller, nano partikül sentezi (Eastoe et al. 2006; Quinlan et al. 2000), ilaç tasarımı (Müller-Goymann, 2004), tekstil endüstrisi (Wang et al. 2016) ve biyomoleküllerin saflaştırılması (Mathew and Juang 2007) gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, floresan boya bileşiklerinin foto-fiziksel özellikleri de bu sistemlerde incelenmektedir (Hazra and Sarkar 2001).



Şekil 1. Ters misel sistemlerin yapısı

Bu çalışmada, Floresin (FL) ve Safranin-T (ST) arasındaki enerji transferinin ters misel ortamlarda incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, FL-ST için saf su ve farklı  $W_0$  değerlerine sahip ters misel ortamlarda UV-Gör. absorpsiyon, durgun-hal ve zamana-bağlı floresans ölçümleri alınması planlanmıştır. Tüm çözelti sistemleri için FRET

parametreleri hesaplanması düşünülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları ile FRET temelli yeni bir sistem elde edilmiş olacaktır. Ters miseller kullanılarak FRET parametrelerinin kontrol edilebilmesi enerji transferinin kullanıldığı elektronik ve optik alanındaki birçok çalışmaya ışık tutacaktır (Rabouw et al. 2014; Shi et al. 2015).

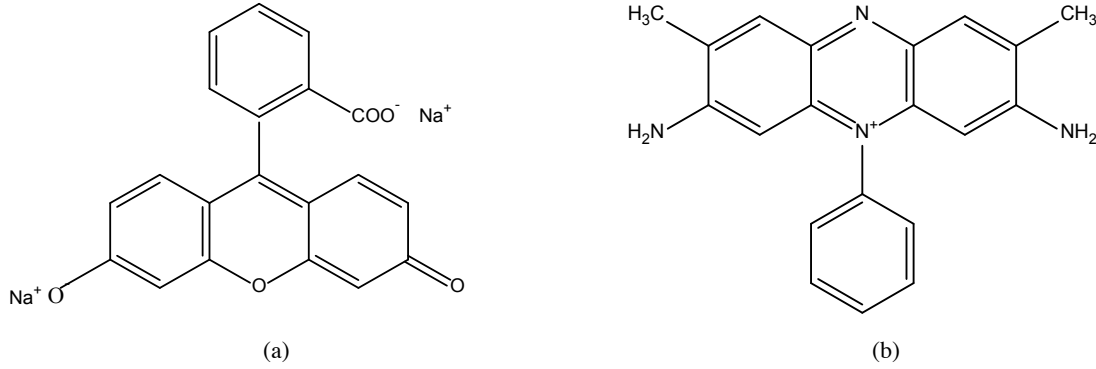


## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyaller

3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenazinyum klorür (Safranin-T) ve n-heptan (apolar çözücü olarak) Merck, 3',6'-dihidroksispiro[izobenzofuran-1(3H),9'-[9H]ksanten]-3-on (Floresin), dioktil sülfosüinat sodyum tuzu (AOT) ve diğer kimyasallar ise Sigma

firmalarından temin edilmiştir. FL ve ST'nin  $1 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltileri sırasıyla etanol ve metanol içerisinde hazırlanmıştır. Su, ters misel ve mikro-emülsiyon çözeltilerindeki problemlerin istenen konsantrasyondaki numuneleri, bu stok çözeltilerden çözücünün buharlaştırılmasıyla hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin moleküler yapıları Şekil 2.'de verilmiştir.



Şekil 2. Moleküler yapıları (a) Floresin (FL) ve (b) Safranin-T (ST)

### Ters Misellerin Hazırlanması

Ters misel çözeltileri sodyum bis(2-etilhekzil) sülfosüinat (AOT), n-heptan ve saf su kullanılarak, saf suyun surfaktanta molar oranını veren  $W_0$  parametresine bağlı olarak hazırlanmıştır. Bu amaçla önce 40 ml n-heptan içerisinde AOT çözülmüş, daha sonra istenen  $W_0$  değerinde ters miselleri elde etmek için gerekli miktardaki saf su eklenmiştir. Bütün ters misel ve mikro-emülsiyonlar için AOT 0,09 M olarak alınmıştır (Hazra and Sarkar 2001). Tüm ölçümler için FL ve ST konsantrasyonları sırasıyla  $20 \mu\text{M}$  ve  $6 \mu\text{M}$  olarak ayarlanmıştır ve tüm ölçümler oda sıcaklığında kaydedilmiştir.

### Cihazlar

Tüm numunelerin UV-Gör. absorpsiyon ve floresans spektrumları sırasıyla Perkin Elmer

Lambda 35 UV/VIS spektrofotometre ve Shimadzu RF-5301PC spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Durgun-hal floresans ölçümleri için numuneler 400 nm'de uyarılmış ve floresans şiddetleri 410-700 nm dalgaboyu aralığında kaydedilmiştir. Floresans yaşam ömrü ve durgun-hal anizotropi ölçümleri, Photon Technology International (PTI) firmasından LaserStrobe Model TM3 spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın uyarma kaynağı pulse azot lazeri/ayarlanabilir boya lazeri kombinasyonu olup, FL boya bileşiğinin durulma eğrileri ( $\lambda_{\text{exc}} = 457 \text{ nm}$ ) aritmetik progresyona göre zaman artışı ile doğrusal olmayan bir zaman ölçeği kullanarak 200 kanal üzerinden toplanmıştır. Floresans durulmaları, cihazın yaşam ömrü dağılım analizi yazılımı ile analiz edilmiştir (Bozkurt et al. 2012).

Floresans kuantum verimleri ( $\Phi$ ) Parker-Rees metoduyla belirlenmiştir. Parker-Rees denklemi;

$$\Phi_s = \Phi_r \left( \frac{D_s}{D_r} \right) \left( \frac{\eta_s^2}{\eta_r^2} \right) \left( \frac{1-10^{-OD_r}}{1-10^{-OD_s}} \right) \quad (1)$$

şeklinde verilir, burada  $\Phi_s$  ve  $\Phi_r$  sırasıyla, numune ve referansın floresans kuantum verimi;  $D_s$  ve  $D_r$ , sırasıyla numune ve referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanları;  $\eta_s$  ve  $\eta_r$  sırasıyla numune ve referansın çözücüsünün kırılma indisi;  $OD_s$  ve  $OD_r$ , sırasıyla numune ve referansın uyarılma dalga boyunda ( $\lambda_{exc} = 400$  nm) ölçülen optik yoğunluğudur (Tan et al. 2014). Referans olarak floresin bileşiğinin 0,1 M NaOH içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Floresin bileşiğinin 0,1 M NaOH içerisinde 496 nm uyarma dalgaboyundaki kuantum verimi  $0,95 \pm 0,03$ 'tür (Brouwer, 2011). Bu değer için verilen uyarma dalgaboyu (496 nm)

çalışmada kullanılan uyarma dalga boyundan farklı olsa dahi referans bileşiklerin kuantum verimleri çoğunlukla uyarma dalga boyundan bağımsızdır. Kuantum verimi hesaplamak için kullanılan referans bileşik numune ile aynı dalga boyunda uyarılmalıdır. Böylece farklı uyarma dalgaboylarından kaynaklanan şiddet farklılıklarının düzeltilmesine ihtiyaç kalmamaktadır (Lakowicz, 2013).

### FRET Parametrelerinin Hesaplanması

Förster Teorisi'ne göre floresans rezonans enerji transfer hızı ( $k_{ET}$ ):

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2)$$

eşitliği ile verilir. Burada,  $\tau_D$  akseptör bulunmadığı durumda donörün yaşam ömrü,  $r$  donör-akseptör arasındaki mesafe ve  $R_0$  Förster mesafesini ifade

etmektedir.  $R_0$ , enerji transferinin %50'sinin meydana geldiği anda donör-akseptör arasındaki mesafe olup bu değer aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$R_0 = 0.211 [\kappa^2 \eta^{-4} Q_D J(\lambda)]^{1/6} \quad (3)$$

Bu eşitlikte;  $Q_D$  akseptörün bulunmadığı durumda donörün kuantum verimi,  $\eta$  ortamın kırılma indisi ve  $\kappa^2$  ise yönlendirme faktörüdür. Bu faktör, donörün ve akseptörün geçiş dipollerinin uzaydaki relatif yönelimini tarif eder ve genellikle donör ve akseptörün

spektral örtüşme integrali ( $J(\lambda)$ ) için en uygun ortalama dinamik dağılımın olduğu değer olan 2/3 olarak kabul edilir. Spektral örtüşme integrali, donörün emisyon spektrumu ve akseptörün absorpsiyon spektrumu arasındaki spektral örtüşme derecesini temsil eder ve

$$J(\lambda) = \frac{\int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^\infty F_D(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

eşitliği ile verilir.  $F_D(\lambda)$  akseptörün bulunmadığı durumda donörün normalize floresans şiddeti ve  $\varepsilon_A(\lambda)$  ise akseptörün molar absorptivite katsayısıdır. Önemli FRET parametrelerinden biri olan enerji transfer

etkinliği, akseptör molekülünün varlığında ( $\tau_{DA}/F_{DA}$ ) ve yokluğundaki ( $\tau_D/F_D$ ) durumlarda donörün floresans yaşam ömrü ve floresans şiddeti değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Lakowicz, 2013):

$$E = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (5)$$

Gelen ışık şiddeti sabit olduğunda ölçülen anizotropi durgun-hal anizotropi ( $r$ ) olarak adlandırılır.  $I_{VV}$ ; hem uyarma hem de emisyon polarizelerinin elektrik alan vektörünün düzleme dik,  $I_{VH}$ ; ise uyarma polarizelerinin elektrik alan

vektörünün düzleme dik ve emisyon polarizelerinin elektrik alan vektörünün düzleme yatay olduğu durumdaki floresans şiddetleri olmak üzere durgun-hal anizotropisi (6) eşitliği ile hesaplanır (Lakowicz, 2013).

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}} \quad (6)$$

Burada  $G$ , düzeltme faktörü olup;

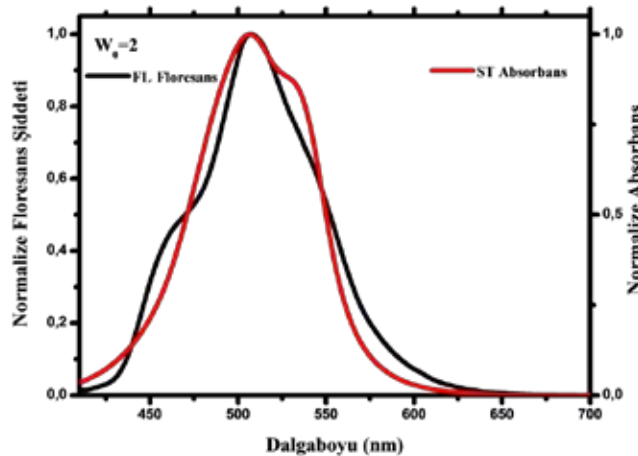
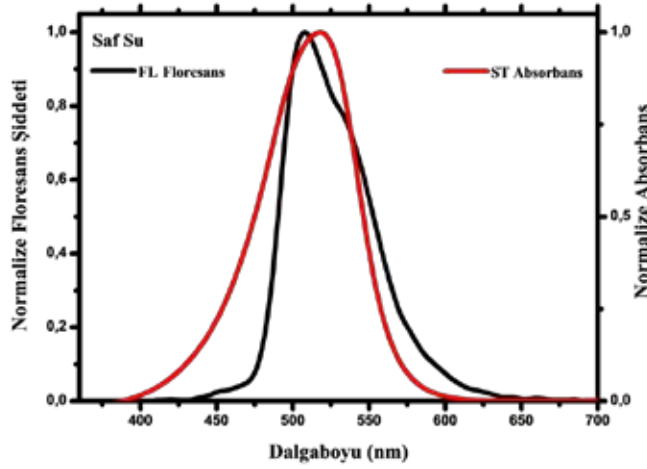
$$G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad (7)$$

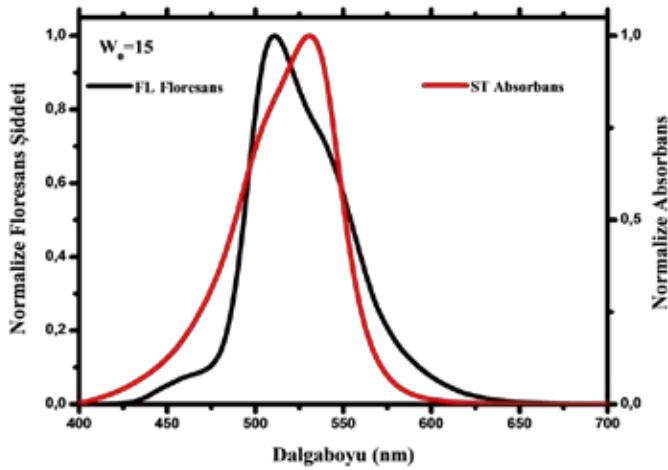
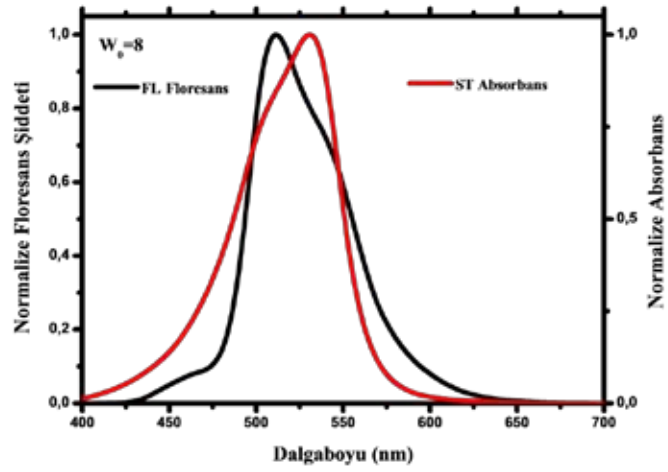
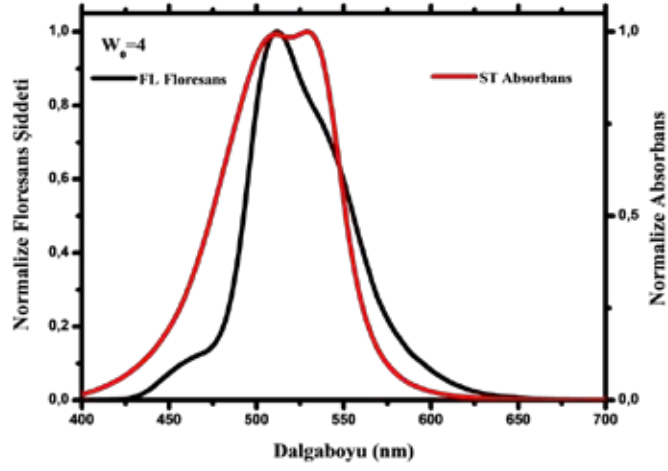
şeklinde ifade edilir.

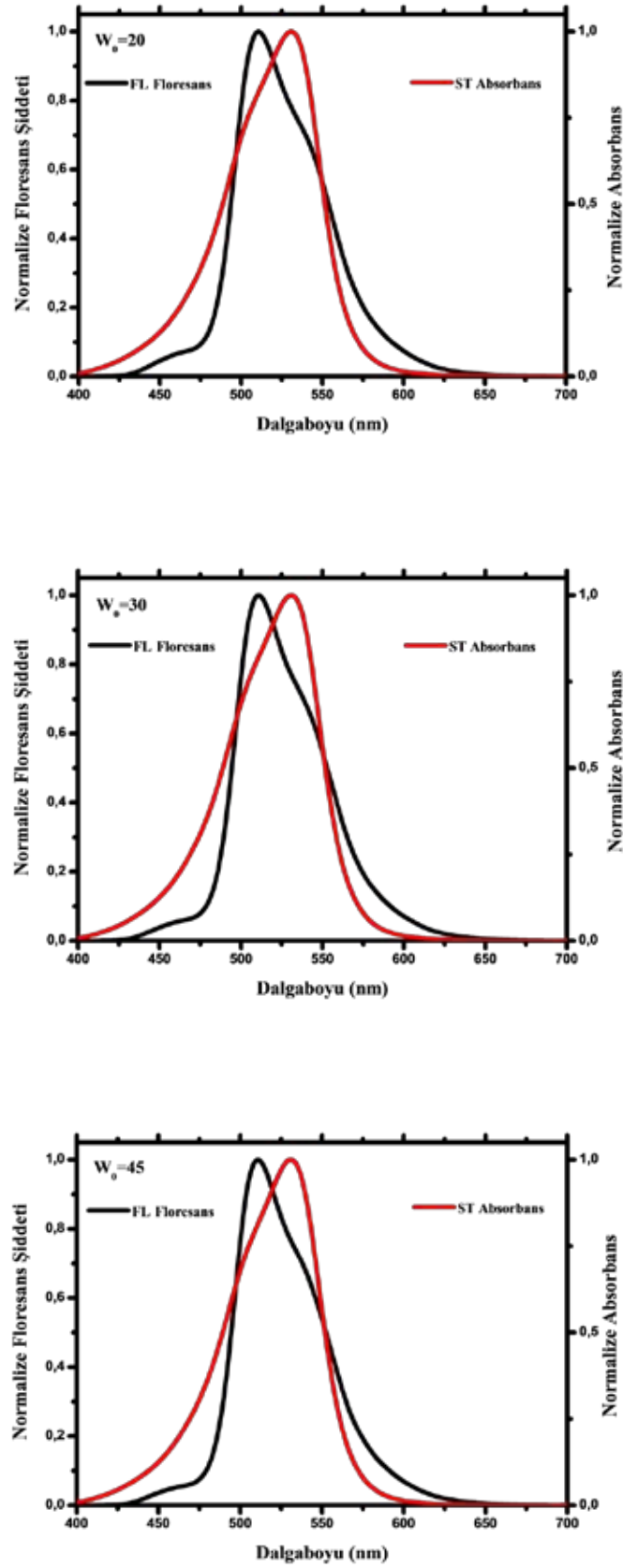
### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, donör molekülü olarak Floresin (FL) ve akseptör molekülü olarak Safranin-T (ST) kullanılmıştır. Donör (FL) ve akseptör (ST) için

uygun konsantrasyonlar belirlendikten sonra enerji transferinin meydana gelebilmesi için var olması gereken spektral örtüşme alanları FL-ST çifti için tüm çalışılan ortamlarda belirlenmiştir (Şekil 3).



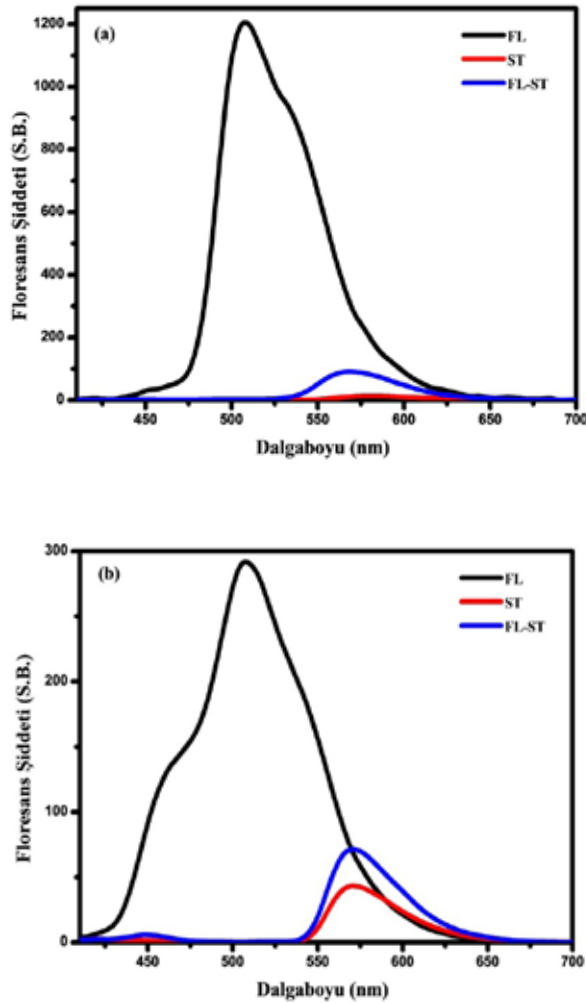




Şekil 3. FL-ST çifti için saf su ve farklı  $W_0$  değerine sahip ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlardaki spektral örtüşme alanları

İki molekülün emisyon ve absorpsiyon spektrumlarının örtüştüğü belirlendikten sonra bu moleküller arasında enerji transferinin varlığını kanıtlamak için donörün uyarma dalga boyunda ( $\lambda_{exc} = 400$  nm) FL ve ST moleküllerinin ayrı ayrı ve FL-ST çiftinin birlikte floresans ölçümleri alınmıştır. Şekil 4a'da görüldüğü gibi donörün uyarma dalga boyunda FL-ST çifti için alınan spektrumda 449 ve 566 nm dalgaboylarında iki

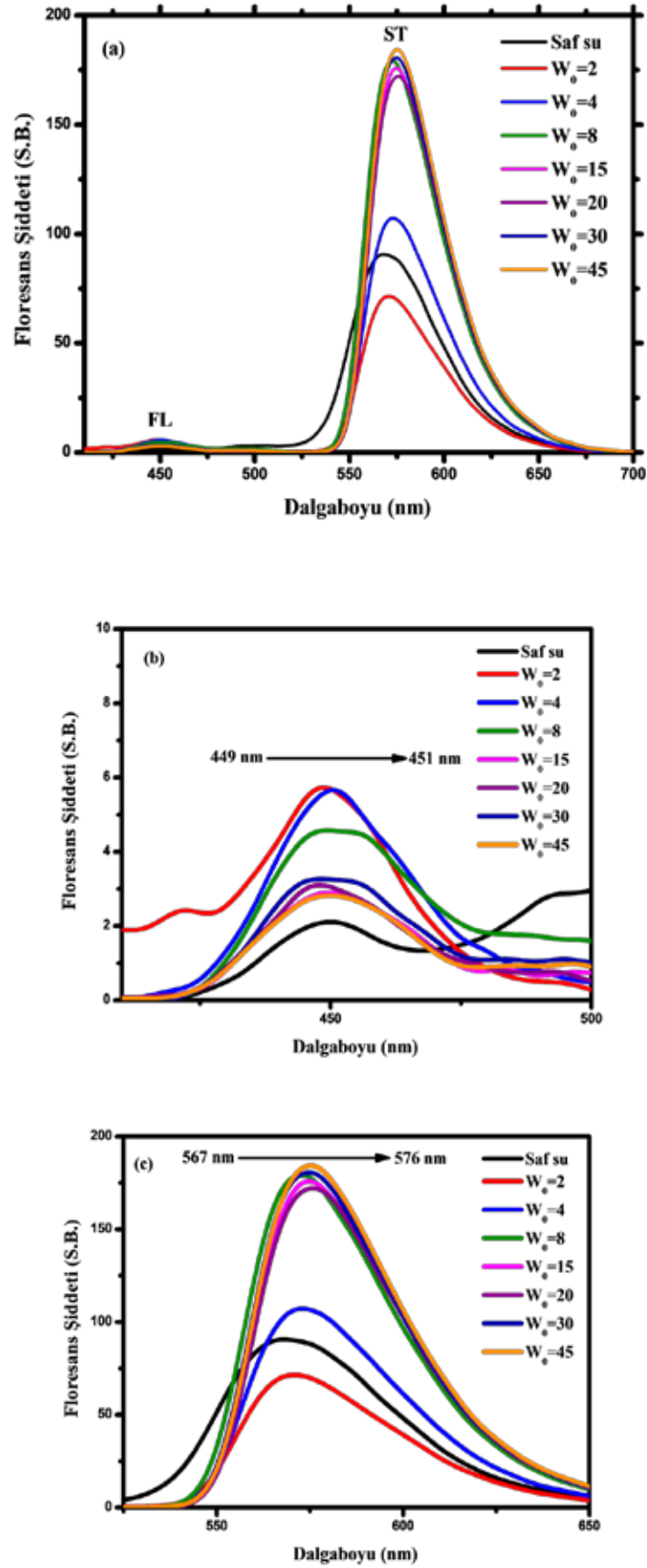
pikin varlığı belirlenmiştir. 449 nm'deki floresans pik şiddetinin saf FL'nin pik şiddetine kıyasla daha düşük, 566 nm'deki floresans pik şiddetinin ise saf ST'nin pik şiddetine kıyasla daha büyük olduğu gözlenmiştir. Aynı sonuçlar ters misel sistemlerde alınan ölçümlerde de gözlenmiştir (Şekil 4b). Bu durum iki molekül arasında bir enerji transferinin varlığını kanıtlamaktadır (Bozkurt et al. 2015; Lee et al. 2015).



Şekil 4. FL, ST ve FL-ST çifti için (a) saf su ve (b) ters misel ortamlardaki floresans spektrumları ( $\lambda_{exc} = 400$  nm)

Bu sonuçlar ışığında enerji transferinin varlığı kanıtlandıktan sonra iki molekül arasındaki enerji transferine ters misel ve mikro-emülsiyon ortamların etkisi incelenmiştir. Farklı  $W_0$  (2-45) değerine sahip ters miseller içerisinde FL-ST çifti için alınan floresans spektrumları Şekil 5a'da verilmiştir. Şekil 5b ve 5c'de görüldüğü gibi su havuzu boyutları  $W_0=2$ 'den  $W_0=45$ 'e

değiştirildikçe, hem donörün hem de akseptörün floresans maksimumlarında kırmızıya kayma ve akseptörün pik şiddetinde bir artış meydana geldiği belirlenmiştir. Floresans spektrumlarında gözlemlenen bu kaymalar, ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlarındaki boyaların etrafındaki mikro çevrenin saf sudaki koşullarından farklı olduğunu göstermektedir (De and Girigoswami 2004).



Şekil 5. (a) FL-ST çifti (b) FL ve (c) ST için saf su, farklı ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlardaki floresans spektrumları

Farklı ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlarda FL ve ST arasındaki enerji transferi spektral olarak belirlendikten sonra, FRET için önemli olan parametreler (2), (3), (4) ve (5) eşitlikleri yardımıyla

hesaplanmıştır. Çizelge 1'de FL-ST çifti için farklı ortamlarda hesaplanan çeşitli FRET parametreleri verilmiştir.

**Çizelge 1.** FL-ST çifti için saf su ve farklı  $W_0$  değerine sahip ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlardaki FRET parametreleri

Ortam	$\Phi_D$	$J \times 10^{16}$ ( $M^{-1}cm^{-1}nm^4$ )	$R_0$ (nm)	$r$ (nm)	$k_{ET} \times 10^{-8}$ ( $s^{-1}$ )	$E^*$	$E^{**}$
Saf su	0.65	3.48	8.65	3.27	6.16	1.00	0.38
$W_0=2$	0.78	3.04	8.72	4.68	0.94	0.98	0.02
$W_0=4$	0.74	3.49	8.60	4.08	2.08	0.99	0.05
$W_0=8$	0.87	3.46	8.82	3.86	3.52	0.99	0.06
$W_0=15$	0.85	3.56	8.83	3.56	5.69	1.00	0.12
$W_0=20$	0.89	3.59	8.92	3.59	5.77	1.00	0.17
$W_0=30$	0.89	3.60	8.93	3.60	5.69	1.00	0.16
$W_0=45$	0.84	3.63	8.86	3.45	7.37	1.00	0.21

\*Durgun-hal ölçümlerinden;  $E=1-F_{DA}/F_D$

\*\*Zamana-bağılı ölçümlerden;  $E=1-\tau_{DA}/\tau_D$  eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

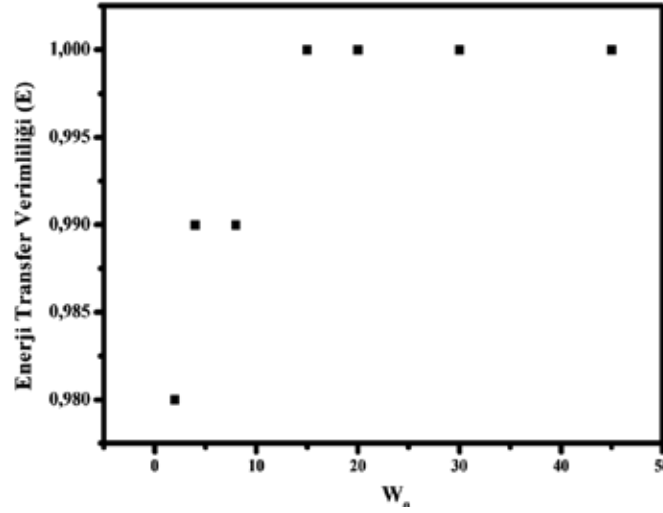
Çizelge 1'de görüldüğü gibi saf su ortamında spektral örtüşme integrali  $J(\lambda)= 3,48 \times 10^{16} M^{-1}cm^{-1}nm^4$ , Förster mesafesi  $R_0=8,65$  nm ve donör-akseptör arasındaki mesafe  $r=3,27$  nm bulunmuştur. Ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlarda  $W_0$  değeri arttıkça, bu değerlerin saf sudaki değerlere kıyasla daha büyük olduğu görülmüştür. Ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlarda  $R_0$  değerlerinin saf sudakine kıyasla büyük olması, çalışılan sistemlerdeki floresans enerji transferinin uzun mesafeli dipol-dipol etkileşimlerinden kaynaklandığını göstermektedir. Bununla birlikte saf suda donör-akseptör arasındaki mesafe ( $r$ ) ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlardaki değerlerden daha küçük olmasına rağmen enerji transfer etkinliğinin ( $E$ ) bu ortamlarda saf suya yakın hatta aynı çıkması spektral örtüşme alanlarının büyüklüğünden kaynaklanmaktadır

(Aydın et al. 2009). Ayrıca  $E$  değerlerinin FL ve ST çifti için, misellerde ve lipozomlarda yapılan daha önceki çalışmalara kıyasla önemli ölçüde yüksek olduğu gözlenmiştir (Bozkurt et al. 2013; Chatterjee et al. 2005). Negatif yüklü surfaktant (AOT) ile pozitif yüklü akseptör molekülü (ST) arasındaki elektrostatik etkileşimlerden dolayı ters miseller ve mikro-emülsiyonlarda ST molekülünün çözünürlüğü artmaktadır. Bu yüzden ST molekülü polar çözücü/surfaktant ara yüzeylerine yakın bölgelerde lokalize olmaktadır.  $W_0$  değeri değiştirilerek probun lokalizasyonu değiştirilebilmekte ve böylece enerji transfer etkinliği kontrol edilebilmektedir (Şekil 6). Ayrıca donör-akseptör arasındaki mesafe ( $r$ ) arttıkça enerji transfer hızı azalmaktadır. Saf sudaki enerji transfer hızı ( $k_{ET}$ ) oldukça yüksek olup  $W_0$  değeri arttıkça ters misel içerisindeki su bileşimi arttığından



$k_{ET}$  değeri saf sudaki değere yaklaşmaktadır. Bununla birlikte değişen su bileşimine bağlı olarak donör ve akseptörün floresans spektrumlarında gözlenen kaymaların ortam polaritesinin farklılığından

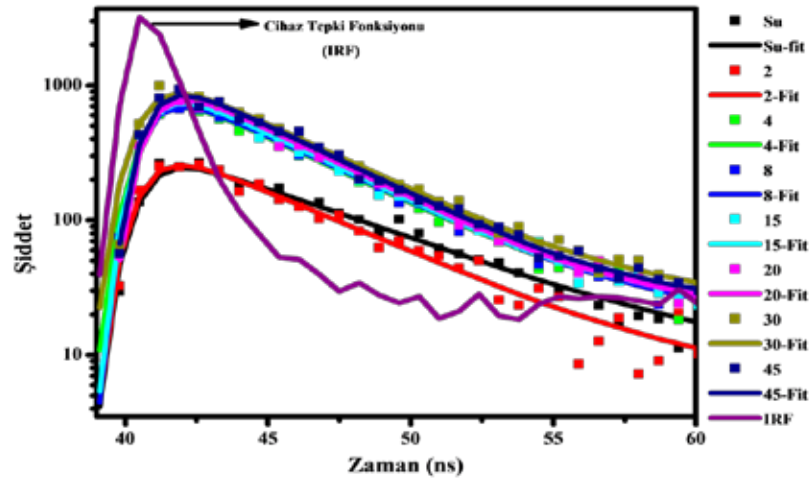
kaynaklandığı belirlenmiş olup, bu farklılıklardan dolayı su ve diğer ortamlarda enerji transfer hızlarında da farklılıklar olduğu gözlenmiştir (Seth et al. 2005).



Şekil 6. Enerji transfer verimliliğinin (E),  $W_0$  değerine bağlı olarak değişimi

FL-ST çifti için, enerji transfer hız sabitlerini ve enerji transfer etkinliğini belirlemek amacıyla durgun-hal ölçümlerinin yanı sıra hem saf su hem de ters misel yapılar içerisinde zamana-bağlı floresans ölçümleri de

yapılmıştır. Donör molekülünün (FL) saf su ve farklı  $W_0$  değerine sahip ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlardaki floresans durulma eğrileri Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. FL için saf su ve farklı  $W_0$  değerine sahip ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlardaki floresans durulma eğrileri

Ortama akseptör molekülü (ST) eklendiğinde FL'in yaşam ömrü değerlerinin azaldığı Çizelge 2'de açıkça görülmektedir. Ayrıca, zamana-bağlı ölçüm verilerinden hesaplanan enerji transfer etkinliği değerlerinin, durgun-hal hesaplamalarında görülen trende sahip olduğu

belirlenmiştir (Çizelge 1). Ancak FL'nin yaşam ömrü değerlerinin single-eksponansiyel olmasından dolayı bu parametrenin durgun-hal verilerinden hesaplanmasının daha iyi olacağı bilinmektedir (Seth et al. 2005).

**Çizelge 2.** Saf su ve farklı  $W_0$  değerine sahip ters misel ve mikro-emülsiyon ortamlarda FL için ST'nin varlığında ( $\tau_{DA}$ ) ve yokluğunda ( $\tau_D$ ) floresans yaşam ömrü ve anizotropi ( $r$ ) değerleri

Ortam	$\tau_D$	$\tau_{DA}$	$r$
$W_0=2$	4.438	4.349	1.00
$W_0=4$	4.229	4.013	1.00
$W_0=8$	4.053	3.820	0.25
$W_0=15$	4.094	3.610	0.11
$W_0=20$	4.051	3.369	0.10
$W_0=30$	4.096	3.438	0.10
$W_0=45$	3.962	3.113	0.09
Saf su	5.596	3.469	-0.16

Donörün ( $20 \mu\text{M}$  FL) saf su ve ters misel sistemler içerisindeki durgun-hal anizotropi değerleri  $W_0$  değerlerinin fonksiyonu olarak Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi  $W_0$  değeri arttıkça anizotropi azalmış fakat en büyük  $W_0$  değerinde bile saf suda gözlenen değerden (-0.16) çok yüksek bir değer gözlenmiştir. Bu durum FL bileşiğinin saf sudaki durumuna kıyasla ters

misellerdeki su havuzlarında daha sınırlı olarak hareket ettiğini göstermektedir. Bu nedenle, enerji transfer olayı misel/su arayüzündeki FL molekülünden, su havuzunda çözülmüş akseptör molekülüne (ST) gerçekleşmektedir (Seth et al. 2005). Ayrıca  $r$  değerinin artması, ters misel havuzlarında bağlı suyun içerisindeki mikroçevrenin saf sudan farklı olduğunu göstermektedir (Bose et al. 2009).

## SONUÇ

Bu çalışmada, Floresin ve Safranin-T molekülleri arasındaki enerji transferine organize surfaktant sistemlerin etkisi UV-Gör. absorpsiyon, durgun-hal ve zamana-bağlı floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. FL-ST çifti için su, ters misel ve mikro-emülsiyon çözeltiler içerisindeki enerji transfer parametreleri hesaplanmıştır. Ters misel ve mikro-emülsiyon ortamların boyutları değiştirilerek donör-akseptör arası mesafe ( $r$ )

ve enerji transfer verimliliği ( $E$ ) gibi önemli parametrelerin kontrol edilebileceği gözlenmiştir. Ayrıca yüksek değerlerde enerji transfer verimliliğinin elde edilmesi literatürde oldukça az rastlanan sonuçlar arasında yer almaktadır. Bu sonuçlar enerji transferinin sıklıkla kullanıldığı ışık saçan diyotlar (LED), florometrik iyon sensörleri ve biyosensörler gibi birçok araştırma alanına önemli katkılar sağlayacaktır (Bozkurt et al. 2015; Min et al. 2014; Shi et al. 2015).

## KAYNAKLAR

- Aydın BM, Acar M, Arık M and Onganer Y. 2009. The fluorescence resonance energy transfer between dye compounds in micellar media. *Dyes and Pigments*, 81: 156-160.
- Bose D, Sarkar D, Girigoswami A, Mahata A, Ghosh D and Chattopadhyay N. 2009. Photophysics and rotational relaxation dynamics of cationic phenazinium dyes in anionic reverse micelles: Effect of methyl substitution. *The Journal of Chemical Physics*, 131: 114707.
- Bozkurt E, Acar M, Meral K, Arık M and Onganer Y. 2012. Photoinduced interactions between coumarin 151 and colloidal CdS nanoparticles in aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 236: 41-47.

- Bozkurt E, Arık M and Onganer Y. 2015. A novel system for  $\text{Fe}^{3+}$  ion detection based on fluorescence resonance energy transfer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221: 136-147.
- Bozkurt E, Bayraktutan T, Acar M and Toprak M. 2013. Spectroscopic studies on the interaction of fluorescein and safranin T in PC liposomes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 101: 31-35.
- Brouwer AM. 2011. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83: 2213-2228.
- Chatterjee S, Nandi S and Bhattacharya S. C. 2005. Fluorescence resonance energy transfer from Fluorescein to Safranin T in solutions and in micellar medium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173: 221-227.

- Chen Y, Chen L, Ou Y, Wang Z, Fu F and Guo L. 2016. DNAzyme-based biosensor for Cu<sup>2+</sup> ion by combining hybridization chain reaction with fluorescence resonance energy transfer technique. *Talanta*, 155: 245-249.
- Chowdhary J and Ladanyi BM. 2009. Molecular Dynamics Simulation of Aerosol-OT Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113: 15029-15039.
- Clegg RM. 1992. Fluorescence resonance energy transfer and nucleic acids *Methods in Enzymology Academic Press*, 353-388
- De S and Girigoswami A. 2004. Fluorescence resonance energy transfer—a spectroscopic probe for organized surfactant media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271: 485-495.
- Dey D, Saha J, Roy AD, Bhattacharjee D and Hussain SA. 2014. Development of an ion-sensor using fluorescence resonance energy transfer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 195: 382-388.
- Eastoe J, Hollamby MJ and Hudson L. 2006. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128–130: 5-15.
- Eskici G. and Axelsen PH. 2016. The Size of a Reverse Micelle. *Biophysical Journal*, 110: 571a.
- Ghosh D, Batuta S, Begum NA. And Mandal D. 2017. Proton transfer dynamics in a polar nanodroplet: ESIPT of 4'-n,n-dimethylamino-3-hydroxyflavone in AOT/alkane/water reverse micelles. *Journal of Luminescence*, 184: 64-73.
- Hazra P and Sarkar N. 2001. Intramolecular charge transfer processes and solvation dynamics of coumarin 490 in reverse micelles. *Chemical Physics Letters*, 342: 303-311.
- Hillisch A, Lorenz M and Diekmann S. 2001. Recent advances in FRET: distance determination in protein–DNA complexes. *Current Opinion in Structural Biology*, 11: 201-207.
- Kumar Das A, Mondal T, Kumar Sasmal D and Bhattacharyya K. 2011. Femtosecond study of ultrafast fluorescence resonance energy transfer in a cationic vesicle. *The Journal of Chemical Physics*, 135: 074507.
- Lakowicz JR. 2013. *Principles of fluorescence spectroscopy: Springer Science & Business Media*.
- Lee HL, Dhenadhyalan N and Lin KC. 2015. Metal ion induced fluorescence resonance energy transfer between crown ether functionalized quantum dots and rhodamine B: selectivity of K<sup>+</sup> ion. *RSC Advances*, 5: 4926-4933.
- Mathew DS and Juang RS. 2007. Role of alcohols in the formation of inverse microemulsions and back extraction of proteins/enzymes in a reverse micellar system. *Separation and Purification Technology*, 53: 199-215.
- Min, X., Huang, Z., Fang, M., Liu, Y.-G., Tang, C., & Wu, X. 2014. Energy Transfer from Sm<sup>3+</sup> to Eu<sup>3+</sup> in Red-Emitting Phosphor LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> for Solar Cells and Near-Ultraviolet White Light-Emitting Diodes. *Inorganic Chemistry*, 53: 6060-6065.
- Müller-Goymann C. 2004. Physicochemical characterization of colloidal drug delivery systems such as reverse micelles, vesicles, liquid crystals and nanoparticles for topical administration. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 58: 343-356.
- Ohta Y, Kamagata T, Mukai A, Takada S, Nagai T and Horikawa K. 2016. Nontrivial Effect of the Color-Exchange of a Donor/Acceptor Pair in the Engineering of Förster Resonance Energy Transfer (FRET)-Based Indicators. *ACS Chemical Biology*, 11: 1816-1822.
- Pileni MP. 1993. Reverse micelles as microreactors. *The Journal of Physical Chemistry*, 97: 6961-6973.
- Rabouw, F. T., Den Hartog, S.,A., Senden, T., and Meijerink, A. 2014. Photonic effects on the forster resonance energy transfer efficiency. *Nature Communications*, 5: 3610-3616.
- Quinlan FT, Kuther J, Tremel W., Knoll W, Risbud S and Stroeve P. 2000. Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles. *Langmuir*, 16: 4049-4051.
- Seth D, Chakrabarty D, Chakraborty A and Sarkar N. 2005. Study of energy transfer from 7-amino coumarin donors to rhodamine 6G acceptor in non-aqueous reverse micelles. *Chemical Physics Letters*, 401: 546-552.
- Shi, J., Chan, C., Pang, Y., Ye, W., Tian, F., Lyu, J., Zhang, Y., Yang, M. 2015. A fluorescence resonance energy transfer (FRET) biosensor based on graphene quantum dots (GQDs) and gold nanoparticles (AuNPs) for the detection of mecA gene sequence of *Staphylococcus aureus*. *Biosensors and Bioelectronics*, 67: 595-600.
- Sundström V, Pullerits T and Van Grondelle R. 1999. Photosynthetic Light-Harvesting: Reconciling Dynamics and Structure of Purple Bacterial LH2 Reveals Function of Photosynthetic Unit. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103: 2327-2346.
- Tan A, Bozkurt E, Kishali N and Kara Y. 2014. A New and Convenient Synthesis of Amino-phthalimide (1H-Isoindole-1, 3 (2H)-dione) Derivatives and Their Photoluminescent Properties. *Helvetica Chimica Acta*, 97: 1107-1114.
- Wang J, Wei J, Su S and Qiu J. 2015. Novel fluorescence resonance energy transfer optical sensors for vitamin B12 detection using thermally reduced carbon dots. *New Journal of Chemistry*, 39: 501-507.
- Wang Y, Lee CH, Tang YL and Kan CW. 2016. Dyeing cotton in alkane solvent using polyethylene glycol-based reverse micelle as reactive dye carrier. *Cellulose*, 23: 965-980.



## 4-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil)tiyazol'un Sentezi, Karakterizasyonu, Kristalografik Yapısı ve Hirshfeld Yüzeyinin İncelenmesi

Fatih ŞEN<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, 4-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil)tiyazol [ $C_{20}H_{20}N_4S$ ] molekülü sentezlendi ve IR,  $^1H$  NMR  $^{13}C$  NMR spektroskopileri ile karakterize edildi. Kristalografik ve moleküler yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği ile belirlenmiştir. Bileşik ortorombik P 212121 uzay grubu ile kristalleşmiştir ve birim hücre parametreleri  $a=6.208(5)$  Å,  $b=15.938(5)$  Å,  $c=19.573(5)$  Å ve  $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$ 'dir. Bileşiğin moleküller yapısındaki önemli etkileşimleri belirleyebilmek için PLATON ve Crystal Explorer programları kullanılmış ve kristal örgüsündeki moleküllerin paketlenmesinin doğası anlaşılmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Hirshfeld yüzeyi, siklobütan, x-ışını kırınımı

## Synthesis, characterization, crystallographic structure and investigation of Hirshfeld surface of 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-(2-(pyridin-4-ylmethylene)hydrazinyl)thiazole

**ABSTRACT :** In this study, the title compound 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-(2-(pyridin-4-ylmethylene)hydrazinyl)thiazole [ $C_{20}H_{20}N_4S$ ] was synthesized, characterized with IR,  $^1H$  NMR  $^{13}C$  NMR. Crystallographic and molecular structure determined by single-crystal X-ray diffraction techniques. The compound was crystallized in the orthorhombic space group P 212121 with  $a = 6.208(5)$  Å,  $b = 15.938(5)$  Å,  $c = 19.573(5)$  Å, and  $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$ . PLATON and Crystal Explorer programs were used to determine the remarkable interactions between the molecules and the nature of packing the molecules in the crystal has been tried to be understood.

**Keywords:** Cyclobutane, Hirshfeld surface, x-ray diffraction

<sup>1</sup> Fatih ŞEN (0000-0003-1593-8483), Bozok University, Sorgun Vocational School, Optician, Yozgat, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fatih ŞEN, fatihsen55@gmail.com

## GİRİŞ

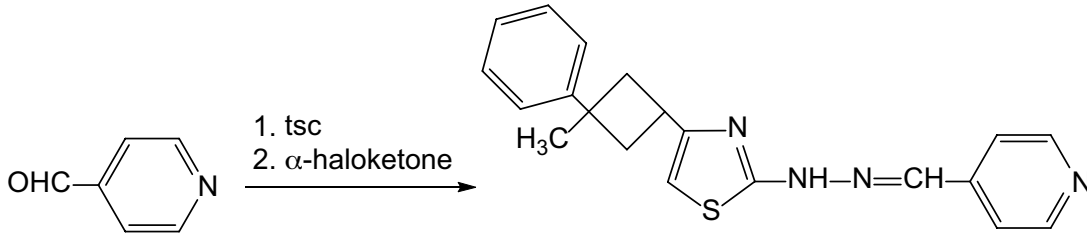
Bileşikler, yapılarında bulundukları molekül gruplarının biyolojik ve farmakolojik etkileriyle tıp ve eczacılık gibi birçok alanda kullanılabilir. Bu önemi dikkate alındığında, özellikle ilaç sanayisinde kullanılması öngörülen bileşiklerin sentezlenmesi büyük önem taşımaktadır. Siklobütan türevlerinin anti-inflamatuar (iltihap önleyici) ve anti-depresan (depresyon önleyici) (Dehmlow and Schmidt, 1990), tiyazol türevlerinin anti-fungal (mantar karşıtı) (Chimenti et al., 2007; Narayana et al., 2004), anti-kanser (Lesyk et al., 2007; Lesyk et al., 2006), anti-inflamatuar (Hassan, 2012), anti-bakteriyel (Ghasemi et al., 2015), anti-konvulsan (Bachir et al., 1990), anti-tüberküloz (Lu et al., 2012), anti-mikrobiyal (Karegoudar et al., 2008; Meral ve Leyla, 2017; Liaras et al., 2011), analjezik (ağrı kesici) (Saravanan et al., 2011; Thore et al., 2013), anti-oksidan (Jaishree et al., 2012), Schiff bazı türevlerinin antitumor ve anti-kanser (Zhou et al., 2007; Utreja et al., 2015), anti-fungal ve anti-bakteriyel (Prasad et al., 2013; Joseyphus and Nair, 2008), anti-mikrobiyal (Silva et al., 2011), anti-oksidan (Şen ve ark., 2017) ve piridinli bileşiklerin anti-kanser (Mohamed et al., 2012; Abbas et al., 2015), anti-viral (Gueiffier et al., 1998), anti-konvulsan (Pradhan and Goyal, 2016; Salam et al., 2013), anti-mikrobiyal (Abbas et al., 2015; Bhardwaj et al., 2012) ve anti-fungal (Rajput et al., 2011) aktivitelerle sahip olduğu bilinmektedir. Bu biyolojik ve farmakolojik etkileri sebebiyle yapısında siklobütan, tiyazol, Schiff bazı

ve piridin bulunduran bileşiklerin özellikle ilaç sanayisinde kullanılması öngörülmektedir. Bu amaçla, literatürde bulunmayan 4-(3-metil-3-fenilsiklobütül)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil)tiyazol bileşiği sentezlenmiştir. Bileşiğin moleküler ve kristalografik yapısı tek-kristal X – ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Kristali oluşturan molekülleri bir arada tutan hidrojen bağ etkileşimleri incelenmiş Hirshfeld yüzey analizi yöntemiyle moleküler paketlenme anlaşılmasına çalışılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Kristalin Sentezi

Bileşik uygun başlangıç materyalleri ve miktarları kullanılarak literatürde (Şen ve ark., 2015) verilen yöntem ile sentezlenip asetondan kristallendirildi. Verim : %76. Erime noktası: 478 K (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3138 (-NH-), 3062 (Aromatik), 2975-2855 (alifatik), 1577 (C=N), 701 (C-S-C). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 1.55 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>, siklobütan), 2.52-2.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-siklobütan), 3.78 (quint,  $j = 8.8$  Hz, 1H, >CH- siklobütan), 6.28 (s, 1H, tiyazol), 7.17-7.19 (m, 3H, aromatik), 7.31-7.36 (m, 2H, aromatik), 7.50 (dd,  $j_1 = 1.2$  Hz,  $j_2 = 4.0$  Hz, 2H, aromatik piridin), 7.73 (s, 1H, -N=CH-, azometin), 8.65 (dd,  $j_1 = 1.2$  Hz,  $j_2 = 4.0$  Hz, 2H, aromatik piridin). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 168.26, 155.83, 152.15, 150.25, 141.53, 138.10, 128.28, 125.43, 124.70, 120.49, 102.86, 40.23, 38.89, 30.69, 30.23.



Şema 1. [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S] Kristalinin Sentez Şeması

### X – Işını Kırınımı

Boyutları 0.25 X 0.27 X 0.31 mm olan bileşiğin kırmızı renkli tek kristalinin X – ışını datası Bruker APEX-II CCD difraktometresi ile 0.71073 Å dalga boylu MoK $\alpha$  ışınları kullanılarak oda sıcaklığında (296 °K) toplanmıştır. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA ve X-RED (Stoe and Cie, 2002) programları kullanılmıştır. Toplam 29799 yansımanın 4646'sı bağımsız yansımadır. Bu bağımsız yansımalarla soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra I>2 $\sigma$ (I) koşulunu sağlayan 3693 yansıma gözlenen yansıma olarak belirlenmiştir. Gözlenen yansımalar kullanılarak

WinGX (Farrugia, 1999) programı içerisinde bulunan SHELXS 97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümleme yazılımı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddetli pikler isimlendirilerek hidrojen haricindeki tüm atomların konumları belirlendikten sonra en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (Sheldrick, 1997). Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık titreşim parametreleri izotropik alınmıştır. Hidrojen atomları bulunmadan önce sıcaklık parametrelerini optimize etmek için hidrojen dışındaki atomlara anizotropik arıtım uygulanmıştır. Sonrasında hidrojen atomları

geometrik olarak yerleştirilirken aromatik C-H bağ uzunlukları 0.93 Å, metilen C-H<sub>2</sub> bağ uzunlukları 0.97 Å, metil C-H<sub>3</sub> bağ uzunlukları 0.96 Å ve N-H bağ uzunlukları 0.86 Å olarak sabitlenmiştir. Hidrojen atomları eklendikten sonra izotropik arıtım işlemine tabi

tutulmuştur. Yapı ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Arıtımda SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) yazılımı kullanılmıştır. Kristaline ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S] Kristaline ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Kristal Parametreleri</b>	
Kimyasal Formül	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	348.460
Sıcaklık (K)	296
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P 21 21 21
<b>Birim Hücre Parametreleri</b>	
a b c (Å)	6.208(5), 15.938(5), 19.573(5)
$\alpha = \gamma = \beta$ (°)	90.00
Kristal Boyutları (mm)	0.25 × 0.27 × 0.31
Hacim, V (Å <sup>3</sup> )	1936.6 (17)
Z	4
Soğurma Katsayısı, $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.18
F <sub>000</sub>	736
Hesaplanan Yoğunluk (Mg/m <sup>3</sup> )	1.195
<b>Veri Toplama</b>	
Veri Toplanan Cihaz	Bruker APEX-II CCD
Veri Toplama $\theta$ Aralığı (°)	3.3 ≤ $\theta$ ≤ 28.3
İndeks Aralığı	
$h_{\min}, h_{\max}$	-8, 8
$k_{\min}, k_{\max}$	-21, 18
$l_{\min}, l_{\max}$	-26, 26
Kırınım Toplama Yöntemi	$\sqrt{f}$ and $\sqrt{w}$ scans
<b>Ölçülen Yansıma</b>	29799
Bağımsız Yansıma	4646
Gözlenen Yansıma [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3693
Soğurma Düzeltmesi	multi-scan
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.6456, 0.7404
R <sub>int</sub>	0.046
<b>Verilerin Arıtılması</b>	
Yansıma Sayısı	3693
Parametre Sayısı	228
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.063
$wR(F^2)$	0.125
$Goof = S$	1.13
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0.22, 0.21

Kristalin tam çözümü gerçekleştirildikten sonra, Cambridge Kristalografik Data Merkezi'nin (Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)) veri tabanı kullanılarak kristallerin ilk defa laboratuvarlarımızda sentezlendiği doğrulanmıştır. Moleküler çizimler için ORTEP-3 (Farrugia, 2012) programı, molekül-içi ve moleküller arası etkileşmelerin tespiti için ise PLATON (Spek, 2009) ve PARST (Nardelli, 1995) programları kullanılmıştır.

### Yüzey Analizi

Bileşiğin kristal örgüsündeki moleküllerin paketlenmesinin doğasını anlamak ve moleküller arasındaki önemli etkileşimleri belirleyebilmek için Crystal Explorer 3.1 (Turner et al., 2017) programı kullanılarak Hirshfeld yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Programa giriş dosyası olarak X – ışını yapı çözümü sonucunda elde edilen kristale ait \*.cif dosyası kullanılmıştır. Bileşik için normalize temas mesafeli ( $d_{norm}$ ) Hirshfeld yüzeyi, Hirshfeld parmak izi haritası ve Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler ortaya çıkarılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Kristalografik ve Moleküler Yapı

Kristal monoklinik yapıda olup uzay grubu P 212121'dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) dördüttür. Kristaldeki tüm atomlara ait kesirsel koordinatlar Çizelge 2.'de verilmiştir.

Kristalde fenil, siklobütan, tiyazol ve piridin halkalarının yanısıra Schiff baz'ı fonksiyonel grubu vardır. Fenil halkası C8 atomuyla siklobütan halkasına, siklobütan halkası C12 atomuyla tiyazol halkasına ve tiyazol halkası da Schiff bazı vasıtasıyla piridin'e bağlanmıştır. Fenil ve tiyazol halkaları siklobütan halkasına göre *cis* konumundadır. Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 1.'de, yapısal parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) Çizelge 3.'de verilmiştir.

Fenil A (C1-C6), siklobütan B (C8-C11), tiyazol C (C12-C14/S1, N1) ve pyridine D (C16-C20/N4) olmak üzere, bu halkaların oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açılar sırasıyla 83.64° (A/B), 76.02° (B/C), 14.87° (C/D), 89.94° (A/C), 75.57° (A/D), 71.59° (B/D)'dir.

Siklobütan halkası kelebek konformasyonuna sahiptir. Bu konformasyonda karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları ortalama 1.555 Å ve her üç karbon atomu tarafından oluşturulan bağ açıları ise 88°'dir (Solomons and Fryhle, 2000). [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S] kristali için sırasıyla bu değerler ortalama 1.541 Å ve 88.56° olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda siklobütan halkası için düzlemsellikten sapma miktarı 0.1223 Å olarak bulunmuştur. Tiyazol halkası 2 konumundan C14 atomu vasıtasıyla Schiff bazına, 4 konumunda C12 atomuyla siklobütan halkasına bağlanmıştır. S1—C13 ve S1—C14 bağ uzunlukları 1.730(3) Å ve 1.723(3) Å'dur. Yine C13—S1—C14 ve C12—N1—C14 bağ açıları da sırasıyla 87.77(15)° ve 109.9(2)°'dur. Tiyazol halkası için düzlemsellikten sapma miktarı 0.0057 Å olarak bulunmuştur. Schiff bazı ve Piridin için C-N bağ uzunlukları sırasıyla literatürde 1.283 (7) Å (Şen ve ark., 2017) ve 1.319 (3) Å (Inkaya ve ark., 2013) olarak verilmiştir, [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S] kristali için bu bağ uzunlukları (N3=C15) 1.277(4) Å ve (N3=C18) 1.333 (4) Å olarak elde edilmiştir.

Kristal yapıda dikkate değer bir molekül-içi ve beş moleküller arası hidrojen bağları tespit edilmiştir (Çizelge 4). Molekülün siklobütan halkasının C10 atomu ile tiyazolun N1 atomu arasında H10A vasıtasıyla molekül-içi bir etkileşme oluşmuştur. Moleküler paketlenmede ise'de bulunan molekülün C11 atomu ( $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ )'de bulunan molekülün tiyazol S1 atomuna hidrojen-bağ vericisi olarak davranmıştır.'de bulunan molekülün N2 atomu ( $2-x, 1/2+y, 1/2-z$ )'de bulunan molekülün piridin N4 atomuna hidrojen-bağ vericisi olarak davranmıştır. Yine benzer şekilde 'de bulunan molekülün C19 atomunun ( $x, y, z$ )'de bulunan molekülün tiyazol N1 atomuna hidrojen-bağ vericisi olarak davranmıştır. Bu N2—H2N...N4 ve C19—H19...N1 etkileşimleri birlikte bir halkası oluşturmuştur (Şekil 2). Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası C—H... $\pi$  etkileşimi de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır. Şekil 3'de piridin halkasının (Cg1) merkezi ile C10 atomuna bağlı H10A atomu arasında ve tiyazol halkasının (Cg2) merkezi ile C13 atomuna bağlı H13 atomu arasında oluşan C—H... $\pi$  tipi etkileşim görülmektedir. Tüm hidrojen bağlarına ait D—H, H...A, D...A uzunlukları ve D—H...A açısı Çizelge 4.'de verilmiştir. Kristalde  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimlerine rastlanmamıştır.

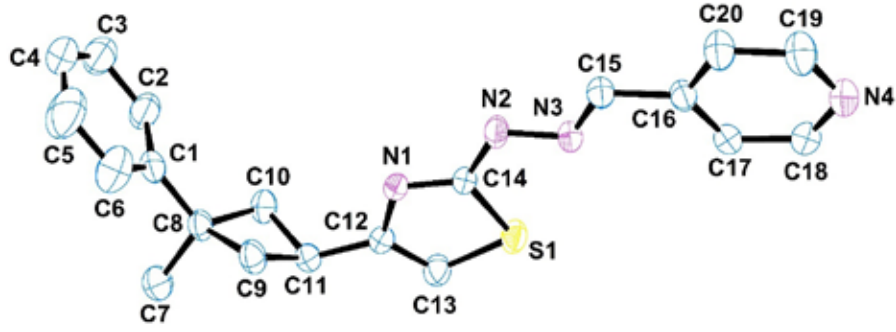


Çizelge 2. [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>iso</sub>\* U<sub>eq</sub><sup>-1</sup> değerleri

Atom	x	y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>eq</sub>
C1	0.9303 (6)	-0.0975 (2)	0.55200 (17)	0.0608 (8)
C2	0.8507 (10)	-0.1380 (2)	0.6070 (2)	0.1132 (18)
H2	0.7203	-0.1208	0.6257	0.136*
C3	0.9616 (14)	-0.2056 (3)	0.6362 (3)	0.155 (3)
H3	0.9043	-0.2334	0.6738	0.186*
C4	1.1517 (13)	-0.2303 (3)	0.6095 (3)	0.131 (2)
H4	1.2295	-0.2731	0.6303	0.158*
C5	1.2293 (10)	-0.1930 (3)	0.5527 (4)	0.127 (2)
H5	1.3547	-0.2129	0.5324	0.153*
C6	1.1216 (7)	-0.1248 (3)	0.5245 (3)	0.0977 (14)
H6	1.1795	-0.0974	0.4868	0.117*
C7	0.6809 (8)	-0.0558 (2)	0.45825 (19)	0.0864 (13)
H7A	0.5787	-0.0972	0.4729	0.130*
H7B	0.7765	-0.0800	0.4251	0.130*
H7C	0.6060	-0.0092	0.4381	0.130*
C8	0.8120 (5)	-0.02501 (17)	0.52019 (15)	0.0528 (7)
C9	0.9431 (6)	0.05409 (18)	0.50076 (17)	0.0612 (9)
H9A	1.0776	0.0596	0.5256	0.073*
H9B	0.9659	0.0604	0.4520	0.073*
C10	0.6783 (5)	0.03187 (17)	0.56796 (17)	0.0584 (8)
H10B	0.5240	0.0233	0.5642	0.070*
H10A	0.7242	0.0300	0.6153	0.070*
C11	0.7597 (6)	0.10910 (18)	0.52916 (16)	0.0585 (8)
H11	0.6588	0.1231	0.4924	0.070*
C12	0.8189 (5)	0.18679 (16)	0.56729 (14)	0.0489 (7)
C13	0.7154 (6)	0.26071 (19)	0.56384 (17)	0.0634 (9)
H13	0.5914	0.2703	0.5383	0.076*
C14	1.0283 (5)	0.25967 (16)	0.63526 (14)	0.0463 (7)
C15	1.4073 (5)	0.37528 (18)	0.72611 (15)	0.0516 (7)
H15	1.4986	0.3319	0.7392	0.062*
C16	1.4602 (5)	0.46239 (18)	0.74414 (14)	0.0506 (7)
C17	1.3193 (6)	0.52834 (18)	0.73289 (14)	0.0573 (8)
H17	1.1859	0.5189	0.7127	0.069*
C18	1.3797 (6)	0.6086 (2)	0.75208 (17)	0.0667 (9)
H18	1.2825	0.6521	0.7450	0.080*
C19	1.7019 (6)	0.5628 (2)	0.7912 (2)	0.0749 (10)
H19	1.8345	0.5740	0.8113	0.090*
C20	1.6547 (6)	0.4804 (2)	0.77457 (18)	0.0650 (9)
H20	1.7529	0.4378	0.7838	0.078*
N1	0.9970 (4)	0.18558 (13)	0.60912 (12)	0.0501 (6)
N2	1.1973 (5)	0.27758 (14)	0.67656 (13)	0.0600 (7)
H2N	1.2781	0.2383	0.6924	0.072*
N3	1.2361 (4)	0.35917 (14)	0.69242 (12)	0.0515 (6)
N4	1.5696 (5)	0.62674 (17)	0.78015 (16)	0.0706 (8)
S1	0.84354 (14)	0.33564 (5)	0.61316 (5)	0.0614 (2)

Çizelge 3. [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S] kristaline ait yapısal parametreler

Bağ uzunlukları	Å	Bağ açıları	(°)	Torsiyon açıları	(°)
C1—C2	1.348 (5)	C2—C1—C6	118.5 (4)	C6—C1—C2—C3	0.9 (7)
C1—C6	1.374 (5)	C2—C1—C9	121.3 (4)	C9—C1—C2—C3	179.8 (4)
C1—C9	1.504 (5)	C6—C1—C9	120.2 (4)	C1—C2—C3—C4	0.6 (9)
C2—C3	1.400 (6)	C1—C2—C3	120.9 (5)	C2—C3—C4—C5	-3.6 (10)
C3—C4	1.349 (9)	C4—C3—C2	119.8 (5)	C3—C4—C5—C6	5.0 (9)
C4—C5	1.350 (8)	C3—C4—C5	120.2 (5)	C2—C1—C6—C5	0.4 (6)
C5—C6	1.390 (6)	C4—C5—C6	119.9 (6)	C9—C1—C6—C5	-178.5 (4)
C8—C9	1.540 (4)	C1—C6—C5	120.5 (5)	C4—C5—C6—C1	-3.4 (8)
C9—C11	1.544 (4)	C13—C12—C11	120.0 (3)	C2—C1—C9—C8	-97.6 (4)
C9—C10	1.548 (4)	C13—C12—C10	118.1 (3)	C6—C1—C9—C8	81.3 (4)
C12—C13	1.492 (4)	C11—C12—C10	88.0 (2)	C2—C1—C9—C11	32.5 (5)
C13—C14	1.344 (4)	C14—C13—N1	115.2 (3)	C6—C1—C9—C11	-148.6 (3)
C13—N1	1.376 (4)	C14—C13—C12	125.8 (3)	C2—C1—C9—C10	135.1 (4)
C14—S1	1.730 (3)	N1—C13—C12	119.0 (2)	C6—C1—C9—C10	-46.0 (4)
C15—N1	1.302 (3)	C13—C14—S1	110.9 (2)	C1—C9—C10—C12	-137.9 (3)
C15—N2	1.355 (4)	N1—C15—N2	122.8 (3)	C8—C9—C10—C12	94.9 (3)
C15—S1	1.723 (3)	N1—C15—S1	116.1 (2)	C11—C9—C10—C12	-17.9 (2)
C16—N3	1.277 (4)	N2—C15—S1	121.2 (2)	C1—C9—C11—C12	138.5 (3)
C16—C17	1.470 (4)	N3—C16—C17	120.0 (3)	C8—C9—C11—C12	-92.6 (3)
C17—C21	1.377 (5)	C21—C17—C18	117.7 (3)	C10—C9—C11—C12	18.0 (2)
C17—C18	1.385 (4)	C21—C17—C16	119.8 (3)	C9—C11—C12—C13	-139.7 (3)
C18—C19	1.385 (4)	C18—C17—C16	122.6 (3)	C9—C11—C12—C10	-18.1 (2)
C19—N4	1.333 (4)	C19—C18—C17	119.2 (3)	C9—C10—C12—C13	141.4 (3)
C10—C12	1.541 (4)	C1—C9—C8	109.8 (3)	C9—C10—C12—C11	18.1 (2)
C11—C12	1.532 (4)	C1—C9—C11	117.6 (3)	C11—C12—C13—C14	-113.4 (4)
C20—N4	1.327 (5)	C8—C9—C11	112.3 (3)	C10—C12—C13—C14	141.4 (3)
C20—C21	1.384 (4)	C1—C9—C10	118.1 (3)	C11—C12—C13—N1	68.0 (4)
N2—N3	1.358 (3)	C8—C9—C10	110.1 (3)	C10—C12—C13—N1	-37.2 (4)
		C11—C9—C10	87.3 (2)	N1—C13—C14—S1	1.3 (4)
		C12—C10—C9	89.2 (2)	C12—C13—C14—S1	-177.3 (2)
		N4—C19—C18	123.5 (3)	N3—C16—C17—C21	-173.7 (3)
		N4—C20—C21	124.1 (4)	N3—C16—C17—C18	7.5 (4)
		C17—C21—C20	119.0 (3)	C21—C17—C18—C19	0.4 (5)
		C12—C11—C9	89.7 (2)	C16—C17—C18—C19	179.2 (3)
		C15—N1—C13	109.9 (2)	C17—C18—C19—N4	1.2 (5)
		C15—N2—N3	118.4 (2)	C18—C17—C21—C20	-1.2 (5)
		C16—N3—N2	117.3 (3)	C16—C17—C21—C20	180.0 (3)
		C20—N4—C19	116.6 (3)	N4—C20—C21—C17	0.6 (6)
		C15—S1—C14	87.77 (15)	N2—C15—N1—C13	-177.5 (3)
				S1—C15—N1—C13	1.4 (3)
				C14—C13—N1—C15	-1.7 (4)
				C12—C13—N1—C15	177.0 (3)
				N1—C15—N2—N3	169.6 (3)
				S1—C15—N2—N3	-9.3 (4)
				C17—C16—N3—N2	179.2 (3)
				C15—N2—N3—C16	-173.7 (3)
				C21—C20—N4—C19	0.8 (6)
				C18—C19—N4—C20	-1.7 (5)
				N1—C15—S1—C14	-0.6 (3)
				N2—C15—S1—C14	178.3 (3)
				C13—C14—S1—C15	-0.4 (3)

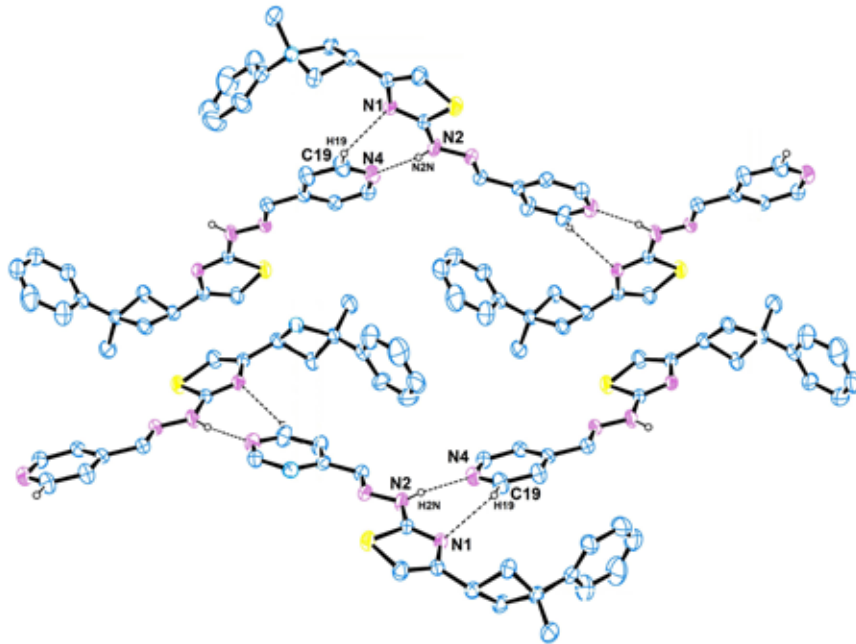


Şekil 1.  $[C_{20}H_{20}N_4S]$  kristaline ait %30 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş ORTEP – 3 diyagramı. Açık bir görünüm için hidrojen atomları silinmiştir.

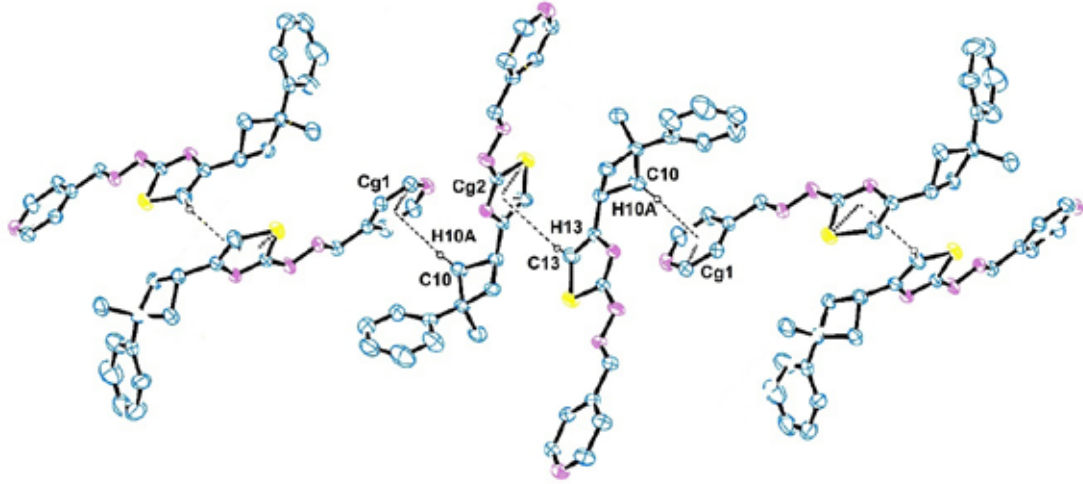
Çizelge 4.  $[C_{20}H_{20}N_4S]$  kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C9—H9A...N1	0.97	2.615	3.000 (4)	100
C11—H11...S1 <sup>i</sup>	0.98	2.821	3.900 (4)	178
N2—H2N...N4 <sup>ii</sup>	0.86	2.08	2.931 (4)	168
C19—H19...N1 <sup>iii</sup>	0.93	2.59	3.336 (5)	138
C10—H10A...Cg1 <sup>iv</sup>	0.97	2.82	3.533 (5)	131
C13—H13...Cg2 <sup>v</sup>	0.93	2.98	3.785 (5)	146

Simetri kodları: (i)  $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (ii)  $2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (iii)  $2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (iv)  $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (v)  $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$ . Cg1 piridin Cg2 tiyazol halkasının merkezidir.



Şekil 2.  $[C_{20}H_{20}N_4S]$  kristalinin [100] doğrultusu boyunca N2—H2N...N4 ve C19—H19...N1 etkileşimlerinin oluşturduğu  $R^2_2(7)$  zincir motifini gösteren kristal yapısının bir bölümü. Açık bir görünüm için bağlanmaya katılmayan hidrojenler gösterilmemiştir.



**Şekil 3.**  $[C_{20}H_{20}N_4S]$  kristalinin C10—H10A...Cg1 ve C13—H13...Cg2 etkileşimlerini gösteren kristal yapısının bir bölümü. Açık bir görünüm için bağlanmaya katılmayan hidrojenler gösterilmemiştir.

### Hirshfeld Yüzeyi

Bir molekülün Hirshfeld yüzeyinin elde edilmesinde iki parametre tanımlanır: Bunlar;

$d_e$  : Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık

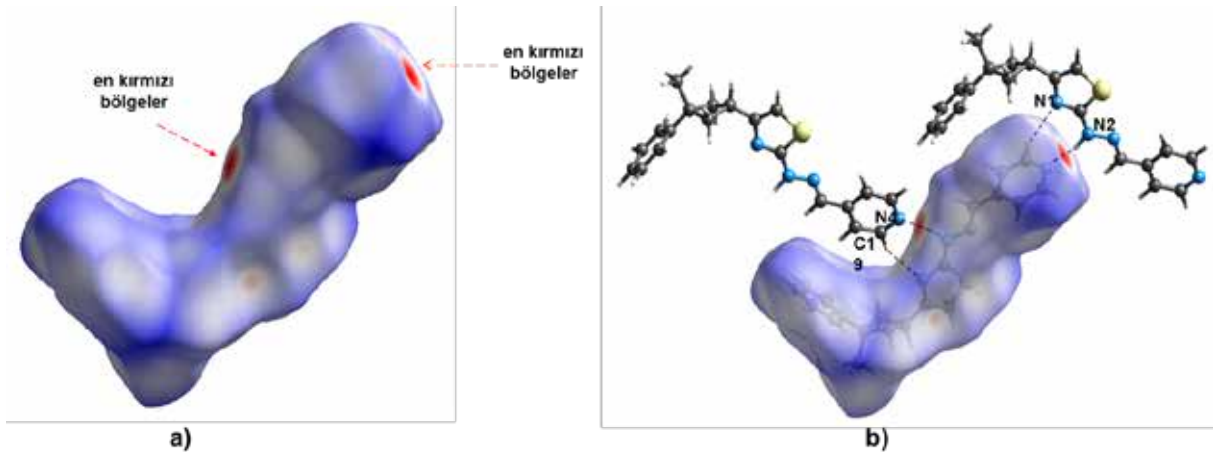
$d_i$  : Yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklıktır.

Normalize temas mesafesi ( $d_{norm}$ )  $d_e$ ,  $d_i$  ve atomun van der waals (vdw) yarıçapına bağlıdır.  $d_{norm}$ ;

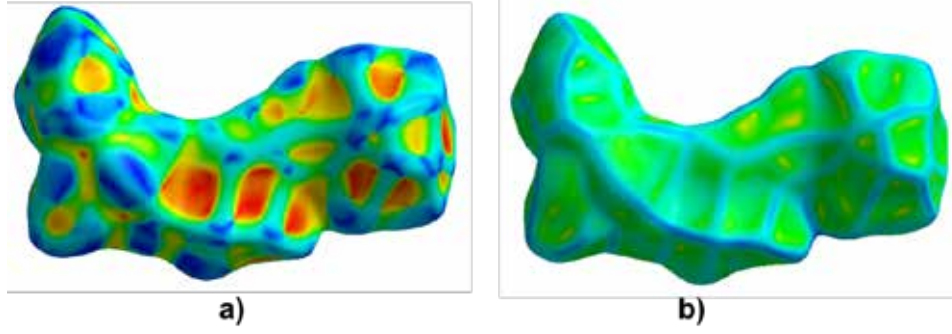
ile formülize edilir. Bu eşitlik moleküller-arası hidrojen bağları için özel önem taşıyan bölgelerin belirlenmesini sağlar.  $d_{norm}$  kırmızı, beyaz ve mavi

renkten oluşur. Eğer atomlar van der waals (vdw) yarıçaplarının toplamından daha yakın moleküller arası bağ yapıyorlarsa, bu bağlar yüzey üzerinden kırmızı bir nokta ile verilir. Van der waals (vdw) yarıçaplarının toplamından uzak ise mavi, yakın ise beyaz renk ile gösterilir (Spackman and McKinnona, 2002; Spackman and Jayatilaka, 2009).

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi Crystal Explorer 3.1 (Turner et al., 2017) programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için  $d_{norm}$  Hirshfeld yüzeyi (Şekil 4), şekil indeksi (Şekil 5a) ve eğrilik (Şekil 5b) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak  $d_{norm}$  -0.538 (kırmızı) ile 1.981 Å (mavi) renk skalasında, şekil indeksi -1.000 +1.000 aralığında ve eğrilik -4.000 +4.000 aralığında elde edilmiştir.



**Şekil 4.** a) Hirshfeld yüzeyi ( $d_{norm}$ ). b) Kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.



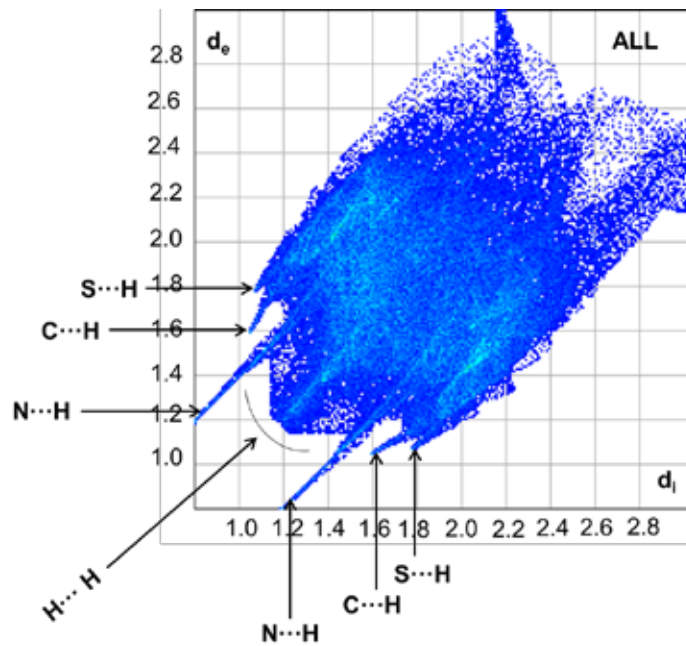
Şekil 5. a) Şekil indeksi,

b) Eğrilik

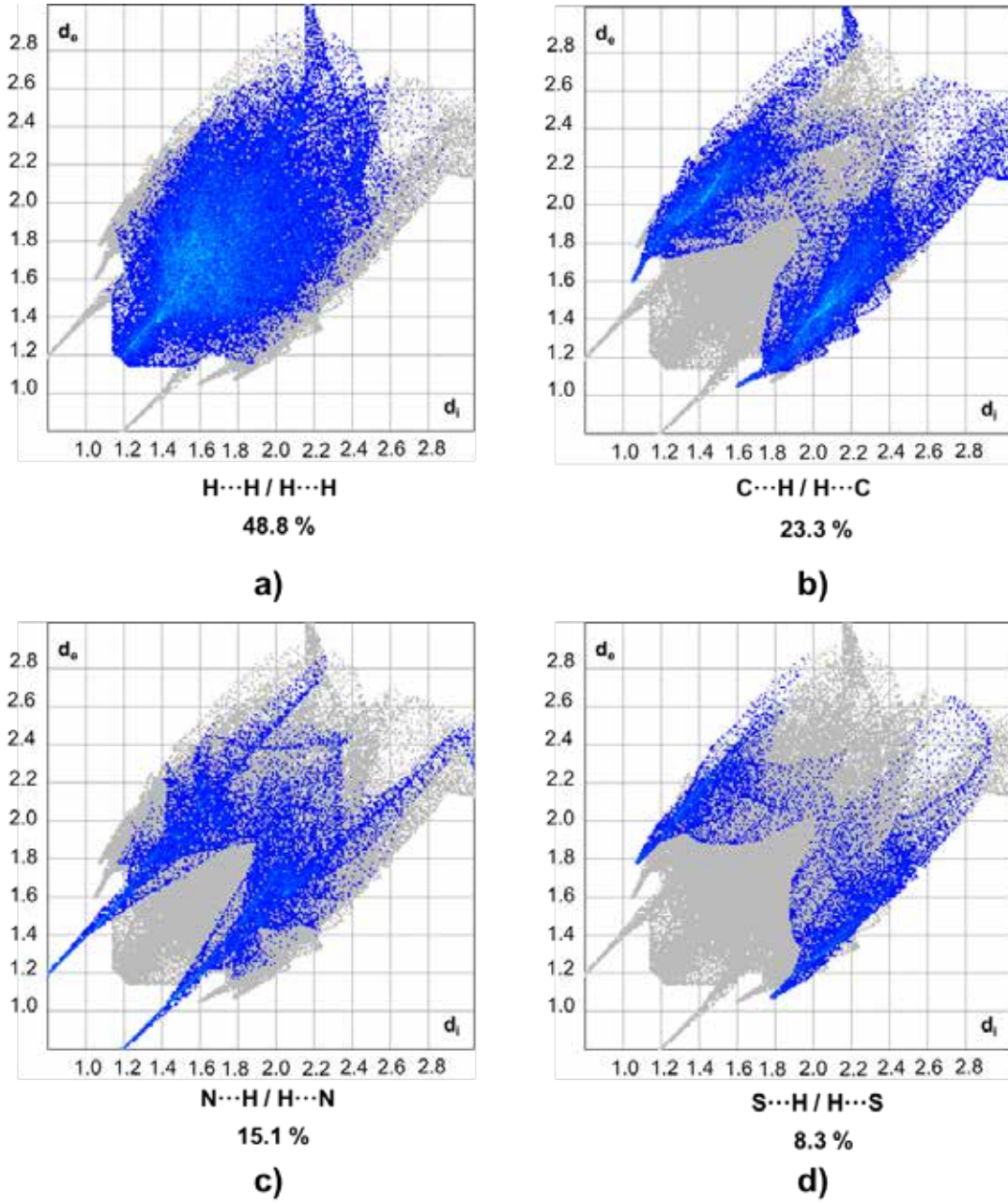
Hirshfeld yüzeyinde ( $d_{norm}$ ) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. Şekil 4a'da toplam 8 kırmızı bölge vardır. Bu bölgelerden 2'si diğerlerine nazaran daha koyu renkli ve büyüktür. Daha açık küçük kırmızı bölgeler S1, H11, H19, N1, H13 ve tiyazol halkasının merkezi üzerine yerleşmiştir ve Çizelge 4.'de verilen C9—H9A...N1, C11—H11...S1, C19—H19...N1, C13—H13...Cg2 hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir.

En koyu kırmızı 2 bölge ise H2N ve N4 atomunun üzerine yerleşmiştir ve bu bölgeler de Çizelge 4.'de verilen en kuvvetli hidrojen bağı olan N2—H2N...N4 ve C19—H19...N1 moleküller-arası hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir. Hirshfeld yüzeyi ile PLATON ve PARST verileri uyum içindedir.

Hirshfeld yüzeyinin 2 boyutlu gösterimi 'parmak izi çizimi' olarak adlandırılır ve bu çizim x eksenini  $d_e$ , y eksenini  $d_s$  olmak üzere elde edilir. Mavi noktalardan oluşur ve adından da anlaşılacağı üzere parmak izine benzer. Bileşiğin parmak izi gösterimi Şekil 6.'da verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan keskin sivri uçlar S...H / H...S, C...H / H...C, N...H / H...N ve H...H / H...H etkileşimlerine aittir. H...H / H...H etkileşimleri parmak izi çiziminin yüzde 48,8'ünü oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdendir (Şekil 7a). C...H / H...C etkileşimleri % 23.3 (%13.2 + %10.2) (Şekil 7b), N...H / H...N etkileşimleri %15.1 (%8.3 + %6.8) (Şekil 7c), S...H / H...S etkileşimleri %8.3 (%4.7 + %3.6) (Şekil 7d) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. H...H / H...H etkileşimleri dışında bu etkileşimler parmak izinde kuş kanatları şeklindedir.



Şekil 6. Hirshfeld yüzeyinin 2 boyutlu gösterimi (parmak izi çizimi)



Şekil 7. Toplam Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler

## SONUÇ

Sonuç olarak, 4-(3-metil-3-fenilsiklobütül)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil)tiyazol bileşiği sentezlenmiş, kristal ve moleküler yapısı aydınlatılmıştır. Bileşiği oluşturan siklobütan, tiyazol, Schiff bazı ve piridin'e ait yapısal ayrıntılar belirlenmiş ve literatürdeki karşılıkları ile birlikte verilmiştir. Kristal yapıdaki hidrojen bağları ortaya çıkarılmış ve Hirshfeld yüzey analizi yöntemiyle moleküler paketlenme açıklanmıştır.

## TEŞEKKÜR

Kristali şahsıma hediye eden Sayın Prof. Dr. Alaaddin Çukurovalı hocama çok teşekkür ederim.

Bruker D8 QUEST difraktometresinin kullanımı için Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim.

## KAYNAKLAR

- Abbas I, Gomha S, Elaasser M, Bauomi M, 2015. Synthesis and biological evaluation of new pyridines containing imidazole moiety as antimicrobial and anticancer agents. *Turkish Journal of Chemistry*, 39: 334-346.
- Bachir M, Riffaud J, Lacolle J, Lemoine J, Almeida AD, Houziaux P, Danrée B, 1990. Synthesis and anticonvulsant activity of some 2-(N-substituted glycyllamino)-4-methyl thiazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 25 (1):71-74.
- Bhardwaj V, Noolvi MN, Jalhan S, Patel HM, 2012. Synthesis, and antimicrobial evaluation of new pyridine imidazo [2,1b]-1,3,4-thiadiazole derivatives. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20: S406-S410.
- Cankılıç MY, Yurttaş L, 2017. Study on the Antimicrobial Effects of Novel Thiazole Derivatives. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21(3): 654-659.
- Chimenti F, Bizzarri B, Maccioni E, Secci D, Bolasco A, Fioravanti R, Chimenti P, Granese A, Carradori S, Rivanera D, Lilli D, Zicari A, Distinto S, 2007. Synthesis and in vitro activity of 2-thiazolyldiazone derivatives compared with the activity of clotrimazole against clinical isolates of *Candida* spp. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17: 4635-4640.
- Dehmlow EV, Schmidt S, 1990. Synthese von stereoisomeren 3-substituierten Cyclobutancarbonsäure-Derivaten. *Liebigs Annalen der Chemie*, 5: 411-414.
- Farrugia LJ, 2012. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*, 30: 837-838.
- Ghasemi B, Sanjarani G, Sanjarani Z, Majidiani H, 2015. Evaluation of anti-bacterial effects of some novel thiazole and imidazole derivatives against some pathogenic bacteria. *Iranian Journal of Microbiology*, 7(5):281-286.
- Gueiffier A, Mavel S, Lhassani M, Elhakmaoui A, Snoeck R, Andrei G, Chavignon O, Teulade J, Witvrouw M, Balzarini J, Clercq E, Chapat J, 1998. Synthesis of Imidazo[1,2-a]pyridines as Antiviral Agents. *Journal of Medical Chemistry*, 41 (25): 5108-5112.
- Hassan FA, 2012. Synthesis, Characterization, Anti-inflammatory, and Antioxidant Activities of Some New Thiazole Derivatives. *International Journal of Applied Science and Technology*, 2 (7): 180-187.
- Inkaya E, Dinçer M, Ekici Ö, Cukurovali A, 2013. 1-(3-Methyl-3-mesityl)-cyclobutyl-2-(5-pyridin-4-yl-2H-[1,2,4]triazol-3-ylsulfanyl)-ethanone: X-ray structure, spectroscopic characterization and DFT studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 101:218-227.
- Jaishree V, Ramdas N, Sachin J, Ramesh B, 2012. In vitro antioxidant properties of new thiazole derivatives. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16: 371-376.
- Joseyphus RS, Nair MS, 2008. Antibacterial and Antifungal Studies on Some Schiff Base Complexes of Zinc(II). *Mycobiology*, 36(2): 93-98.
- Karegoudar P, Karthikeyan MS, Prasad DJ, Mahalinga M, Holla BS, Kumari NS, 2008. Synthesis of some novel 2,4-disubstituted thiazoles as possible antimicrobial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43: 261-267.
- Lesyk R, Vladzimirskaya O, Holota S, Zaprutko L, Gzella A, 2007. New 5-substituted thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-6-ones: Synthesis and anticancer evaluation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 42: 641-648.
- Lesyk R, Zimenkovsky B, Atamanyuk D, Jensen F, Kieć-Kononowicz K, Gzella A, 2006. Anticancer thiopyrano[2,3-d][1,3]thiazol-2-ones with norbornane moiety. Synthesis, cytotoxicity, physico-chemical properties, and computational studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14: 5230-5240.
- Liaras K, Geronikaki A, Glamočlija J, Ćirić A, Soković M, 2011. Thiazole-based chalcones as potent antimicrobial agents. Synthesis and biological evaluation. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 19: 3135-3140.
- Lu X, Liu X, Wan B, Franzblau SG, Chen L, Zhou C, You Q, 2012. Synthesis and evaluation of anti-tubercular and antibacterial activities of new 4-(2,6-dichlorobenzoyloxy)phenyl thiazole, oxazole and imidazole derivatives. Part 2. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 49: 164-171.
- Mohamed MS, Awad YEE, El-Hallouty SM, El-Araby M, Design, 2012. Synthesis and Cancer Cell Line Activities of Pyrazolo[3,4-b]pyridine Derivatives. *Open Journal of Medicinal Chemistry*, 2: 78-88.
- Narayana B, Vijaya Raj KK, Ashalatha BV, Kumari NS, Sarojini BK, 2004. Synthesis of some new 5-(2-substituted-1,3-thiazol-5-yl)-2-hydroxy benzamides and their 2-alkoxy derivatives as possible antifungal agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 39: 867-872.
- Nardelli M, 1995. PARST95 - an update to PARST: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. *Journal of Applied Crystallography*, 28:659.
- Pradhan J, Goyal A, 2016. Synthesis, anticonvulsant activity and QSAR studies of some new pyrazolyl pyridines. *Medical Chemistry Research*, 25(8): 1639-1656.
- Prasad AVGS, Trinagaraju K, Rao BG, Usha Y, Reddy PS, Rao PV, 2013. Synthesis and Biological Activity Of Aniline Derivative Schiff Bases. *International Journal of Innovative Research & Development*, 2(10): 97-102.
- Rajput CS, Sharma S, Yashovardhan, 2011. Synthesis of New Pyridine Derivatives as potent antifungal agents. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 2(3): 200-209.
- Salam OIA, Al-Omar MA, Khalifa NM, Amr AEE, Abdallah MM, 2013. Analgesic and Anticonvulsant Activities of Some Newly Synthesized Trisubstituted Pyridine Derivatives. *Zeitschrift für Naturforschung*, 68:264-268.
- Saravanan G, Alagarsamy V, Prakash C R, Kumar PD, Selvam TP, 2011. Synthesis of Novel Thiazole Derivatives as Analgesic Agents. *Asian Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*, 1(4): 134-138.
- Şen F, Dinçer M, Cukurovali A, 2015. Structural and spectroscopic characterization of 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-(2-propylidenedihydrazinyl)thiazole: A combined experimental and DFT analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150: 257-267.

- Şen F, Efil K, Bekdemir Y, Dinçer M, 2017. Structural, spectroscopic characterization of (E)-4-chloro-2-((4-methoxybenzylidene) amino)phenol as potential antioxidant compound. *Journal of Molecular Structure*, 1127: 645-652.
- Sheldrick GM, 1997. SHELXL-97; Program for Crystal Structures Refinement, University of Gottingen.
- Sheldrick GM, 1997. SHELXS-97; Program for the Solution of Crystal Structures, University of Gottingen.
- Silva MC, Silva LD, Modolo LV, Alves RB, Resende AM, Martins VBC, Fátima A, 2011. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, 2 (1): 1-8.
- Solomons G, Fryhle C, 2000. *Organic Chemistry (Seventh Edition)*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Spackman M, Jayatilaka D, 2009. Hirshfeld surface analysis. *Crystal Engineering Communication*, 11: 19-32.
- Spackman M, McKinnon JJ, 2002. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *Crystal Engineering Communication*, 4: 378-392.
- Spek AL, 2009. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, D65: 148-155.
- Stoe & Cie, X-Area (Version 1.18) X-RED32 (Version 1.04), Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002.
- Thore SN, Gupta SV, Baheti KG, 2013. Docking, synthesis, and pharmacological investigation of novel substituted thiazole derivatives as non-carboxylic, anti-inflammatory, and analgesic agents. *Medicinal Chemistry Research*, 22: 3802-3811.
- Turner M J, McKinnon J J, Wolff S K, Grimwood D J, Spackman P R, Jayatilaka D, Spackman M A, 2017. *CrystalExplorer17*. University of Western Australia.
- Utreja D, Vibha, Singh S, Kaur M, 2015. Schiff Bases and their Metal Complexes as Anti-Cancer Agents: A Review. *Current Bioactive Compounds*, 11(4): 215-230.
- Zhou X, Shao L, Jin Z, Liu J, Dai H, Fang J, 2007. Synthesis and Antitumor Activity Evaluation of Some Schiff Bases Derived from 2-Aminothiazole Derivatives. *Heteroatom Chemistry*, 18(1): 55-59.



## N-(4-metilfenil)-N-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il) amin'in Sentezi Karakterizasyonu ve Gaussian Hesaplamaları

Murat GENÇ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada ilk olarak 3-hidroksi-2-naftoikhidrazit bileşiği kullanılarak 3-hidroksinaftil-2-il-N-(4-Metilfenil) hidrazinkarbotiyoamid bileşiği sentezlendi. Elde edilen bileşiğin civa(II)asetat bileşiği ile reaksiyonundan N-(4-metilfenil)-N-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il) amin sentezlendi. Bileşiklerin yapıları NMR, FT-IR, elementel analiz ile karakterize edildi. Çalışmanın ikinci etabında ise; Gaussian09 hesaplamaları kullanılarak HOMO ve LUMO orbital enerjileri, atomların mulliken yükleri, molekülün aktivitesini belirlemek için HOMO-1 ve LUMO+1 orbital enerjileri araştırıldı. Teorik NMR ve FT-IR hesaplamalarının deneysel değerlerle uyumu araştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** 1,3,4-oksadiazol; DFT



## The Synthesis, Characterization and Gaussian Calculations of N-(4-methylphenyl)-N-(5-(3-hydroxynahptyl-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)amine

**ABSTRACT:** In this study; firstly, 3-hydroxynahptyl-2-yl-N-(4-Methylphenyl) hidrazinkarbotiyoamid compound was synthesized by using 3-hydroxy-2-nahptonic hydrazide compound. N-(4-methylphenyl)-N-(5-(3-hydroxynahptyl-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)amine compound was synthesized by the reaction mercury(II)acetate with the obtained compound. The structures of the compounds were characterized by using NMR, FT-IR, elemental analysis. In the second part of the study; HOMO- LUMO orbital energies, atoms' mulliken charges and HOMO-1 and LUMO+1 orbital energies for molecular activity were investigated by using Gaussian 09. The compatibility of the theoretical NMR and FT-IR with experimental values were investigated.

**Keywords:** 1,3,4-oxadiazole; DFT

<sup>1</sup> Murat GENÇ (0000-0003-1224-4128), Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adıyaman, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Murat GENÇ, mgenc23@gmail.com

## GİRİŞ

Oksadiazol kapalı formülü  $C_2H_3N_2O$  olan aromatik heterosiklik bir halkadır. Oksijen ve azot atomunun konumuna göre 1,2,4, 1,2,3, 1,3,4 ve 1,2,5 oksadiazol yapısında bulunabilir. Ancak 1,3,4 ve 1,2,4 oksadiazoller önemli biyolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından daha fazla çalışılmaktadır. (Oliveira et al, 2012)

Yapısında 1,3,4-oksadiazol halkası içeren bileşikler geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahiptir. Genel olarak; antibakteriyel (Kanthiah et al, 2011; Sridhara et.al 2010; Naveena et al., 2010), antifungal (Jayashankar et al., 2009; Akhter et al. 2011) analjezik (Bharathi et al., 2011) , anti-inflamatuar, antiviral, antikanser (Akhtar et al, 2010; Rostom et al. 2003), antidiabetik (Shyma et al., 2015) etki gösterdikleri son yıllarda yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur.

Ayrıca 1,3,4- oksadiazol halkası içeren iki bileşik şuan klinik tıpta ilaç olarak kullanılmaktadır. Bunlardan biri Raltegravir antiretroviral ilaç olarak kullanılırken Zibotentan anti kanser ilacı olarak kullanılmaktadır. (Savarino, 2006; James, 2009)

Scifinder (SciFinder Scholar - Chemical Abstracts Service)'da 18 Temmuz 2017 tarihinde yaptığımız aramada 1,3,4-oksadiazoller ile ilgili 2010-2017 yılları arasında 860 çalışma kayıtlıdır. Bu sayı 1,3,4-oksadiazollere olan ilginin artarak devam ettiğini göstermektedir. Bu çalışmada literatürde önemli bir yere sahip olan 1,3,4-oksadiazolün türevi

olan N-(4-metilfenil)-N-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-Oksadiazol-2-il)amin'in sentezi literatürde ilk kez gerçekleştirildi. Elde edilen bileşiğin teorik parametreleri Gaussian 09 programı ile yapılarak deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırıldı.

## MATERYAL VE YÖNTEM

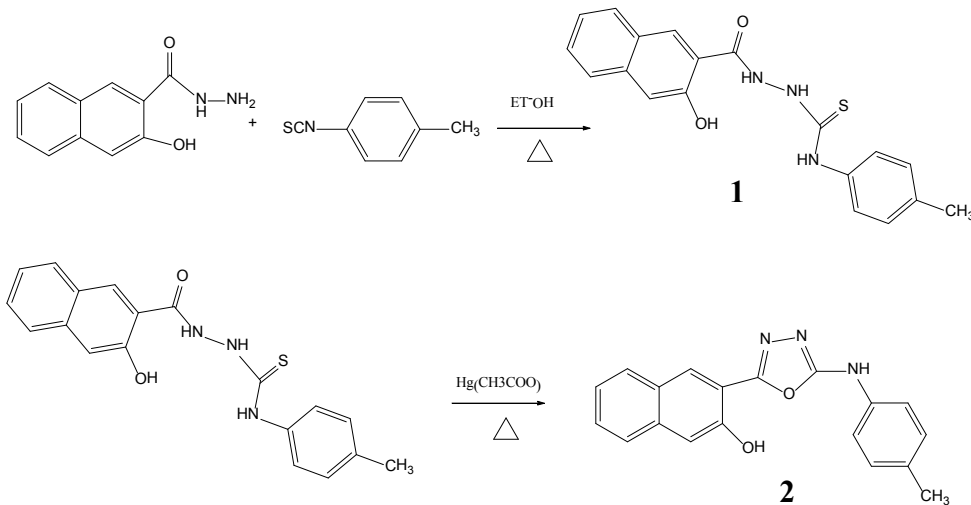
Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar ithal olarak temin edilip ayrıca saflaştırma işlemine tabi tutulmadan reaksiyonlar gerçekleştirildi. Bileşik 1 literatüre göre sentezlendi. (Dogan et al., 1999)

### Fiziksel ölçümler

Elde edilen ürünlerin IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum One (ATR) cihazıyla elementel analiz sonuçları CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı ile, erime noktaları Stuart SMP 30 cihazıyla, NMR analizleri Bruker 400 MHz NMR spektrometresi ve çözücü olarak  $DMSO-d_6$  kullanılarak gerçekleştirildi.

### N-(4-metilfenil)-N-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in sentezi (2)

1 mmol 3-hidroksinaftil-2-il-N-(4-metilfenil)hidrazinkarbotiyoamid bileşiğinin bulunduğu (1) 50 mL'lik deney balonuna 30 mL etil alkol ve 2mmol Civa (II) asetat bileşiği ilave edildi. Reaksiyona 4 saat çözücünün kaynama noktasında devam edildi. Çöken madde süzüldü. Süzüntü viskoz olana kadar çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün oda sıcaklığında kurutuldu. Etil alkolde kristallendirildi. (Şekil 1)

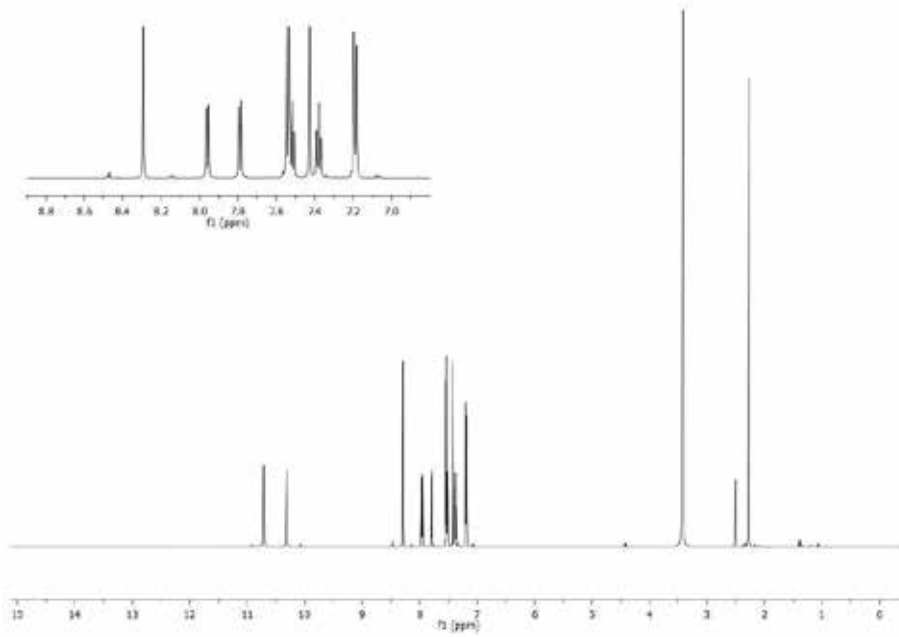


Şekil 1 N-(4-metilfenil)-N-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in sentez şeması

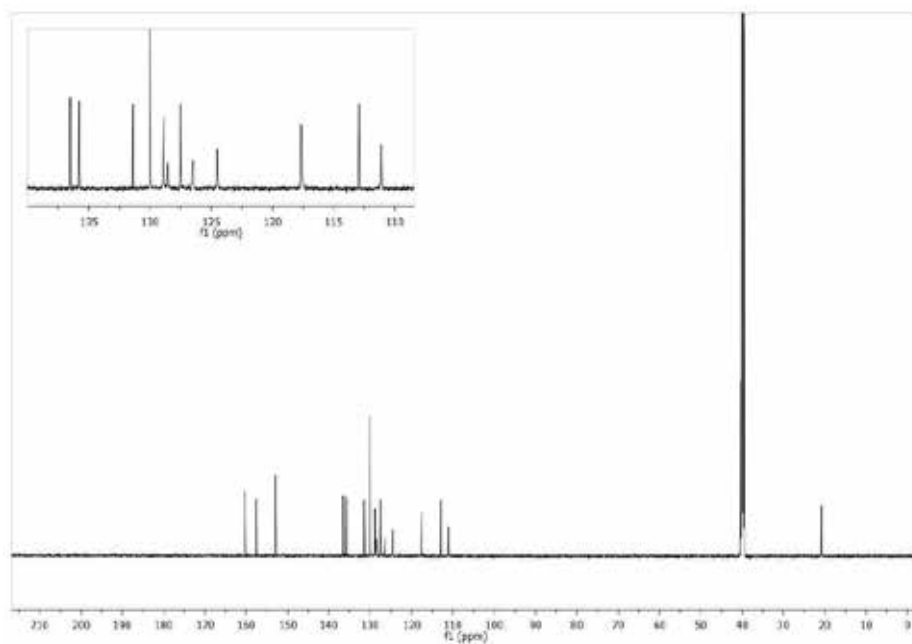
*N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin

Rengi: Beyaz toz, (verim % 85.) (C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>);  
Elementel Analiz (Hesaplanmış/Bulunan): C: 71.28 (70.92); H: 4.32 (4.16); N: 13.85 (13.56). FT-IR (cm<sup>-1</sup>):  
ν<sub>max</sub>: 3202 (OH), 3239 (N-H), 3056-2928- (Ar-CH), 2860 (C-H), 1668, (C=C), 1581 (C=N), 1498 (N-H), 1188 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,

ppm): 10.69 (1H,s; N-H), 10.38 (1H, s, OH), 8.29 (s 1H, Ar-H), 7.96 (d, 1H, Ar-H, J: 4Hz), 7.78 (s, 1H, Ar-H, j:4Hz), 7.52(m,1H,Ar-H), 7.54(D,2H, Ar-H, J: 8Hz), 7.38(t, 2H, Ar-H, j:8Hz)7.19 (d, 2H, Ar-H, J:8Hz) 2.28 (3H, s, CH<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δC=N:169, δC=N:148, δ<sub>Aromatik karbonlar</sub>: 152, 136, 135, 131, 130, 128, 127, 117, 112, 110, 112, δ<sub>Alifatik karbon</sub> 20.



Şekil 2. *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3. *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

## Teorik Hesaplamalar

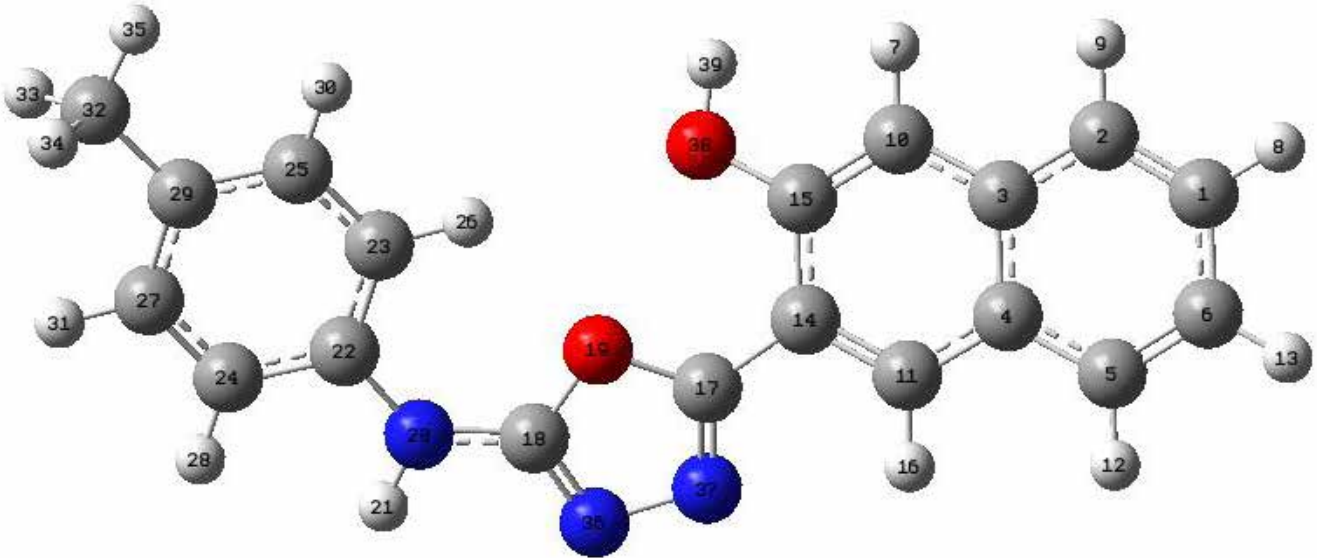
Teorik hesaplamalar Hp Z820 helios model iş istasyonu kullanılarak Gaussian 09, Gauss view 5.00 programında, DFT 6-311G++(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirildi. Molekülün titreşim frekansları aynı kimyasal modelin gaz fazındaki denge eşitliklerinden hesaplandı.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in sentezi 3-hidroksi-2-naftoik hidrazit bileşiğinden yola çıkılarak gerçekleştirildi (Şema 1). Elde edilen bileşiğin yapıları FT-IR, NMR ile aydınlatıldı. *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-

*hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin*'in sentezinin gerçekleştiğinin en belirgin pikleri FT-IR spektrumunda (1) nolu bileşikte görülen 1697  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karbonil pikinin kaybolması, 3352 ile 3260  $\text{cm}^{-1}$ 'de belirlenen NH piklerinin tek NH piki olarak 3239 da gözlemlenmesidir. Ayrıca (1) nolu bileşiğin C=N, C=C, C-H piklerinin sentezlenen (2) nolu bileşikte kayma göstermesi bu varsayımı desteklemektedir. (2) Nolu bileşiğin NMR spektrumu incelendiğinde 10.69 ppm 'de bir NH piki, 10.38 ppm 'de OH piki, 8.29-7.19 ppm aralığında 10 tane aromatik hidrojen pikleri ile 2.28 ppm'de  $\text{CH}_3$  piki yapının tam olarak oluştuğunu desteklemektedir..

Çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen 1,3,4-oksadiazol bileşiğinin Gaussian 09 programında ilk olarak optimizasyonu gerçekleştirildi.(Şekil 4).



Şekil 4. *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in (2) Gaussian 09' da optimize edilmiş hali

## Mulliken Popülasyon Analizi

Atomik yükler; dipol moment, moleküler polarizasyon, asit-baz davranışı gibi moleküler sistemin pek çok davranışında etkilidir. Bu sebeple Mulliken atomik yük hesaplamaları kuantum kimyasal hesaplamalarında önemli rol oynar. Çalışmada molekülün yük dağılım hesaplamaları

DFT 6-311G++(d,p) temel setinde gerçekleştirilerek Çizelge 1'de listelendi. Buna göre en negatif atom Naftalin halkasına bağlı oksijen olarak gözlemlendi. Diğer heteroatomlarla birlikte genellikle hidrojen bağlı karbon atomlarında negatif olarak belirlenirken, en pozitif atom ise oksadiazol halkasındaki 17 numaralı karbon atomu olarak gözlemlendi.

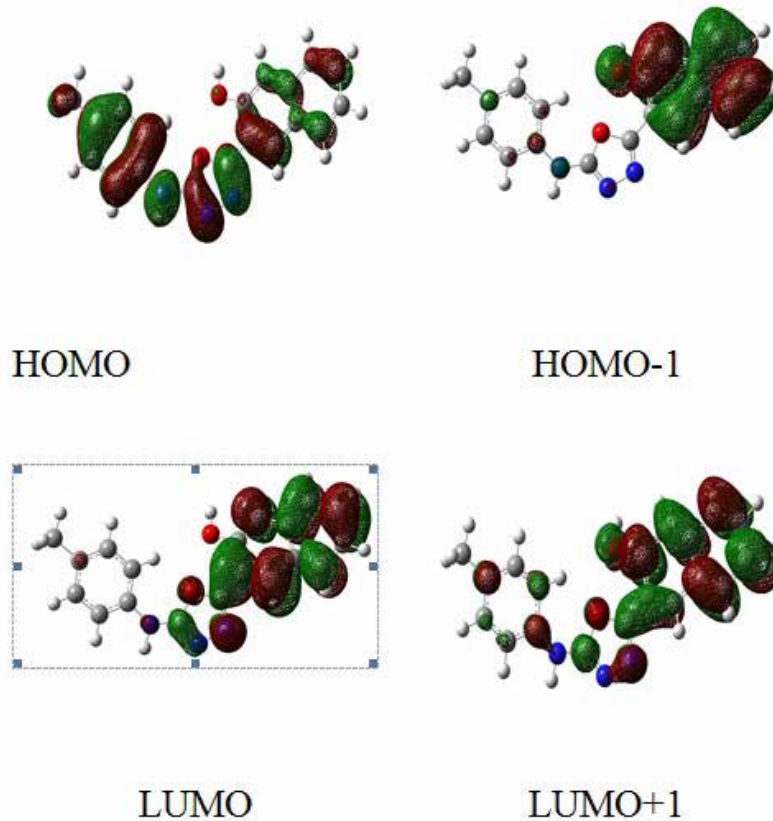
**Çizelge 1.** *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'nin Mulliken Yük Çizelgesi

Atom	Atom No	Mulliken Yükler	Atom	Atom No	Mulliken Yükler	Atom	Atom No	Mulliken Yükler
H	7	0.19865	C	18	0.68443	C	29	-0.05445
H	8	0.20565	O	19	-0.48263	H	30	0.19986
H	9	0.20213	N	20	-0.58902	H	31	0.20277
C	10	-0.26386	H	21	0.40982	C	32	-0.58612
C	11	-0.09853	C	22	0.15341	H	33	0.20877
H	12	0.20679	C	23	-0.24056	H	34	0.20985
H	13	0.20627	C	24	-0.22446	H	35	0.20471
C	14	-0.14879	C	25	-0.17832	N	36	-0.37426
C	15	0.34294	H	26	0.23644	N	37	-0.28845
H	16	0.22588	C	27	-0.18295	O	38	-0.66770
C	17	0.47941	H	28	0.20021	H	39	0.46984

### HOMO ve LUMO Analizi

Moleküler özelliklerin belirlenmesinde nötral bir sistemde En Yüksek İşgal edilmiş Molekül Orbitali (HOMO) ve En Düşük İşgal Edilmemiş Molekül Orbitali (LUMO) anahtar bir rol oynar (Bahgat and Fraihat, 2015). HOMO-LUMO enerji değerleri ve

enerji haritaları molekülün kimyasal aktivite ve kinetik kararlılığını temsil eder. Elde edilen bileşiğin HOMO değerleri incelendiğinde elektron yoğunluğunun tüm bileşik üzerinde dağıldığı, LUMO da ise naftalin halkası üzerinde toplandığı belirlendi. Sonuçlar ışında denilebilir ki, yük akışı naftalin halkasına doğrudur.(Şekil 5)



**Şekil 5.** *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in HOMO-LUMO orbitalleri

### NMR Analizi

*N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in deneysel NMR analizi DMSO- $d_6$  çözücü ortamında 400 MHz NMR cihazında, teorik NMR analizi B3LYP/GIAO model setinde alınarak değerler Çizelge 2 ve Çizelge 3' de özetlendi. Deneysel ve teorik NMR değerleri karşılaştırıldığında  $^1\text{H-NMR}$  de denklem  $y=0,8963x+1,1115$ ;  $R^2 = 0,6018$

iken  $^{13}\text{C-NMR}$ 'de ise denklem  $y = 0,9369x - 3,3219$ ;  $R^2 = 0,9749$ 'dir.  $R^2$  değerleri incelendiğinde  $^{13}\text{C-NMR}$ 'de teorik ve deneysel değerlerde çok iyi bir uyum gözlenirken;  $^1\text{H-NMR}$  de bu değer asidik protonların diğer protonlara oranla daha hareketli olmasından dolayı daha düşük çıktığı söylenebilir. Bu protonlar hesaba katılmadığı takdirde  $y = 0,9605x + 0,0803$ ;  $R^2 = 0,9857$  çıkması önerimizi destekler niteliktedir.

**Çizelge 2.** *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in deneysel ve Teorik  $^1\text{H-NMR}$  Değerleri

Atom No	Teorik	Deneysel	Atom No	Teorik	Deneysel
H <sub>16</sub>	8.81	8.29	H <sub>30</sub>	7.44	7.19
H <sub>26</sub>	8.27	7.54	H <sub>28</sub>	7.11	7.54
H <sub>12</sub>	7.97	7.96	H <sub>21</sub>	6.88	10.69
H <sub>9</sub>	7.87	7.78	H <sub>39</sub>	5.28	10.38
H <sub>8</sub>	7.76	7.52	H <sub>34</sub>	2.51	2.28
H <sub>13</sub>	7.62	7.38	H <sub>33</sub>	2.51	2.28
H <sub>31</sub>	7.53	7.19	H <sub>35</sub>	2.04	2.28
H <sub>7</sub>	7.53	7.43			

**Çizelge 3.** *N*-(4-Metilfenil)-*N*-(5-(3-Hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-Oksadiazol-2-il)amin'in deneysel ve Teorik  $^{13}\text{C-NMR}$  Değerleri

Atom No	Teorik	Deneysel	Atom No	Teorik	Deneysel
C <sub>18</sub>	167	160	C <sub>11</sub>	133	127
C <sub>17</sub>	166	157	C <sub>5</sub>	132	127
C <sub>15</sub>	158	152	C <sub>6</sub>	130	128
C <sub>22</sub>	141	136	C <sub>2</sub>	128	117
C <sub>3</sub>	140	135	C <sub>24</sub>	121	112
C <sub>29</sub>	138	131	C <sub>14</sub>	117	110
C <sub>27</sub>	135	130	C <sub>23</sub>	117	112
C <sub>25</sub>	134	130	C <sub>10</sub>	113	126
C <sub>1</sub>	134	128	C <sub>32</sub>	20	20
C <sub>4</sub>	134	128			

### İnfrared Spektrum Analizi

2 nolu bileşiğin teorik infrared hesaplamaları DFT/B3LYP 6-311 G++(d,p) temel setinde gerçekleştirildi. Gauss-View programı ile İnfrared Bandları görselleştirilerek Çizelge 4'de özetlendi. Elde edilen sonuçlarla deneysel veriler genel olarak uyum içinde olmasına rağmen teorik verilerle deneysel

veriler karşılaştırıldığında teorik değerlerin yetersiz kaldığı belirlendi. Bunun temel nedeni deneysel verilerde moleküller arası etkileşimler varken teorik hesaplamaların tek molekül üzerinden gitmesi ve deneysel veriler katı fazda alınırken teorik hesaplamalar gaz fazında alınmasıdır. Deneysel FT-IR sonuçlarında OH gerilme titreşiminin  $3202\text{ cm}^{-1}$ de, NH gerilme titreşimi  $3239\text{ cm}^{-1}$  de, aromatik CH gerilme titreşimleri

3056-2928 cm<sup>-1</sup> aralığında, C=C gerilme titreşimi 1668 cm<sup>-1</sup> de, C=N 1581 cm<sup>-1</sup> de tespit edilirken; teorik hesaplamalarda ise OH 3618 cm<sup>-1</sup>'de NH 3829 cm<sup>-1</sup> de,

Aromatik CH gerilmelerinin 3189-3020 cm<sup>-1</sup> aralığında, C=C gerilme titreşiminin 1671,1661, C=N titreşiminin ise 1615 cm<sup>-1</sup> de olduğu gözlemlendi.

**Çizelge 4.** *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in hesapsal ve deneysel titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

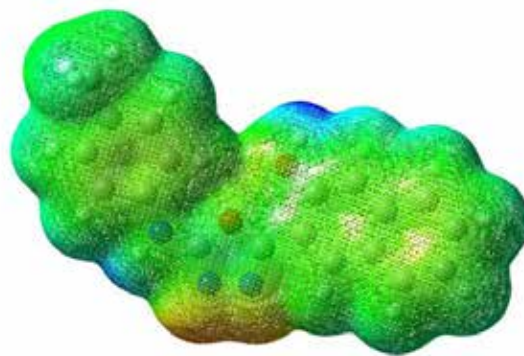
Bağ ve titreşim türü (cm <sup>-1</sup> )	B3LYP/6-311++G(d,p) (cm <sup>-1</sup> ) Teorik	Deneysel	Bağ ve titreşim türü (cm <sup>-1</sup> )	B3LYP/6-311++G(d,p) (cm <sup>-1</sup> ) Teorik	Deneysel
<b>v (N-H)</b>	3829	3239	$\alpha v$ (C-H <sub>2</sub> ) <sub>(alifatik)+</sub> $v$ (C=C) <sub>(halka)</sub>	536	1468
<b>v (O-H)</b>	3618	3202	$\omega v$ (C-H <sub>2</sub> ) <sub>(alifatik)</sub>	1503	1428
<b>v<sub>sim</sub> (C-H)<sub>(Ar)</sub></b>	3189	3056	$\gamma v$ (C-H) <sub>(Ar)</sub>	1478	1343
<b>v<sub>sim</sub> (C-H)<sub>(Ar)</sub></b>	3159	2980	$v$ (C=N) $\delta$ $v$ (C-H <sub>2</sub> ) <sub>(alifatik)</sub>	1368	1318
<b>v<sub>asim</sub> (C-H)<sub>(Ar)</sub></b>	3099	2928	$p v$ (N-H) + $p v$ (C-H)	1246	1297
<b>v<sub>sim</sub> (C-H)<sub>(alifatik)</sub></b>	2920	2860	$p v$ (N-H)	1235	1233
<b>v (C=C)<sub>(halka)</sub></b>	1671	1668	$v$ (C-O)	1188	1205
<b>v (C=C)<sub>(fenil)</sub></b>	1661	1639	$tv$ (C-H <sub>2</sub> )	1170	1175
<b>v (C=N)<sub>(</sub></b>	1615	1581	$pv$ (C-H)	1152	1147
<b>v (N-H)</b>	1541	1498	$v$ (N-N)	1098	1126

$v$ : gerilme titreşimi;  $v_{as}$ : Asimetrik gerilme titreşimi;  $v_s$ : Simetrik gerilme titreşimi;  $\omega v$ : Dalgalanma titreşimi;  $\gamma v$ : Düzlem dışı açı bükülme titreşimi;  $\delta v$ : Açık bükülme titreşimi;  $p v$ : Sallanma titreşimi.

### Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) molekülde toplam yük dağılımı ile oluşturulan net elektrostatik etki hakkında bilgi vermenin yanı sıra, bir bileşiğin elektronegatifliği, yükü, dipol moment ve kimyasal reaksiyona oranı ile ilişkilendirilirken molekül polaritesini anlayabilmemizi sağlayan optik bir yöntemdir. (Bouabdallah, 2013). Şekil 6'da üç

boyutlu olarak elde edilen bileşiğin farklı renklerde MEP haritası gösterilmektedir. Renklerde mavi renk molekülün pozitif bölgelerini gösterirken, yeşil renkli bölgelerini, kırmızı renk ise negatif bölgelerini gösterir. Buna göre, 2 nolu bileşiğin özellikle oksijen ve azot atomlarının olduğu bölgeler elektronca zengin, hidrojen atomlarının olduğu yerler pozitif olarak görülmektedir.



**Şekil 6.** *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin bileşiğinin MEP haritası

### Moleküler Parametre Hesaplamaları

HOMO- LUMO enerjileri, aralarındaki enerji farkları ( $\Delta E$ ), elektronegatiflik ( $\chi$ ), kimyasal potansiyel ( $\Pi$ ), kimyasal sertlik ( $\eta$ ), yumuşaklık ( $\sigma$ ), elektrik dipol momentini ( $\mu M$ ), iyonlaşma enerjisi ( $I$ ), elektron ilgisi ( $A$ ), elektronik kimyasal potansiyel ( $\mu$ ) global elektrofillik ( $\omega$ ) global yumuşaklık, ( $S$ ) Elektronik Yük ( $\Delta N_{max}$ ) değerleri literatüre göre hesaplandı. (Moser, et al. 2010, Bouabdallah, et al., 2013). Molekülün stabilitesi ve reaktivitesi için kimyasal sertlik ve yumuşaklık önemli parametrelerdir. Sert moleküller büyük enerji değerlerine yumuşak moleküller küçük

enerji değerlerine sahiptir. Yumuşak moleküller elektronlarını bir reseptöre kolaylıkla sunabildikleri için sert moleküllerden daha reaktiftir. Diğer moleküler parametrelerde bu değerlerle ilişkilendirilebilmektedir. Buna göre elde edilen bileşiğin HOMO-LUMO değerlerinin düşük olması reaksiyon aktivitesinin daha kolay olacağını ve metal atomları veya bir reseptöre kolayca bağlanabileceğini göstermektedir. Bu nedenle genel olarak 2 nolu bileşiğin aktivitesinin belirlenmesi ve deneysel sonuçların quantum kimyasal hesapları ile ilişkilendirilmesi için yukarıda sayılan parametreler literatüre göre hesaplanarak çizelge 5’de özetlendi.

**Çizelge 5.** N-(4-metilfenil)-N-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin bileşiğinin hesaplanan moleküler parametreler Çizelgesi(a.u).

HOMO	-0,20873	kimyasal sertlik ( $\eta$ )	0,070005
LUMO	-0,06872	kimyasal yumuşaklık ( $\sigma$ )	14,28469
HOMO-1	-0,22808	elektronik kimyasal potansiyel ( $\Pi$ )	-0,13873
LUMO+1	-0,06365	global elektrofillik ( $\omega$ )	0,000674
$\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$	0,14001	global yumuşaklık ( $S$ )	0,035003
$\Delta E_{(HOMO-1-LUMO+1)}$	0,16443	Elektronik Yük ( $\Delta N_{max}$ )	1,981644
elektronegatiflik ( $\chi$ )	0,138725		

### Natural Bağ Analizi

Natural Bağ Analizi molekül içi ve moleküllerarası bağ etkileşimleri için önemli bir parametredir. HOMO iyonizasyon potansiyeli ile ilişkili iken LUMO elektron ilgisi ile ilişkilidir. Çizelge 6’da verilen E2 değeri elektron veren-alan arasındaki etkileşiminin

büyükliğini göstermektedir. Elde edilen 2 nolu bileşikteki etkileşimleri değerlendirirsek en güçlü etkileşimlerin BD (1) O<sub>38</sub> - H<sub>39</sub> ile RY\*(6) H<sub>39</sub> arasında 1936.03kcal/mol, LP (1) O<sub>38</sub> ile RY\*(6) H<sub>39</sub> arasında 1628.53kcal/mol, CR (1) O<sub>38</sub> ile RY\*(6) H<sub>39</sub> arasında 1213.44 kcal/mol olduğu gözlemlendi.

**Çizelge 6.** N-(4-metilfenil)-N-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin bileşiğinin NBO analiz Çizelgesi

Donor NBO	Acceptor NBO	E(2) kcal/mol	Donor NBO	Acceptor NBO	E(2) kcal/mol
BD (1) C <sub>15</sub> - O <sub>38</sub>	RY*(3) H <sub>39</sub>	29.54	CR (1) O <sub>38</sub>	BD*(2) C <sub>25</sub> - C <sub>29</sub>	34.63
BD (1) C <sub>15</sub> - O <sub>38</sub>	RY*(6) H <sub>39</sub>	1082.77	CR (1) O <sub>38</sub>	BD*(1) C <sub>32</sub> - H <sub>35</sub>	193.02
BD (1) C <sub>15</sub> - O <sub>38</sub>	BD*(2) C <sub>17</sub> - N <sub>37</sub>	14.08	CR (1) O <sub>38</sub>	BD*(1) N <sub>36</sub> - N <sub>37</sub>	599.43
BD (1) C <sub>15</sub> - O <sub>38</sub>	BD*(2) C <sub>25</sub> - C <sub>29</sub>	20.12	CR (1) O <sub>38</sub>	BD*(1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	310.06
BD (1) C <sub>15</sub> - O <sub>38</sub>	BD*(1) N <sub>36</sub> - N <sub>37</sub>	159.93	LP (1) O <sub>38</sub>	RY*(3) H <sub>39</sub>	30.07
BD (1) C <sub>15</sub> - O <sub>38</sub>	BD*(1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	75.74	LP (1) O <sub>38</sub>	RY*(6) H <sub>39</sub>	1628.53
BD (1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	RY*(3) H <sub>39</sub>	41.23	LP (1) O <sub>38</sub>	BD*(2) C <sub>17</sub> - N <sub>37</sub>	22.59
BD (1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	RY*(6) H <sub>39</sub>	1936.03	LP (1) O <sub>38</sub>	BD*(2) C <sub>25</sub> - C <sub>29</sub>	30.71
BD (1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	BD*(2) C <sub>17</sub> - N <sub>37</sub>	25.21	LP (1) O <sub>38</sub>	BD*(1) C <sub>32</sub> - H <sub>35</sub>	67.72
BD (1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	BD*(2) C <sub>25</sub> - C <sub>29</sub>	37.36	LP (1) O <sub>38</sub>	BD*(1) N <sub>36</sub> - N <sub>37</sub>	122.70
BD (1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	BD*(1) C <sub>32</sub> - H <sub>35</sub>	52.38	LP (1) O <sub>38</sub>	BD*(1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	75.20
BD (1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	BD*(1) N <sub>36</sub> - N <sub>37</sub>	212.88	LP (2) O <sub>38</sub>	RY*(1) H <sub>39</sub>	36.08
BD (1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	BD*(1) O <sub>38</sub> - H <sub>39</sub>	106.73	LP (2) O <sub>38</sub>	RY*(6) H <sub>39</sub>	101.04
CR (1) O <sub>38</sub>	RY*(15) O <sub>38</sub>	30.98	LP (2) O <sub>38</sub>	BD*(2) C <sub>10</sub> - C <sub>15</sub>	21.92
CR (1) O <sub>38</sub>	RY*(16) O <sub>38</sub>	33.38	BD*(2) C <sub>17</sub> - N <sub>37</sub>	BD*(2) C <sub>25</sub> - C <sub>29</sub>	11.62
CR (1) O <sub>38</sub>	RY*(3) H <sub>39</sub>	83.73	BD*(2) C <sub>22</sub> - C <sub>23</sub>	BD*(2) C <sub>24</sub> - C <sub>27</sub>	174.20
CR (1) O <sub>38</sub>	RY*(6) H <sub>39</sub>	1213.44	BD*(2) C <sub>22</sub> - C <sub>23</sub>	. BD*(2) C <sub>25</sub> - C <sub>29</sub>	60.20
CR (1) O <sub>38</sub>	BD*(2) C <sub>17</sub> - N <sub>37</sub>	20.15	BD*(2) C <sub>24</sub> - C <sub>27</sub>	. BD*(2) C <sub>25</sub> - C <sub>29</sub>	121.21



## SONUÇ

Bu çalışmada *N*-(4-metilfenil)-*N*-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin bileşiğinin sentezi literatürde ilk kez gerçekleştirildi. Elde edilen bileşiğin yapısı <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, elementel analiz teknikleriyle aydınlatıldı. Çalışmanın ikinci aşamasında ise Gaussian 09 programıyla bileşiğin teorik hesaplamaları yapıldı. Teorik sonuçlara göre HOMO da elektron yoğunluğu tüm bileşiğe dağılmasına rağmen LUMO' da naftalin halkası üzerinde toplandığı, teorik ve deneysel NMR değerleri karşılaştırıldığında R<sup>2</sup> değerinin <sup>1</sup>H-NMR'de 0,6018 <sup>13</sup>C-NMR'de 0,9749 olarak belirlendi. Deneysel ve teorik FT-IR değerleri

genel olarak uyum içerisinde iken, moleküler parametre hesapları sonucunda elde edilen değerlerin düşük olması nedeniyle metal atomlarıyla kolaylıkla bağlanabileceği tespit edildi. Natural bağ analizi sonucuna göre ise en güçlü elektron alan-veren etkileşimlerin BD (1) O<sub>38</sub> - H<sub>39</sub> ile RY\*(6) H<sub>39</sub> arasında 1936.03kcal/mol olduğu gözlemlendi.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FEFBAP/2014-0003) tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akhter M, Husain A, Azad B, Ajmal M, 2009. Aroylpropionic acid based 2,5- disubstituted-1,3,4-oxadiazoles: Synthesis and their anti-inflammatory and analgesic activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44: 2372–8.
- Akhtar T, Hameed S, Al-Masoudi NA, Loddo R, Colla, PL, 2010. In vitro antitumor and antiviral activities of new benzothiazole and 1,3,4-oxadiazole-2- thione derivatives. *Acta Pharmazie*, 58: 135-49.
- Bharathi D, Hemalatha S, Devadass G, Kumar PR, Shanmugasundaram P, Aanandhi MV, 2010. Synthesis, Characterisation and in-vitro Antiinflammatory and Anthelmintic activities of 1,3,4-Oxadiazole derivatives. *International Journal of Chem Tech Research*, 2(4): 1867-70.
- Bahgat K, Fraihat S, 2015. Normal coordinate analysis, molecular structure, vibrational, electronic spectra and NMR investigation of 4-Amino-3-phenyl-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione by ab initio HF and DFT method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135: 1145-1155.
- Bouabdallah I, Rahal M, Harit T, El Hajbi A, Malek F, Eddike D, Tillard M, Ramdani A, 2013. Hartree-Fock and density functional theory studies on tautomerism of 5,5-diisopropyl-3,3-bipyrazole in gas phase and solution. *Chemical Physics Letters*, 588: 208-214
- Dogan HN, Duran A, Yemni E, 1999. Synthesis and antibacterial activity of 1-(3-hydroxy-2-naphthoyl)-4-substituted thiosemicarbazides. *Drug Metabolism and Drug Interactions*, 15: 187-195
- James ND, Growcott JW, 2009. Zibotentan. *Drugs Future*, 34: 624–633.
- Jayashankar B, Rai KML, Baskaran N, Sathish H.S, 2009. Synthesis and pharmacological evaluation of 1,3,4- oxadiazole bearing bis(heterocycle) derivatives as anti-inflammatory and analgesic agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44: 3898–902.
- Kanthiah S, Kalusalingam A, Velayutham R, Vimala AT, and Beyatricks J, 2011. 5-(2-aminophenyl)-1,3,4- oxadiazole-2(3H)-thione derivatives Synthesis, characterization and antimicrobial evaluation. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 6(1): 64-7.
- Moser A, Range K, York DM, 2010. Accurate Proton Affinity and Gas-Phase Basicity Values for Molecules Important in Biocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114: 13911-13921.
- Naveena CS, Boja P, Kumari NS, 2010. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some disubstituted 1,3,4-oxadiazoles carrying 2-(aryloxymethyl)phenyl moiety. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45:4708-19.
- Oliveira C, Lira B, Barbosa-Filho J, Lorenzo JGF. and Athayde-Filho P, 2012. Synthetic Approaches and Pharmacological Activity of 1,3,4-Oxadiazoles: A Review of the Literature from 2000–2012. *Molecules*, 17: 10192-10291.
- Rostom SAF, Shalaby MA, ElDemellawy MA, 2003. Synthesis of new 1-(4- chlorophenyl)-4-hydroxy-1H-pyrazole-3-carboxylic acid hydrazide analogs and some derived ring systems. A novel class of potential antitumor and anti-HCV agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* .38: 959-74.
- Savarino A, 2006, A historical sketch of the discovery and development of HIV-1 integrase inhibitors. *Expert Opinion on Investigational Drugs*, 15: 1507–1522.
- Shyma PC, Balakrishna K, Peethambar SK, Vijesh AM, 2015. Synthesis, characterization, antidiabetic and antioxidant activity of 1,3,4-oxadiazole derivatives bearing 6-methyl pyridine moiety, *Der Pharma Chemica*, 7(12): 137-145
- Sridhara AM, Reddy KRV, Keshavayya J, Goud PSK, Somashekar BC, Bose P, 2010. Synthesis and antimicrobial activity of 2-substituted [4-(1,3,4-oxadiazol-2-yl methyl)] phthalazin-1(2H)-one derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 4983-9.



## An LC-MS/MS Method Validation for the Phytochemical Quantification of Four Edible Plants

Mustafa Abdullah YILMAZ<sup>1</sup>, Oguz ÇAKIR<sup>2</sup>, Enes ARICA<sup>3</sup>, İsmail YENER<sup>4</sup>, Birol OTLUDİL<sup>5</sup>, Mehmet Hakki ALMA<sup>6</sup>, Abdulselam ERTAŞ<sup>7</sup>

**ABSTRACT:** A comprehensive LC-MS/MS method was developed and validated for the quantification of eight plant phytochemicals (cynarin, caffeic acid, syringic acid, *p*-coumaric acid, *o*-coumaric acid, vanillic acid, ferulic acid, chlorogenic acid) in plants. The developed analytical method was fully validated in terms of linearity, accuracy (recovery), inter and intra-day precision (repeatability), limits of detection and quantification (LOD/LOQ) and relative standard uncertainty (U% at 95% confidence level (k=2)). Chromatographic separation was performed on a reverse phased UHPLC. MS detection was performed using a triple quadrupole mass spectrometer and negative or positive ionization modes were optimized for each analyte. Multiple reaction monitoring (MRM) was used to quantify the analytes, related molecular ions and transition ions were optimized. After method validation, the phytochemical composition of methanolic extracts of some edible plants including artichoke (*Cynara scolymus* L.), broccoli (*Brassica Oleracea* var. *Italica*), cauliflower (*Brassica Oleracea* var. *Botrytis*) and tumble thistle (*Gundelia Tournefortii*) were investigated by the developed and validated LC-MS/MS method. Among the analysed plants, artichoke was by far the richest one in terms of phenolics. Additionally, chlorogenic acid was the most abundant phenolic compound in all plants. Although the studied edible plants were chosen as real samples, the developed LC-MS/MS method is applicable to a wide range of species in plant kingdom.

**Keywords:** Edible plants LC-MS/MS, method validation, phytochemicals.

## Yenilebilir Dört Bitki Türünün Fitokimyasal İçeriğinin Miktersal Tayini için LC-MS/MS Metot Validasyonu

**ÖZET:** Bitkilerde 8 fitokimyasal bileşiğin (sinarin, kafeik asit, sirinjik asit, *p*-kumarik asit, *o*-kumarik asit, vanilik asit, ferulik asit, klorojenik asit) miktersal tayini için kapsamlı bir LC-MS/MS metodu geliştirildi ve validasyon çalışmaları yapıldı. Geliştirilen analitik metot lineerite, gerçeklik (geri kazanım), gün içi ve günlerarası kesinlik (tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik), tespit ve tayin limitleri (LOD/LOQ) ve bağıl standart belirsizlik (% 95 güven aralığında (k=2)) gibi parametreleri içerecek şekilde tam validasyon çalışmaları yapıldı. Kromatografik ayırım ters faz UHPLC sistemi ile yapıldı. Kütle dedeksiyonu ise her analit için negative veya pozitif iyonlaşma modları optimize edilerek üçlü kuadrupol kütle spektrometresi ile gerçekleştirildi. Analitlerin miktersal tayini için çoklu reaksiyon görüntüleme (MRM) kullanıldı, moleküler iyonlar ve ilgili geçiş iyonları ise optimize edildi. Metot validasyonu sonrası, enginar (*Cynara scolymus* L.), brokoli (*Brassica Oleracea* var. *Italica*), karnabahar (*Brassica Oleracea* var. *Botrytis*) ve kenger gibi (*Gundelia Tournefortii*) bazı yenilebilir bitkilerin metanol ekstraktlarının fitokimyasal içerikleri geliştirilen ve valide edilen LC-MS/MS metodu ile tespit edildi. Analiz edilen bitkiler arasında enginar, açık ara farkla fenolik yönünden en zengini olarak belirlendi. Ek olarak, analiz edilen tüm bitkilerde klorojenik asit en bol bulunan bileşen olarak görüldü. Çalışılan örnekler analiz için seçilmiş bitkiler olsa da, geliştirilen LC-MS/MS metodu bitki dünyasındaki pekçok bitkiye uygulanabilir.

**Anahtar kelimeler:** Fitokimyasal, LC-MS/MS, metot validasyonu, yenilebilir bitkiler.

<sup>1</sup> Mustafa Abdullah YILMAZ (0000-0002-4090-7227), Dicle University, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Chemistry, Diyarbakır, Turkey

<sup>2</sup> Oguz ÇAKIR (0000-0002-8006-2054), Dicle University, Institute of Science, Dicle University Science and Technology Research and Application Center, Diyarbakır, Turkey

<sup>3</sup> Enes ARICA (0000-0002-8663-4826), Dicle University, Faculty of Medicine, Department of Forensic Medicine, Diyarbakır, Turkey

<sup>4</sup> İsmail YENER (0000-0002-0988-9462), Dicle University, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, Diyarbakır, Turkey

<sup>5</sup> Birol OTLUDİL (0000-0002-3809-5987), Dicle University, Faculty of Education, Department of Biological Education, Diyarbakır, Turkey

<sup>6</sup> Mehmet Hakki ALMA (0000-0001-7011-3965), Iğdır University, Rectorate of Iğdır University, Iğdır, Turkey

<sup>7</sup> Abdulselam ERTAŞ (0000-0002-2193-8386), Dicle University, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmacognosy, Diyarbakır, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mustafa Abdullah YILMAZ, mustafaabdullahyilmaz@gmail.com

## INTRODUCTION

Natural polyphenols (i.e., phenolic acids, flavonoids, tannins) are compounds that are produced by plants and are involved in their defense mechanisms against biotic and abiotic stressors (Beckman, 2000). The consumption of polyphenol-rich plants such as vegetables and foods has been observed to be beneficial to human and animal health. To exemplify, they are efficient in prevention of cardiovascular disease and cancer (Del Rio et al., 2013; Rodriguez-Mateos et al., 2014; Feliciano et al., 2015; Turati et al., 2015). From the technological food point of view, these metabolites play an important role against oxidative damage, and thus prevent quality deterioration (Shahidi, 1997). However, the continuous request from consumers for a sustainable source and environmentally friendly production has increased scientific interest in the search for potential natural compounds in plant materials (Balasundram et al., 2006).

The globe artichoke (*Cynara scolymus* L.) being a herbaceous perennial crop is widely consumed in the Mediterranean area (Bianco, 2005). Its commercial production makes significant contribution to the agro-economy. Compared to other vegetables, globe artichoke embodies a high level of polyphenolic compounds (Brat et al., 2006; Lattanzio et al., 2009; Lombardo et al., 2010). Nonetheless, it is believed to be a promising source of biopharmaceuticals such as luteolin and mono-/di-caffeoylquinic acids, which are responsible for the therapeutic effects of the artichoke (Jun et al., 2007). Furthermore, antioxidant properties of the artichoke are thought to be related to its rich phenolic content (Mulinacci et al., 2004). For all these reasons, artichoke is regarded as a functional food. Several analytical methods have been reported on phenolic compound investigation in artichoke (Häusler et al., 2002; Sánchez-Rabaneda et al., 2003; Wang et al., 2003; Schütz, 2006; Lombardo et al., 2010).

Epidemiological studies have shown that consumption of *Brassica* vegetables such as broccoli and cauliflower reduces the risk of many

noncommunicable diseases. This health-promoting effects of *Brassica* vegetables, are generally thought to originate from bioactive compounds such as glucosinolates (GSLs) and phenolic compounds (Latte et al., 2011; Sikora and Bodziarczyk, 2012; Kumar and Andy, 2012; Ares et al., 2013). Methods for identification and quantification of the main phenolic compounds in Brassicaceae vegetables have been generally based on HPLC coupled to DAD or MS detectors (Llorach, 2003; Vallejo, 2004; Bahorun, 2004; Ferreres et al., 2005; Harbaum et al., 2007).

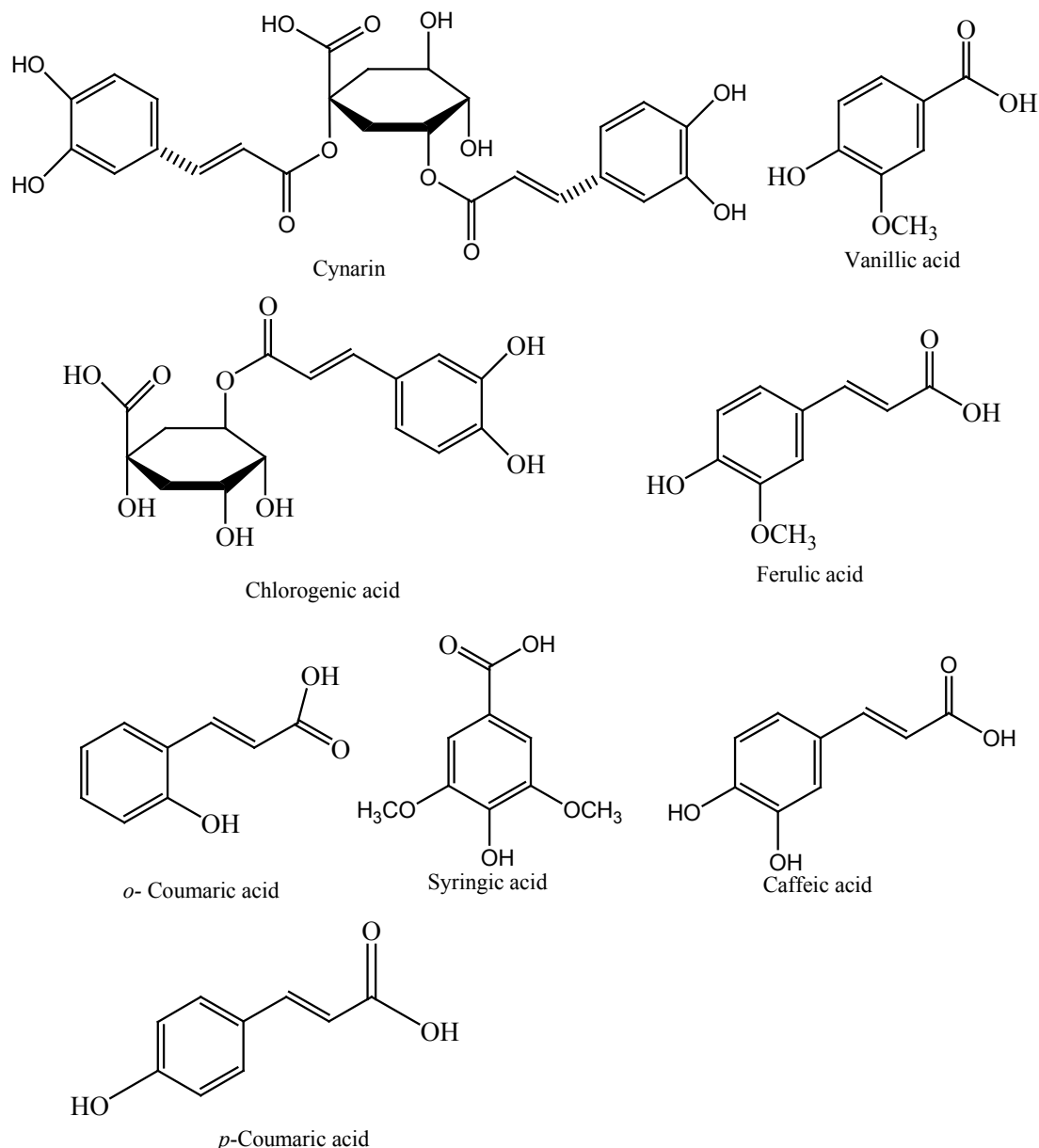
Tumble thistle (*Gundelia Tournefortii* L.) being a member of compositae family is a medicinally important plant, important food source and native to the Asian-temperate zones of Western Asia, namely Turkey, Azerbaijan, Turkmenistan, Cyprus, Egypt, Iran and Israel (Coruh et al., 2007). There are some articles on the bioactivities and chemical contents of tumble thistle, though not many. Haghi et al. (2011) investigated the caffeic acid derivatives in *Gundelia tournefortii* by HPLC.

The goal of this study was to develop and validate an LC-MS/MS method for the simultaneous and quantitative determination of phenolic compounds in vegetables. In this case, the phytochemical composition of methanolic extracts of some edible plants including artichoke (*Cynara scolymus* L.), broccoli (*Brassica Oleracea* var. *Italica*), cauliflower (*Brassica Oleracea* var. *Botrytis*) and tumble thistle (*Gundelia Tournefortii*).

## MATERIALS AND METHODS

### Chemicals

Cynarin (95%), caffeic acid (98%), syringic acid (95%), *p*-coumaric acid (98%), *o*-coumaric acid (97%), vanillic acid (97%), ferulic acid (99%), chlorogenic acid (95%), formic acid (98%), ammonium formate (99%) were purchased from Sigma Aldrich Co (Figure 1). HPLC grade methanol was obtained from Merck and ultrapure water was obtained from Sartorius arium® pro ultrapure water system.



**Figure 1.** Phenolic compounds used in the LC-MS/MS method

1mg/mL stock solutions of 8 phenolic compounds were prepared from their solid forms. They were stored at  $-20^{\circ}\text{C}$  when not studied. Afterwards, related calibration solutions were prepared by diluting these standard stocks.

#### Plant Material

Fresh artichoke, cauliflower, broccoli and tumble thistle samples, cultivated in Turkey, were purchased from a commercial local market. Then, the vegetables were separated into different parts except from tumble thistle (artichoke; heart, outer stem, inner stem, outer leaves, inner leaves, cauliflower; stem, leaves, head,

broccoli; outer stem, inner stem, leaves, head). After being purchased, vegetable samples were transported directly to the lab, washed with deionized water and stored at  $4^{\circ}\text{C}$  prior to be used.

#### Extraction Protocol

Firstly, fresh plant samples were divided into different parts, each part was homogenized by laboratory mixer and 10 grams of the samples were macerated with methanol three times ( $3 \times 10$  mL). After that, the extracts were filtered through  $0.2 \mu$  microfiber syringe filter and put into HPLC vial prior to injection.

## Instrumentation and Chromatographic Conditions

LC-MS/MS analyzes of 8 phenolic compounds were performed by using a Nexera model Shimadzu UHPLC coupled to a tandem MS instrument. The liquid chromatography was equipped with LC-30AD binary pumps, DGU-20A3R degasser, CTO-10ASvp column oven and SIL-30AC autosampler. The chromatographic separation was performed on a C18 reversed-phase ACE 3, 150× 4.6 mm analytical column. The column temperature was fixed at 30°C. The elution gradient consisted of mobile phase A (water, 5 mM ammonium formate and 0.1% formic acid) and mobile phase B (methanol, 5 mM ammonium formate and 0.1% formic acid). The gradient program with the following proportions of solvent B was applied t (min), B%: (0, 10), (30, 90), (10,14) (90), (14.01, 20), (30). The solvent flow rate was maintained at 0.5 mL/min and injection volume was settled as 2  $\mu$ L.

### MS Instrumentation

MS detection was performed using Shimadzu LCMS 8040 model triple quadrupole mass spectrometer equipped with an ESI source operating in negative ionization mode. LC-MS/MS data were collected and processed by LabSolutions software (Shimadzu, Kyoto, Japan). The multiple reaction monitoring (MRM) mode was used to quantify the analyzes: the assay of investigated compounds was performed following two transitions per compound, the first one for quantitative purposes and the second one for confirmation. The optimum ESI conditions were determined as interface temperature; 350°C, DL temperature; 250°C, heat block temperature; 400°C, nebulizing gas flow (nitrogen); 3 L min<sup>-1</sup> and drying gas flow (nitrogen); 15 L min<sup>-1</sup>.

### LC-MS/MS Method Validation And Quantitative Analysis

In this study, before the method validation process, chromatographic and mass spectrometric conditions were optimized. To do this; different columns, mobile phases (acetonitrile-water, methanol-water etc.), mobile phase additives (ammonium acetate-acetic acid, ammonium formate-formic acid, ammonium hydroxide), column temperatures and HPLC flow rates, were tried and the ones that serve for the best chromatographic separation and mass ionization efficiencies were chosen for our method.

Following the optimization of chromatographic and MS conditions, the LC-MS/MS method was fully validated for the quantification of 8 phenolic compounds (cynarin, caffeic acid, syringic acid, *p*-coumaric acid, *o*-coumaric acid, vanillic acid, ferulic acid, chlorogenic acid) in edible plants. The performance characteristics of the developed method were determined by using standard solutions, spiked and non-spiked samples. Within this context, the developed method was fully validated in terms of linearity, accuracy (recovery), inter-day and intra-day precision (repeatability), limits of detection and quantification (LOD/LOQ) and relative standard uncertainty (U% at 95 % confidence level (k=2)). Parameters related to the LC-MS/MS method validation studies are given in Table 1.

### Linearity

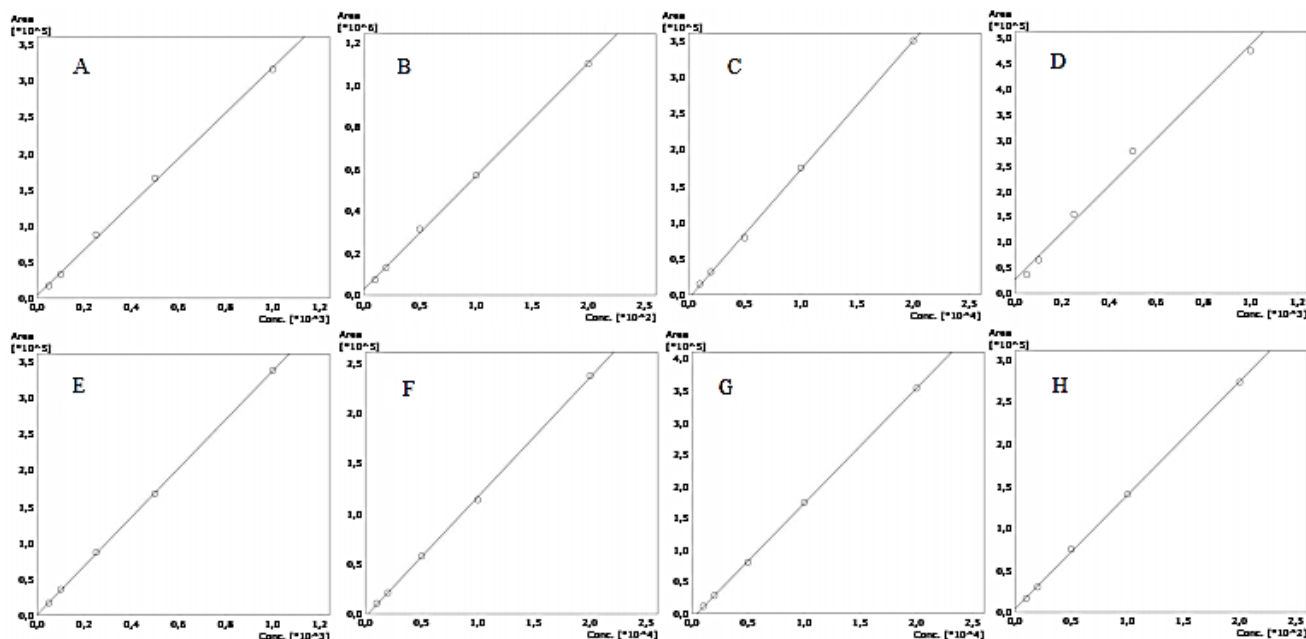
A calibration study was carried out over a wide concentration range in order to adapt to the broad spectrum of plants with significant phenolic content. The linearity studies were performed using external standard calibration curve with six concentration levels for each analyte, and each concentration level was assayed in triplicate. The developed method showed to be linear for all compounds, between the ranges of tested concentrations during the validation of the method with  $R^2 \geq 0.9923$ . The equations for the calibration curves and the determination coefficients ( $R^2$ ) are shown in Table 1. Calibration graphs of the analytes are given in Figure 2.

### Accuracy (Recovery) and Precision (Repeatability)

Accuracy and precision studies of the method were performed by standard addition to a selected vegetable (cauliflower stem) extract. For intra-day variability assessment, spiked samples were measured for six replicates within a single day, whereas spiked samples were examined in six replicates per day for three consecutive days to conduct inter-day assay. As a result of the intra-day and inter-day studies, recovery and %RSD values were calculated to determine the accuracy and precision (Table 1). The recovery was calculated with the following equation: recovery (%) = (amount found – original amount)/amount spiked  $\times$  100%.

**Table 1.** Analytical parameters that belong to the LC-MS/MS method (<sup>a</sup>RT: Retention time, <sup>b</sup>Mother ion(*m/z*): Molecular ions of the standard compounds (*m/z* ratio), <sup>c</sup>R<sup>2</sup>: Coefficient of determination, <sup>d</sup>RSD: Relative standard deviation, <sup>e</sup>LOD/LOQ ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ): Limit of detection/quantification, <sup>f</sup>U (%):percent relative uncertainty at 95% confidence level ( $k = 2$ )

No	Analytes	RT <sup>a</sup>	Mother ion ( <i>m/z</i> ) <sup>b</sup>	Fragment ions	Ion. mode	Equation	R <sup>2c</sup>	RSD% <sup>d</sup>		Linearity Range ( $\mu\text{g/L}$ )	LOD/LOQ ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ) <sup>e</sup>	Recovery (%)		
								Interday	Intraday			Interday	Intraday	
1	Cynarin	5.75	515.00	353.1-179.1	Neg	$y=313.8x+4481.7$	0.9989	0.0159	0.0166	50-1000	11.21/13.12	1.0098	1.0109	0.0321
2	Caffeic acid	6.87	179.10	135.1-134.1	Neg	$y=5368.4x+29065.3$	0.9994	0.0179	0.0178	10-200	2.58/3.61	1.0057	1.0040	0.0326
3	Syringic acid	6.96	197.10	182.1-123.1	Neg	$y=17.8x-5334.0$	0.9994	0.0042	0.0451	1000-20000	286.51/339.87	0.9998	1.0015	0.0099
4	<i>p</i> -Coumaric acid	8.10	163.10	119.1-93.0	Neg	$y=458.9x+26917.5$	0.9923	0.0094	0.0096	50-1000	8.62/9.92	1.0029	0.9960	0.0196
5	<i>o</i> -Coumaric acid	9.44	163.10	119.1-93.0	Neg	$y=335.6x+1119.9$	0.9999	0.0204	0.0132	50-1000	12.84/13.63	1.0058	1.0045	0.0308
6	Vanillic acid	7.01	167.1	152.1-108.1	Neg	$y=11.9x-2594.3$	0.9996	0.0050	0.0056	1000-20000	290.54/361.78	1.0011	1.0048	0.0122
7	Ferulic acid	8.14	193.1	178.1-134.1	Neg	$y=18.1x-7913.3$	0.9999	0.0064	0.0066	1000-20000	114.24/141.67	1.0016	1.0002	0.0143
8	Chlorogenic acid	5.60	353.00	191.1-85.0	Neg	$y=1348.8x+4243.4$	0.9996	0.0072	0.0052	10-200	2.35/2.81	0.9994	1.0006	0.0146



**Figure 2.** Calibration curves for the analytes studied in the LC-MS/MS method (A: Cynarin, B: Caffeic acid, C: Syringic acid, D: *p*-Coumaric acid, E: *o*-Coumaric acid, F: Vanillic acid, G: Ferulic acid, H: Chlorogenic acid)

### Detection and Quantification Limits (LOD/LOQ)

In order to determine LOD and LOQ values for the analytes used in the LC-MS/MS method, analyte mixture were spiked at 10 identical samples prepared from a selected extract at the lowest concentration signaled by the standards and injected to the instrument. LOD and LOQ values detected for the analytes were as; 11.21/13.12 for cynarin, 2.58/3.61 for caffeic acid, 286.51/339.87 for syringic acid, 8.62/9.92 for *p*-coumaric acid, 12.84/13.63 for *o*-coumaric acid, 290.54/361.78 for vanillic acid, 114.24/141.67 for ferulic acid and 2.35/2.81 for chlorogenic acid. LOD

and LOQ values were calculated according to the following equations (Table 1):

$$\text{LOD} = \text{Mean} + 3 \times \text{Standard Deviation}$$

$$\text{LOQ} = \text{Mean} + 10 \times \text{Standard Deviation}$$

### Relative Standard Uncertainty ( $U^{95}$ )

Standard uncertainties of the analytes were determined by the accuracy (recovery) and precision (repeatability) studies according to EURACHEM Guide (EURACHEM CITAC Guide, 2004).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Quantitative analysis of Phenolic Compounds by LC-MS/MS

After method validation, the phytochemical composition of different parts of methanolic extracts of the studied fresh edible vegetables including artichoke (*Cynara scolymus* L.), broccoli (*Brassica Oleracea* var. *Italica*), cauliflower (*Brassica Oleracea* var. *Botrytis*) and tumble thistle (*Gundelia Tournefortii*) were investigated by the developed and validated LC-

MS/MS method. The quantitation results and representative chromatograms (chromatograms of standard chemicals and ) were given Table 2 and Figure 3, respectively.

According to the results, syringic, *o*-coumaric and ferulic acids weren't detected in any parts of the extracts. In addition, chlorogenic acid was the most abundant phenolic compound present in all extracts. Nevertheless, heart ( $19651.38 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) and inner leaves ( $14738.88 \mu\text{g g}^{-1}$  plant) of artichoke sample contained the highest



amounts of chlorogenic acid. Similarly, tumble thistle ( $6863,64 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant), outer and inner stems of artichoke ( $5162,88$  and  $3747,32 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant, respectively), outer leaves of artichoke ( $2806,88 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) and head parts of broccoli ( $2075,66 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) were rich in terms of chlorogenic acid. On the other hand, chlorogenic acid content of cauliflower-stem and broccoli-inner stem extracts were quite low.

Moreover, the heart ( $168.42 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) and inner leaf ( $635.63 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) parts of the artichoke are the only extracts containing vanillic acid. Inner stem part of artichoke ( $58.83$

$\mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) was the most abundant extract containing caffeic acid. Inner leaves of artichoke ( $21.95 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant), tumble thistle ( $25.52 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) and head of broccoli ( $25.86 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) were also rich in caffeic acid compared to other extracts. Besides, head of cauliflower ( $135.20 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) was the richest extract containing *p*-coumaric acid. When it comes to cynarin content, artichoke parts were the only extracts containing cynarin. Inner leaves ( $157.81 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant), outer leaves ( $106.22 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) and heart ( $82.45 \mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) parts of the artichoke were the most abundant extracts containing cynarin.

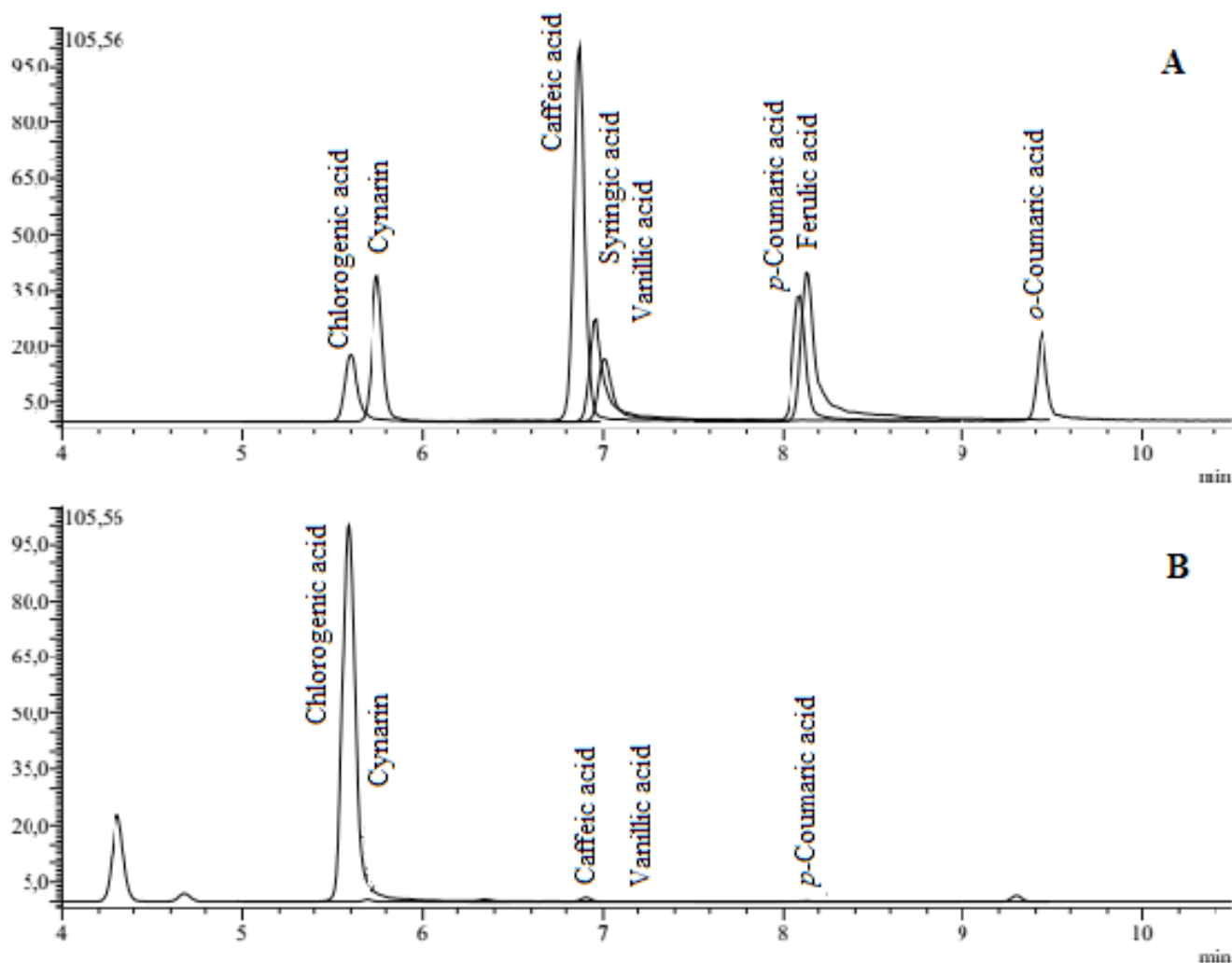


Figure 3. LC-MS/MS TIC chromatograms of A: Standard analytes, B: Artichoke inner leaf sample

**Table 2.** Quantitative results ( $\mu\text{g}$  analyte/g plant) for the phenolic analysis of samples by LC-MS/MS

Samples	Cynarin	Caffeic acid	syringic acid	<i>p</i> -Coumaric acid	<i>o</i> -Coumaric acid	Vanillic acid	Ferulic acid	Chlorogenic acid
Artichoke-heart	82.45	71	N.D. <sup>a</sup>	4.07	N.D.	168.42	N.D.	19651.38
Artichoke-outer stem	24.41	13.66	N.D.	6.5	N.D.	N.D.	N.D.	5162.88
Artichoke-inner stem	31.36	53.83	N.D.	5.48	N.D.	N.D.	N.D.	3747.32
Artichoke-inner leaf	157.81	21.95	N.D.	49.67	N.D.	635.63	N.D.	14738.88
Artichoke-outer leaf	106.22	3.96	N.D.	38.6	N.D.	N.D.	N.D.	2806.88
Tumble thistle	N.D.	25.52	N.D.	9.17	N.D.	N.D.	N.D.	6863.64
Cauliflower-stem	N.D.	0.84	N.D.	32.29	N.D.	N.D.	N.D.	45.37
Cauliflower-leaf	N.D.	1.52	N.D.	15.97	N.D.	N.D.	N.D.	326.61
Cauliflower-head	N.D.	1.13	N.D.	135.2	N.D.	N.D.	N.D.	524.99
Broccoli-head	N.D.	25.86	N.D.	14.91	N.D.	N.D.	N.D.	2075.66
Broccoli-leaf	N.D.	3.32	N.D.	9.4	N.D.	N.D.	N.D.	1675.51
Broccoli-outer stem	N.D.	1.82	N.D.	9.64	N.D.	N.D.	N.D.	245.58
Broccoli-inner stem	N.D.	0.88	N.D.	15.89	N.D.	N.D.	N.D.	20.68

<sup>a</sup> N.D.: Not detected

In a previous study on Brazilian vegetables, it was reported the caffeic acid content of artichoke and broccoli (Tiveron, 2012). Furthermore, Hagi et al. reported the chlorogenic acid and caffeic acid contents of tumble thistle in their study (Hagi, 2011). In another study, Negro et al. reported the chlorogenic acid and caffeic acid contents in artichoke plant tissues (Negro, 2012).

## CONCLUSION

A rapid LC-MS/MS method was developed for the simultaneous and quantitative determination of eight phenolic compounds in plant tissues. The developed LC-MS/MS method was fully validated in terms of linearity, accuracy (recovery), inter and intra-day precision (repeatability), limits of detection and quantification (LOD/LOQ) and relative standard uncertainty (U% at 95% confidence level (k=2)). In the current study, the phytochemical

composition of methanolic extracts of different parts of some edible plants including artichoke (*Cynara scolymus* L.), broccoli (*Brassica Oleracea var. Italica*), cauliflower (*Brassica Oleracea var. Botrytis*) and tumble thistle (*Gundelia Tournefortii*) were investigated. According to the results, syringic, *o*-coumaric and ferulic acids weren't detected in any parts of the extracts. Additionally, chlorogenic acid was the most abundant phenolic compound present in all extracts. Nevertheless, heart (19651.38  $\mu\text{g g}^{-1}$  fresh plant) and inner leaves (14738.88  $\mu\text{g g}^{-1}$  plant) of artichoke sample contained the highest amounts of chlorogenic acid.

## ACKNOWLEDGEMENT

Authors would like to thank Dicle University Science and Technology Research and Application Center (DUBTAM) for opening its laboratory facilities during the study

## REFERENCES

- Ares AM, Nozal MJ, Bernal J, 2013. Extraction: chemical characterization and biological activity determination of broccoli health promoting compounds. *Journal of Chromatography A*, 1313: 78–95.
- Bahorun T, Luximon-Ramma A, Crozier A and Aruoma, OI, 2004. Total phenol, flavonoid, proanthocyanidin and vitamin C levels and antioxidant activities of Mauritan vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84: 1553–1561.
- Balasundram N, Sundram K, Samman S, 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99: 191–203.
- Beckman C H, 2000. Phenolic-storing cells: keys to programmed cell death and periderm formation in wilt disease resistance and in general defence responses in plants? *Physiological Molecular Plant Pathol* 57: 101–110.
- Bianco VV, 2005. Present situation and future potential of artichoke in the mediterranean basin. *Acta Hort.* 681: 39–58.
- Brat P, Georgé S, Bellamy A, Chaffaut LD, Scalbert A, Mennen L, Arnault N, Amiot MJ, 2006. Daily polyphenol intake in France from fruit and vegetables. *The Journal of Nutrition*, 136: 2368–2373.
- Coruh N, Sagdicoglu Celep AG, Ozgokce F, Iscan M, 2007. Antioxidant capacities of *Gundelia tournefortii* L. extracts and inhibition on glutathione-S-transferase activity. *Food Chemistry*, 100(3): 1249–1253.
- Del Rio D, Rodriguez-Mateos A, Spencer JP, Tognolini M, Borges M, Crozier A, 2013. Dietary (poly)phenolics in human health: structures, bioavailability, and evidence of protective effects against chronic diseases. *Antioxidants Redox Signaling* 18: 1818–1892.
- EURACHEM CITAC Guide CG4. 2004. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd ed.; Ellison, S. L. R., Williams, A., Eds.; available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
- Feliciano RP, Pritzel S, Heiss C, Rodriguez-Mateos A, 2015. Flavonoid intake and cardiovascular disease risk. *Current Opinion Food Science* 2: 92–99.
- Ferreres F, Valentão P, Llorach R, Pinheiro C, Cardoso L, Pereira JA, Seabra RM, Andrade PB, 2005. Phenolic compounds in external leaves of tronchuda cabbage (*Brassica oleracea* L. Var. *costata* DC). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 2901–2907.
- Haghi G, Hatami A, Arshi R, 2011. Distribution of caffeic acid derivatives in *Gundelia tournefortii* L. *Food Chemistry*, 124: 1029–1035.
- Harbaum B, Hubbermann EM, Wolff C, Herges R, Zhu Z and Schwarz K, 2007. Identification of flavonoids and hydroxycinnamic acids in Pak Choi varieties (*Brassica campestris* L. spp. *Chinensis* var. *communis*) by HPLC–ESI–MSn and NMR and their quantification by HPLC–DAD. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 8251–8260.
- Häusler M, Ganzera M, Abel G, Popp M and Stuppner H, 2002. Determination of caffeoylquinic acids and flavonoids in *Cynara scolymus* L. by high performance liquid chromatography. *Chromatographia*, 56: 407–411.
- Jun NJ, Jang KC, Kim SC, Moon DY, Seong KC, Kang KH, Tandang L, Kim PH, Cho SK, Park KH, 2007. Radical scavenging activity and content of cynarin (1,3-dicaffeoylquinic acid) in Artichoke (*Cynara scolymus* L.). *Journal of Applied Biological Chemistry*, 50: 244–248.
- Kumar S, Andy A, 2012. Health promoting bioactive phytochemicals from Brassica. *International Food research Journal*, 19: 141–152.
- Lattanzio V, Kroon PA, Linsalata V and Cardinali A, 2009. Globe artichoke: A functional food and source of nutraceutical ingredients. *Journal of Functional Foods*, 1: 131–144.
- Latte KP, Appel K, Lampen A, 2011. Health benefits and possible risks of broccoli—an overview. *Food and Chemical Toxicology*. 49: 3287–3309.
- Llorach R, Gil-Izquierdo A, Ferreres F and Tomás-Barberán FA, 2003. HPLC/DAD-MS/MS ESI characterization of unusual highly glycosylated acylated flavonoids from cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis*) agroindustrial byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 3895–3899.
- Lombardo S, Pandino G, Mauromicale G, Knödler M, Carle R and Schieber A, 2010. Influence of genotype, harvest time and plant part on polyphenolic composition of globe artichoke [*Cynara cardunculus* L. var. *scolymus* (L.) Fiori]. *Food Chemistry*, 119: 1175–1181.
- Mulinacci N, Prucher D, Peruzzi M, Romani A, Pinelli P, Giaccherini C and Vincieri F F. 2004. Commercial and laboratory extracts from artichoke leaves: Estimation of caffeoyl esters and flavonoidic compounds content. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 34: 349–357.
- Negro D, Montesano V, Grieco S, Crupi P, Sarli G, De Lisi A, Sonnante G, 2012. Polyphenol compounds in artichoke plant tissues and varieties. *Journal of Food Science*, 77: 244–252.
- Rodriguez-Mateos A, Vauzour D, Krueger CG, Shanmuganayagam D, Reed J, Calani L, Mena P, Del Rio D, Crozier A, 2014. Bioavailability, bioactivity and impact on health of dietary flavonoids and related compounds: an update. *Archives of Toxicology*, 88: 1803–1853.
- Sánchez-Rabaneda F, Jáuregui O, Lamuela-Raventós RM, Bastida J, Viladomat F and Codina C, 2003. Identification of phenolic compounds in artichoke waste by high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1008: 57–72.
- Schütz K, Muks E, Carle R and Schieber A, 2006. Quantitative determination of phenolic compounds in artichoke-based dietary supplements and pharmaceuticals by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 8812–8817.
- Shahidi F, 1997. Natural Antioxidants: An Overview, in ‘Natural Antioxidants: Chemistry, Health Effects and Applications’, IL, AOCS Press, Champaign, 1–7.
- Sikora E, Bodzarczyk I, 2012. Composition and antioxidant activity of kale (*Brassica oleracea* L: Var. *acephala*) raw and cooked. *Technologia Alimentaria*, 11: 239–248.
- Tiveron AP, Melo PS, Bergamaschi KB, Vieira TM, Regitano-d’Arce MA, Alencar SM, 2012. Antioxidant activity of Brazilian vegetables and its relation with phenolic composition. *International Journal of Molecular Sciences*, 13: 8943–8957.
- Turati F, Rossi M, Pelucchi C, Levi F, La Vecchia C, 2015. Fruit and vegetables and cancer risk: a review of southern European studies. *The British of nutrition*, 2: 102–110.
- Vallejo F, Tomás-Barberán FA and Ferreres F, 2004. Characterisation of flavonols in broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica*) by liquid chromatography–UV diodearray detection–electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1054: 181–193.
- Wang M, Simon JE, Aviles IF, He K, Zheng QY and Tadmor Y, 2003. Analysis of antioxidative phenolic compounds in artichoke (*Cynara scolymus* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 601–608.



## Yeni Jenerasyon TREN ve Jeffamine® D230 Çekirdekli PEG Sonlu PAMAM Dendrimerler: Sentezi, Karakterizasyonu, Sulfametoksazol (SMZ) İçin Kompleks ve İn Vitro Salımı Çalışması

Mustafa Ulvi GÜRBÜZ<sup>1</sup>, Ali Serol ERTÜRK<sup>2</sup>, Metin TÜLÜ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Sulfametoksazol (SMZ) bir antibiyotiktir ve trimetoprim ile bakteriyostatik ve idrar yolu enfeksiyonlarının tedavisinde yaygın olarak kullanılır. SMZ ile ilgili sorun, zayıf su çözünürlüğü, dolayısıyla klinik uygulamalarda düşük biyoyararlanımıdır. Bu çalışmada, yeni jenerasyon TREN (T) ve Jeffamine® D230 (D) çekirdekli PEG bisamin sonlu (T5.PEG COOH ve D5.PEG COOH) PAMAM dendrimer sentezlendi. Sentezlenen dendrimerler, <sup>1</sup>H NMR ve ATR-FTIR ile karakterize edilerek SMZ'nin ilaç taşıyıcı ve *in vitro* salımı çalışması araştırıldı. PAMAM dendrimerin SMZ'nin çözünürlüğünü arttırmada ki rol'ü 0.002 M dendrimer varlığında 54 kat ve T5.PEG COOH> D5.PEG COOH azalan sıralamada belirlendi. *In vitro* salımı çalışması gösteriyor ki, 2 saat sonra SMZ'den en yavaş salımı SMZ-T5.PEG COOH (% 12.3) ilaç-dendrimer çözeltisinde gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** İlaç taşıyıcı sistem, pegilasyon, poly(amidoamin) pamam, sulfametoksazol

## New-Generation TREN and Jeffamine® D230 Core PEG Terminated PAMAM Dendrimers: Synthesis, Characterization, Complexation

**ABSTRACT:** Sulfamethoxazole (SMZ) is an antibiotic and used widely in the treatment of bacteriostatic and urinary tract infections with trimethoprim. The problem with SMZ is its poor water solubility, therefore, low bioavailability in clinical applications. In this study, we synthesized new-generation TREN and Jeffamine® D230 core PEG bisamine terminated (T5.PEG COOH and D5.PEG COOH) PAMAM dendrimers. Synthesized dendrimers were characterized by <sup>1</sup>H NMR, and ATR-FTIR investigated as drug carriers of SMZ and *in vitro* release studies. The role of PAMAM dendrimer in the solubility enhancement of SMZ was in the decreasing order of T5.PEG COOH> D5.PEG COOH, and 54-fold in the presence of 0.002 M dendrimer. In *in vitro* release studies showed that after 2h, the slowest release of SMZ was observed from the drug-dendrimer solution of SMZ-T5.PEG COOH (% 12.3).

**Keywords:** Drug delivery system, pegylation, poly(amidoamine) pamam, sulfamethoxazole

<sup>1</sup> Mustafa Ulvi GÜRBÜZ (0000-0002-8684-5746), Metin TÜLÜ (0000-0001-9791-4922), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya, İstanbul, Turkey

<sup>2</sup> Ali Serol ERTÜRK (0000-0001-5352-7939), Adıyaman Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya, Adıyaman, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mustafa Ulvi GÜRBÜZ, mustafaulvig@gmail.com

## GİRİŞ

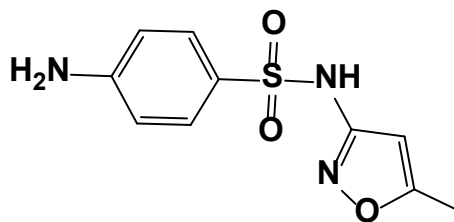
Kansere bağlı ölümlerin son yıllarda dünya çapında hızlı bir artış göstermektedir. WHO istatistiklerine göre 2030 yılına kadar kanserden ölenlerin sayısında % 45 artış öngörülmektedir (Thanki et al., 2013). Bu sağlık problemini çözmek amacıyla ilaç sektörü yeni anti-kanser ilaçları geliştirmek için büyük paralar ve çalışmalar sarf etmektedir (Maeda, 2012). Fakat yeni geliştirilen ilaçların çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı vücut içerisinde etkili bir biyoyararlılık gösterememesi ve tümörlü dokunun yanı sıra sağlıklı doku ve organlarda etkili olması gibi bazı dezavantajları vardır. Kan dolaşımındaki anti-kanser ilaçları böbrekler tarafında hızlı bir şekilde emilerek dışarıya atılmaları sebebiyle kanser hastalarına sıklıkla aynı tedavi uygulanmaktadır (Okuda et al., 2006; Jain and Bharatam, 2014). Anti-kanser ilaçların kanserli hücreyi hedefleyerek doğru zaman ve miktarda kontrollü salınımı gerçekleştirmek için nanopartiküller, lipozomlar, miseller, polimerler ve dendrimerler gibi biyomalzemeler kullanılmaktadır (Oerlemans et al., 2010).

Dendrimerlerin monodispersitesi, suda çözünürlüğü, kapsülleme yeteneği ve çok sayıda fonksiyonel uç grupları gibi fiziksel karakterleri, bu makro molekülleri ilaç taşıma aracı olarak kullanılması için uygun bir aday yapmaktadır (Morgan et al., 2006). Dendrimerlerin ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılmasında üç temel özelliğinden yararlanılmaktadır. Bunlardan birincisi, suda çok az çözünen birçok ilacın yapısının getirdiği avantajlar sayesinde çözünürlüğünü ve biyoyararlılığını artırabilmekte; ikincisi, boyutlarının kontrol edilebilir olmasından dolayı böbrek eşiğini aştığından dolayı böbreklerde filtrelenmediğinden kan dolaşımında daha uzun süre kalabilmekte; üçüncüsü ise, dendrimerin yüzey gruplarını hedeflendirme grupları ile modifiye edilerek ilacın hedef bölgeye ulaşmasını sağladığı gibi, ilacın sağlıklı dokulara etkisini azaltabilmektedir (Caminade and Turrin, 2014). Farmasötik alanında geniş uygulama alanlarına sahip olmasına rağmen, amin sonlu dendrimerlerin sitotoksisite

ve hemolitik toksisite özellik göstermesinden dolayı biyolojik sistemlerde kullanımını kısıtlamaktadır (Kesharwani et al., 2014). Toksikiteyi minimize etmek için biyoyumlu dendrimer sentezlemek (nötral ve anyonik foksiyonel gruplu) veya dendrimer yüzeyini toksik olmayan yüzey gruplarıyla modifiye etmek gerekmektedir (Jevprasesphant et al., 2003; Agrawal et al., 2007; Medina and El-Sayed, 2009).

Biyoyumlu polietilen glikol (PEG) maddesi toksik, immünojenik ve antijenik olmayan, suda yüksek çözünürlüğe sahip polimerik yapılardır (Zhu et al., 2010). PAMAM dendrimerin yüzeyini PEG ile modifiye edilerek, dendrimerin toksisite sorunlarının üstesinden gelmek, etkin maddenin ve taşıyıcı sistemin çözünürlüğünü arttırmak ve artırılmış geçiş ve alıkonma etkisiyle etken maddenin tümöre alınımı arttırmak amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır (Luo et al., 2002). Dendrimerlerin yüzeyi PEG ile modifiye edilerek biyoyumlu dendrimerler elde edilmesinin yanı sıra etken maddeyi veya hedeflendirme ligandlarını dendrimerlere PEG aracılığıyla kovalent bağlarla konjuge edilebilmektedir (Zhang et al., 2010; Zhao et al., 2010; Ohya et al., 2016). Bu sayede ilaçların çözünürlüğünü ve kararlılığının arttırmakla birlikte, ilaç taşıyıcı sistemin hedef bölgeye ulaştığında etken maddenin asit ortamında salınımlı gerçekleşirebilir (Öztürk et al., 2017).

Son çalışmamızda TREN (T) ve Jeffamine® D230 (D) çekirdekli yüksek jenerasyonlu PAMAM türü dendrimer sentezini ve karakterizasyonu gösterildi (Ertürk et al., 2017b; Gürbüz et al., 2017). Bu çalışmada (T) ve (D) çekirdekli ester sonlu PAMAM dendrimerin (D4.5.COOCH<sub>3</sub> ve T4.5.COOCH<sub>3</sub>) ~ % 10 oranında PEG bisamin ile modifiye edildikten sonra geriye kalan ester grupları hidroliz edilerek çözünürlüğü çok düşük olmasından dolayı, kanın içinde hızlı emilmemesi, plazma proteinleriyle yetersiz ilişkisi ve birçok yan etkisi (ateş, deri döküntüsü, hematolojik bozukluk, vb.) gibi olumsuz etkileri neden olan sulfametoksazol (SMZ) (Şekil 1) ile fiziksel etkileşimlerini sağlayarak ilacın sudaki çözünürlüğü araştırıldı.



Şekil 1. SMZ kimyasal özellikleri:  $\lambda_{max} = 256$  nm, pKa = 6.16 ve 1.97, Moleküler ağırlık = 253.27 g mol<sup>-1</sup>

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyaller ve cihazlar

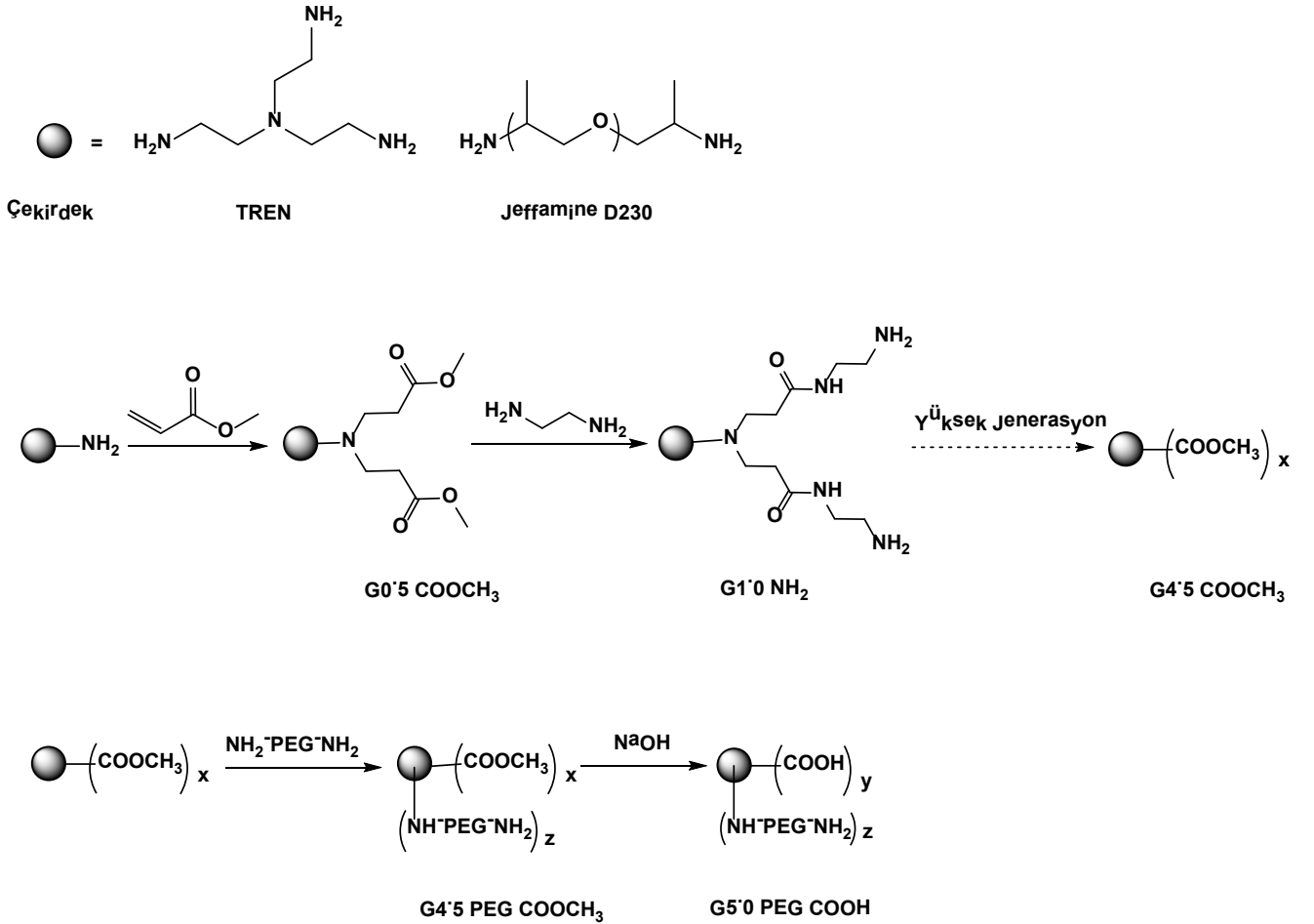
Tris (2-aminoethyl)amin (TREN), Jeffamine® D230, PEG bisamin ( $M_n \approx 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ), etilendiamin (EDA), metilakrilat, metanol, n-butanol, NaOH ve sulfametoksazol (SMZ) Sigma-Aldrich firmasından temin edildi, Bütün çözeltiler 18.2 MΩ Millipore Milli-Q cihazından elde edilen ultra saf ile hazırlandı. NMR ölçümleri Bruker 500 MHz cihazı kullanılarak alındı. UV-Vis spektrumları PG T70 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak alındı. İnfrared spektrum ölçümleri için ATR-FTIR Bruker Tensor 27 ( $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) spektrofotometresi kullanıldı.

### PAMAM Dendrimerin Sentezi

(T) ve (D) çekirdekli PAMAM dendrimerlerin PEG bisamin ile yapılan yüzey modifikasyonu son çalışmamıza göre yapıldı (Gürbüz et al., 2016). 20 mL

metanol içerisindeki ester sonlu PAMAM türü dendrimer çözeltilerin (D4.5.COOCH<sub>3</sub> ve T4.5.COOCH<sub>3</sub>) üzerine metanol de çözülmüş olan PEG bisamin (ester sayısının % 10) maddesi argon atmosferi altında 0 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı.

Reaksiyon bittikten sonra ortamdaki çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Sıvı fazlı polimer destekli alıkonma (LPR) yönteminde 15 psi N<sub>2</sub> basınçta, metanol çözücüsü içerisinde, 10 kDa membranlar kullanılarak saflaştırma işlemi yapıldı. Son çözelti döner buharlaştırıcı ile uçuruldu. Sarımsı sıvı madde elde edildi. Elde edilen D5.PEG COOCH<sub>3</sub> ve T5.PEG COOCH<sub>3</sub> maddelerini NaOH (ester sayısının 1.5 katı) ile 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılarak beyaz katı D5.PEG COOH ve T5.PEG COOH maddeleri elde edildi (Şekil 2 ve Çizelge 1).



Şekil 2. PEG bisamin sonlu PAMAM dendrimerlerin sentezi

**Çizelge 1.** PEG bisamin sonlu PAMAM dendrimerlerin kimyasal özellikleri

Dendrimer	x	y	z
% 10 PEGilasyon			
D4.5.PEG COOCH <sub>3</sub>	56	-	8
T4.5.PEG COOCH <sub>3</sub>	86	-	10
D5.PEG COOH	-	56	8
T5.PEG COOH	-	86	10

### SMZ-PAMAM Dendrimer Komplekslerin Hazırlanması

SMZ-PAMAM dendrimer kompleksleri önceki çalışmalarımıza göre hazırlandı (Ertürk et al., 2017b, 2017a; Gürbüz et al., 2017). 1:1 molar oranında SMZ-PAMAM karışımları metanolde çözüldü. 24 saat süre boyunca 37 °C sıcaklıkta ve 250 rpm hızında karıştırıldı.

Döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırıldı ve geriye kalan çökeltiye saf su ilave ederek 2 saat boyunca karışması sağlandı. Daha sonra 0.45 µm'lik gözeneklere sahip süzgeç kâğıdı ile filtre edildi. SMZ-PAMAM dendrimer kompleksleri UV-Vis (230-400 nm) cihazı ile analizi yapıldı.

### UV-Vis Karakterizasyonu

SMZ-PAMAM dendrimer kompleksleri metanol ile son konsantrasyon 12.5 µg mL<sup>-1</sup> olacak şekilde seyreltildi. Bu komplekslerin UV-Vis cihazı ile 400-230 nm aralığında spektrum ölçümleri alındı. SMZ karakteristik bantı  $\lambda_{max} = 256$  nm'dir. SMZ-PAMAM dendrimer kompleksleri oluştuktan sonra bu bantlarda herhangi bir kayma gözlemlenmedi (Ertürk et al., 2017a, 2017b; Gürbüz et al., 2017).

### SMZ Çözünürlük Testi

PAMAM dendrimerlerin (T5.PEG COOH ve D5.PEG COOH) 2.5 x 10<sup>-4</sup> – 2 x 10<sup>-3</sup> M arasındaki ultra saf su içerisindeki çözeltileri 5 mL'lik balon jode hazırlandı. Fazla miktarda ilaç ilave edilerek doygun çözeltiler oluşturulduktan sonra 24 saat boyunca 37 °C'de 250 rpm hızında karıştırıldı. 24 saatin sonunda çözeltiler 6000 rpm hızında 5 dakika boyunca santrifüj yapıldıktan sonra çözünmeyen ilaçlar 0.45 µm'lik gözeneklere sahip süzgeç kâğıdı ile çözelti ortamından uzaklaştırıldı.

SMZ-PAMAM dendrimer kompleks çözeltilerinin absorbans bantları belli bir aralıkta (0-1 abs) olabilmesi için seyreltme yapıldıktan sonra ölçümler alındı. SMZ'nin kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak ilacın miktarı belirlendi.

### İlaç Salımı (İn Vitro) Çalışması

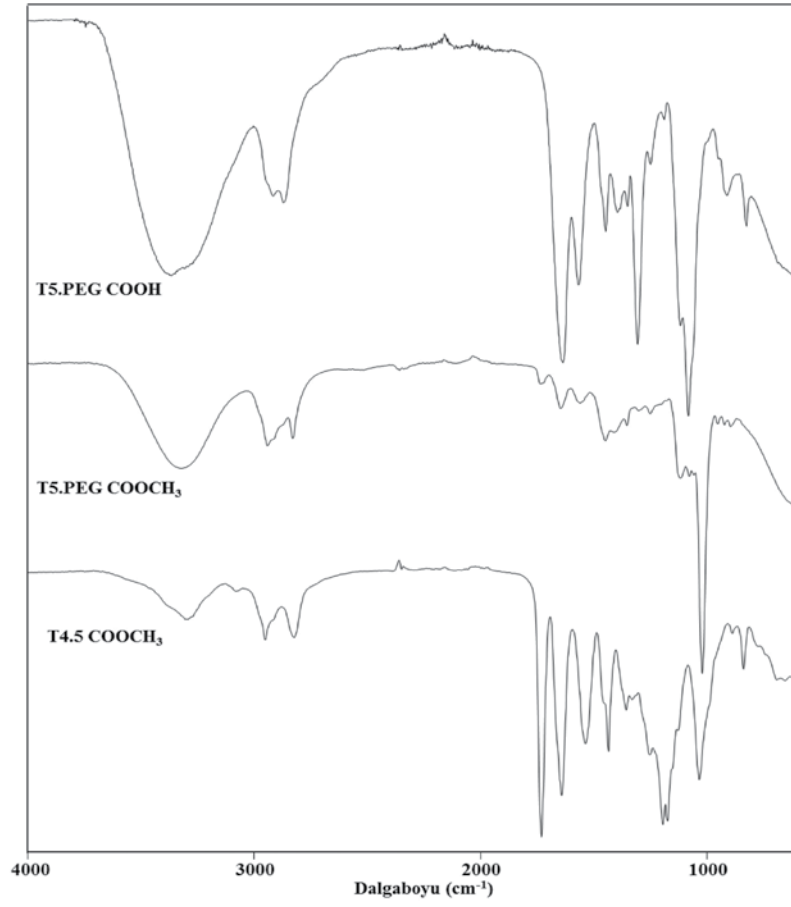
T5.PEG COOH ve D5.PEG COOH dendrimerlerin SMZ ile yapmış olduğu komplekslerinin *in vitro* ilaç salımı özellikleri araştırıldı (Gürbüz et al., 2017). Kontrol çözeltisi olarak 4 mg mL<sup>-1</sup>'lik saf SMZ çözeltisi hazırlandı. İlaç-dendrimer kompleks çözeltileri 4 mg mL<sup>-1</sup> olacak şekilde PBS (pH 7.4) ile seyreltildi. Daha sonra bu çözeltilerden 1 mL alınarak diyaliz paketine (Ma 1 kDa) aktarıldı. Diyaliz paketi 50 mL beher içerisine konuldu ve 40 mL PBS (pH 7.4) çözeltisi ilave edildi. 50 rpm hızında ve 2 saat boyunca karıştırma işlemi devam ederken, düzenli aralıklarla numune alındıktan sonra aynı oranda taze PBS çözeltisi ilave edildi ve ilacın 256 nm'deki absorbans bandı takip edilerek dendrimerlerin ilaç salımı oranları tespit edildi.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

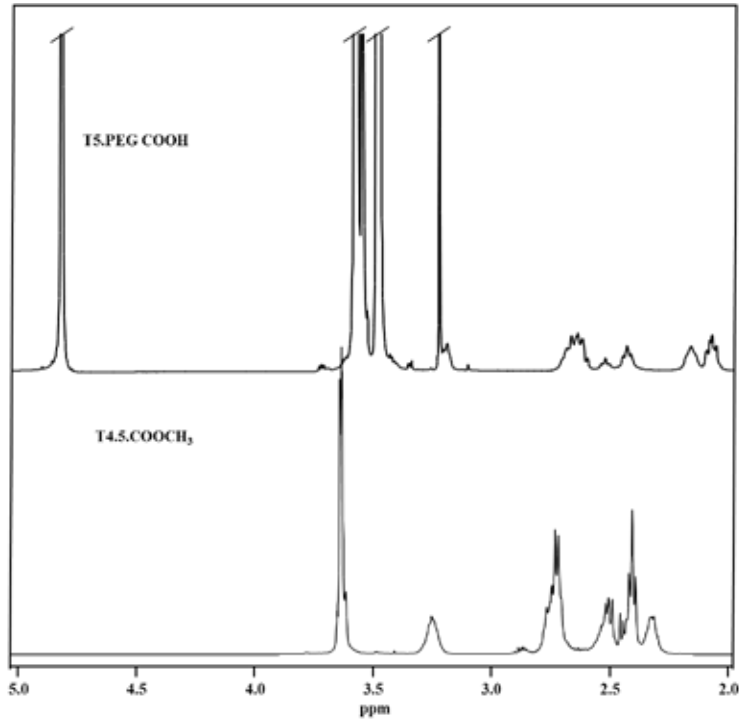
#### PAMAM Dendrimerin Karakterizasyonu

Suda çözünebilir dendrimerler ATR ve NMR yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Yüksek jenerasyonlu ester sonlu dendrimerlere (D4.5. COOCH<sub>3</sub> ve T4.5. COOCH<sub>3</sub>) ~ % 10 oranında PEG bisamin maddesini bağladığımızda PEG molekülünde bulunan eter grubu (C-O) ~ 1020 cm<sup>-1</sup> de kuvvetli bir bant oluşturmuş ve ~ % 90 oranındaki ester grubu hidroliz edilerek ester bantının kaybolması ve ~ 3000 cm<sup>-1</sup> üzerinde asitten kaynaklanan yayvan bandın görülmesi reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır (Şekil 3). Yüksek jenerasyonlu dendrimerlere (D4.5. COOCH<sub>3</sub> ve T4.5. COOCH<sub>3</sub>) ~ % 10 oranında PEG bisamin molekülü ile modifiye edilmesinden sonra elde ettiğimiz dendrimerin <sup>1</sup>H NMR spektrumunu incelediğimizde PEG maddesinin de bulunan metilen grupları 3.5-3.7 ppm arasında rezonans yaptığı görüldü. Uçuna PEG bağlanmış dendrimerin sudaki çözünürlüğü arttırmak için ester gruplarını asit grubuna dönüştürdüğümüzde metil esterleri <sup>1</sup>H NMR spektrumunda kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 4).





Şekil 3. TREN çekirdekli PEG bisamin sonlu PAMAM dendrimerin ATR spektrumu



Şekil 4. TREN çekirdekli PEG bisamin sonlu PAMAM dendrimerin NMR spektrumu

**D5.PEG COOCH<sub>3</sub>**

Sarımsı sıvı elde edildi (1,16 g, % 97). ATR-IR  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> 3324 (NH), 1735 (C=O), 1648 (HNC=O), 1562 (HNC=O), 1023 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ H (500 MHz; CD<sub>3</sub>OD) 2.34-2.45(m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 2.56-2.66(m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 2.76-2.91 (m, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 3.26-3.32 (m, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 3.37 (s, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.58 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.68 (s, COOCH<sub>3</sub>), 3.70 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>).

**T5.PEG COOCH<sub>3</sub>**

Sarımsı sıvı elde edildi (1,24 g, % 98). ATR-IR  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> 3317 (NH), 1737 (C=O), 1648 (HNC=O), 1560 (HNC=O), 1020 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ H (500 MHz; CD<sub>3</sub>OD) 2.36-2.45(m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 2.56-2.65(m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 2.77-2.87 (m, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 3.26-3.32 (m, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 3.37 (s, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.58, (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.67 (s, COOCH<sub>3</sub>), 3.70 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>),

**D5.PEG COOH**

Beyaz katı madde elde edildi (0.73 g, % 100). ATR-IR  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> 3321 (COOH), 1645 (HNC=O), 1568 (HNC=O), 1406 (O-H), 1022 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ H (500 MHz; CD<sub>3</sub>OD) 2.38-2.43 (m,

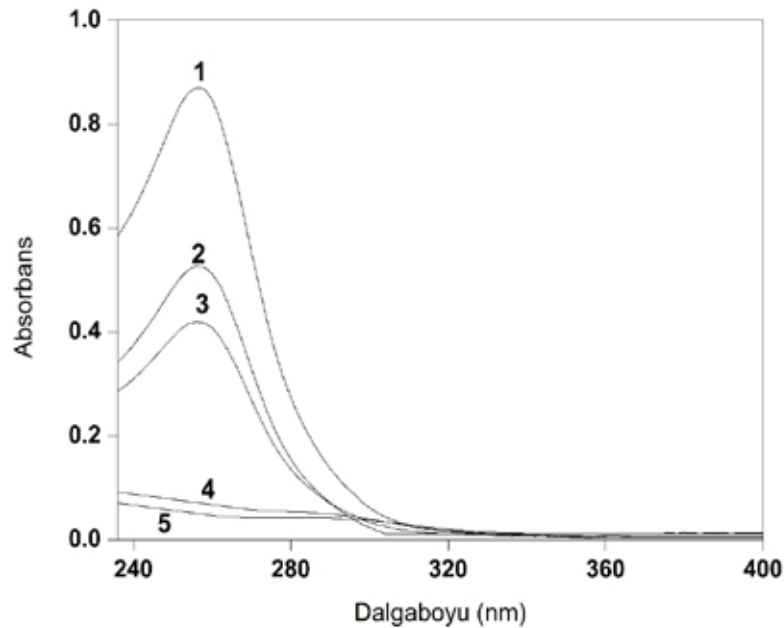
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 2.64-2.70 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 2.72-2.76 (m, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 3.33-3.35 (m, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 3.37 (s, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.68 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.77 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>).

**T5.PEG COOH**

Beyaz katı madde elde edildi (0.73 g, % 100). ATR-IR  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> 3336 (COOH), 1641 (HNC=O), 1566 (HNC=O), 1402 (O-H), 1025 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ H (500 MHz; CD<sub>3</sub>OD) 2.13-2.19 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 2.40-2.45 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 2.48-2.52 (m, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 3.09-3.12 (m, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 3.14 (s, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.43 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.52 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>).

**SMZ-Dendrimer Komplekslerinin UV-Vis Tarafından Karakterizasyonu**

SMZ, PAMAM dendrimer ve SMZ-PAMAM dendrimer komplekslerinin UV-Vis spektrumları Şekil 5'de gösterilmektedir. SMZ için  $\lambda_{\max}$  = 256 nm iken PAMAM dendrimerlerin  $\lambda_{\max}$  = ~280 nm'dir. SMZ-PAMAM dendrimer komplekslerinin ve SMZ'nun 256 nm'deki absorbans bantları gösteriyor ki, dendrimerler SMZ ile elektrostatik etkileşim ve enkapsülasyon yaparak SMZ'nin çözünürlüğünün artmasına neden olmuşlardır (Gürbüz et al., 2017).



**Şekil 5.** UV-Vis spektrumu (1) SMZ (12.5 µg mL<sup>-1</sup>); (2) SMZ-T5.PEG COOH kompleks (12.5 µg mL<sup>-1</sup>); (3) SMZ-D5.PEG COOH kompleks (12.5 µg mL<sup>-1</sup>); (4) T5.PEG COOH (25 µM); (5) D5.PEG COOH (25 µM)

### SMZ Çözünürlüğü Üzerindeki Dendrimerin Konsantrasyon Etkisi

Farklı konsantrasyona sahip (T) ve (D) çekirdekli PEG sonlu suda çözünebilen PAMAM dendrimerlerin (T5.PEG COOH ve D5.PEG COOH) SMZ'nin sudaki çözünürlüğü üzerindeki etkisi incelendi ve sonuçlar Şekil 6'da gösterildi. SMZ'nun sudaki çözünürlüğü, dendrimer konsantrasyonların (0-2 mM) artmasıyla önemli bir artış tespit edildi.

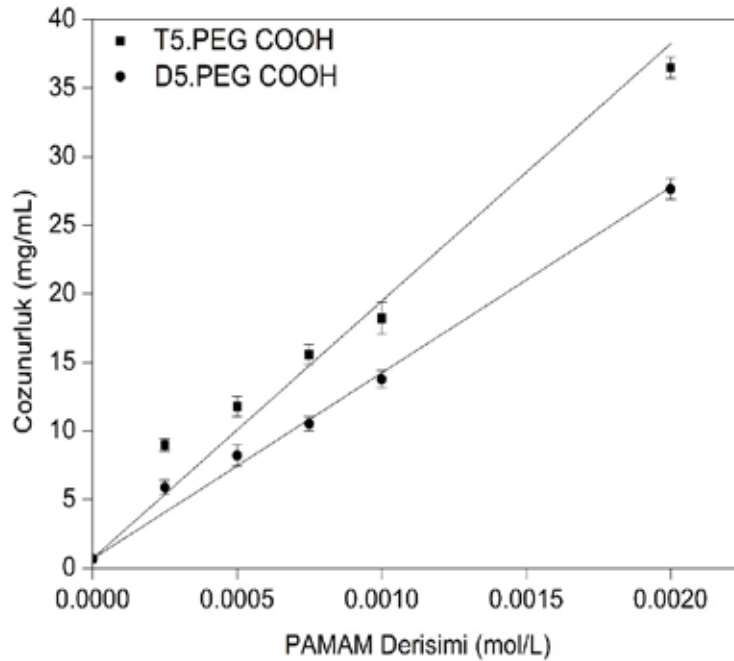
### SMZ Çözünürlüğü Üzerindeki Dendrimerin Yüzey Fonksiyonel Grupların Etkisi

Dendrimerler ilaçlarla hidrojen bağ, elektrostatik etkileşim ve etken maddeyi iç kavitelere enkapsülleyerek ilaçların çözünürlüklerinin artmasına sebep olmaktadır. Dendrimerin yüzeyinde ve iç kavitelere bulunan birçok fonksiyonel gruplar ilaçlarla değişik etkileşime girerek çözünürlüklerinin artmasına sebep olabilmektedir.

Amin sonlu dendrimerlerin biyolojik çalışmalarda dezavantajını ortadan kaldırmak için suda çözünebilen PEG sonlu dendrimerleri

sentezleyerek düşük çözünürlüğe sahip SMZ'nin çözünürlüğünde kayda değer bir artış sağlandı. En son yapılan çalışmada, (T) çekirdekli farklı yüzey gruplarına sahip dendrimerler ile SMZ'nin sudaki çözünürlük çalışması yapıldı ve ilacın çözünürlüğünü 30.68 mg mL<sup>-1</sup>'e kadar arttırıldı (Gürbüz et al., 2017).

Bu çalışmada PEG sonlu (T) ve (D) çekirdekli dendrimerleri kullanılarak SMZ'nin (sudaki çözünürlüğü 0.68 mg mL<sup>-1</sup>) sudaki çözünürlüğünü incelendi. SMZ ile yapılan çalışmada (T) çekirdekli dendrimerin (D) çekirdekli dendrimerine göre SMZ ilacın çözünürlüğünü arttırmada daha fazla etkili olduğu görüldü. Çünkü aynı jenerasyonlara sahip (T) çekirdekli dendrimerin fonksiyonel grup sayıları (D) çekirdekli dendrimerine göre daha fazla olmaktadır (Çizelge 1). D5.PEG COOH ve T5.PEG COOH dendrimerlerde bulunan yüzey fonksiyonel grupların SMZ'de bulunan amin gruplarıyla hidrojen bağ (COOH...NH<sub>2</sub> gibi) yapabildiği gibi, dendrimerlerin enkapsülasyon yapabilme özelliğinin de etkisiyle ilacın çözünürlüğünü sırasıyla 27.48 mg mL<sup>-1</sup> ve 36.48 mg mL<sup>-1</sup>'ye kadar arttığı gözlemlendi (Şekil 6).

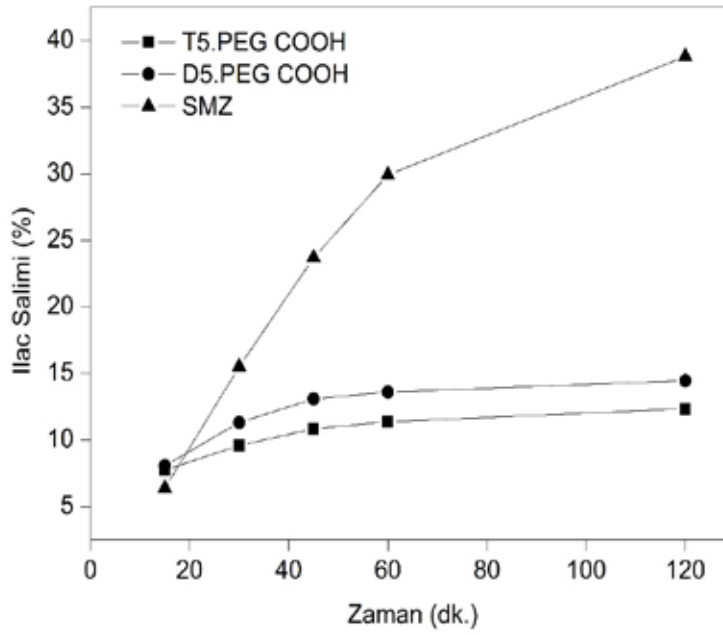


Şekil 6. PEG bisamin sonlu PAMAM dendrimerin konsantrasyona bağlı olarak SMZ'nin çözünürlüğü üzerindeki etkisi

### SMZ-Dendrimer Komplekslerin *In Vitro* Çalışması

(T) çekirdekli farklı yüzey gruplarına sahip dendrimer-SMZ komplekslerinin *in vitro* (% 16-27) salımı özelliği önceki çalışmamızda değerlendirildi (Gürbüz et al., 2017). Bu çalışmada ise, PEG sonlu dendrimerlerin SMZ ile kompleks oluşturduktan

sonra 2 saat sonundaki *in vitro* salımı sonuçları ise SMZ, T5.COOH PEG ve D5.COOH PEG için sırasıyla % 38.8, % 12.3, % 14.5 olarak raporlandı (Şekil 7). Bu çalışmada görüldüğü gibi, dendrimer-ilaç komplekslerinin çok az *in vitro* salımı gerçekleştirmiş olmaları ileride yapılabilecek birçok çalışmada pozitif sonuçların alınabileceğinin göstergesidir.



Şekil 7. (T) ve (D) çekirdekli PEG bisamin sonlu dendrimerin SMZ ile yapmış olduğu kompleksinin *in vitro* salımı çalışması

### SONUÇ

Bu çalışmada, (D) ve (T) maddelerinden yola çıkarak yüksek jenerasyonlu suda çözünebilir PEG bisamin sonlu PAMAM türü dendrimerleri mikrodalga ve geleneksel yöntemleri kullanarak başarılı bir şekilde sentezlendi ve LPR saflaştırma yöntemi kullanılarak saflaştırıldı. Sentezlenen dendrimerlerin karakterizasyonunu <sup>1</sup>H NMR ve ATR yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen dendrimerlerin hidrofobik özellik gösteren SMZ'nin çözünürlüğü üzerindeki etkisi araştırıldı ve dendrimer-ilaç komplekslerinin *in vitro* salımı çalışması yapıldı. PEG bisamin sonlu PAMAM türü dendrimerlerin SMZ ile yapılan çözünürlük çalışmasında (T) çekirdekli dendrimerlerin ilacın çözünürlüğünü 36.48 mg mL<sup>-1</sup>, (D) çekirdekli dendrimerlerin ise 27.48 mg mL<sup>-1</sup>'ye kadar arttırabildiği gözlemlendi. SMZ ve dendrimer-

SMZ komplekslerinin *in vitro* salımı sonuçlarına göre dendrimer-ilaç komplekslerinin (% 12.3 ve % 14.5) saf SMZ'ye (% 38.8) göre daha düşük oranlarda salımı yaptığı görüldü. Bu sonuçlar bize gösteriyor ki, kanser hücrelerinin yüzeyinde eksprese edilen reseptörlere spesifik olarak bağlanacak vitaminler, peptidler ve antikorlar gibi tümöre spesifik hedeflendirme ligandlarının PEG sonlu dendrimerlere konjugasyonu ile dendrimer-etkin madde konjugatlarının kanser hücrelerine aktif hedeflendirilmesi gerçekleştirilebilir.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2015-01-02-DOP07 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Agrawal P, Gupta U, Jain NK, 2007. Glycoconjugated peptide dendrimers-based nanoparticulate system for the delivery of chloroquine phosphate. *Biomaterials*, 28: 3349-3359.
- Caminade AM, Turrin CO, 2014. Dendrimers for drug delivery. *Journal of Materials Chemistry B*, 2: 4055-4066.
- Ertürk AS, Gürbüz MU, Tülü M, 2017a. The effect of PAMAM dendrimer concentration, generation size and surface functional group on the aqueous solubility of candesartan cilexetil. *Pharmaceutical Development and Technology*, 22: 111-121.
- Ertürk AS, Gürbüz MU, Tülü M, 2017b. New-generation Jeffamine® D230 core amine, TRIS and carboxyl-terminated PAMAM dendrimers: Synthesis, characterization and the solubility application for a model NSAID drug Ibuprofen. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21: 385-399.
- Gürbüz MU, Ertürk AS, Tülü M, 2017. Synthesis of surface-modified TREN-cored PAMAM dendrimers and their effects on the solubility of sulfamethoxazole (SMZ) as an analog antibiotic drug. *Pharmaceutical Development and Technology*, 22: 678-689.
- Gürbüz MU, Öztürk K, Ertürk AS, Yoyen-Ermis D, Esendağlı G, Çalış S, Tülü M, 2016. Cytotoxicity and biodistribution studies on PEGylated EDA and PEG cored PAMAM dendrimers. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 27: 1645-1658.
- Jain V, Bharatam PV, 2014. Pharmacoinformatic approaches to understand complexation of dendrimeric nanoparticles with drugs. *Nanoscale*, 6: 2476-2501.
- Jevprasesphant R, Penny J, Jalal R, Attwood D, McKeown NB, D'Emanuele A, 2003. The influence of surface modification on the cytotoxicity of PAMAM dendrimers. *International Journal of Pharmaceutics*, 252: 263-266.
- Kesharwani P, Jain K, Jain NK, 2014. Dendrimer as nanocarrier for drug delivery. *Progress in Polymer Science*, 39: 268-307.
- Luo D, Haverstick K, Belcheva N, Han E, Saltzman WM, 2002. Poly(ethylene glycol)-conjugated PAMAM dendrimer for biocompatible, high-efficiency DNA delivery. *Macromolecules*, 35: 3456-3462.
- Maeda H, 2012. Macromolecular therapeutics in cancer treatment: The EPR effect and beyond. *Journal of Controlled Release*, 164: 138-144.
- Medina SH, El-Sayed ME, 2009. Dendrimers as carriers for delivery of chemotherapeutic agents. *Chemical Reviews*, 109: 3141-3157.
- Morgan MT, Nakanishi Y, Kroll DJ, Griset AP, Carnahan MA, Wathier M, Oberlies NH, Manikumar G, Wani MC, Grinstaff MW, 2006. Dendrimer-encapsulated camptothecins: increased solubility, cellular uptake, and cellular retention affords enhanced anticancer activity in vitro. *Cancer Research*, 66: 11913-11921.
- Oerlemans C, Bult W, Bos M, Storm G, Nijssen JFW, Hennink WE, 2010. Polymeric micelles in anticancer therapy: targeting, imaging and triggered release. *Pharmaceutical Research*, 27: 2569-2589.
- Ohyama A, Higashi T, Motoyama K, Arima H, 2016. In vitro and in vivo tumor-targeting siRNA delivery using folate-PEG-appended dendrimer (G4)/ $\alpha$ -cyclodextrin conjugates. *Bioconjugate Chemistry*, 27: 521-532.
- Okuda T, Kawakami S, Akimoto N, Niidome T, Yamashita F, Hashida M, 2006. PEGylated lysine dendrimers for tumor-selective targeting after intravenous injection in tumor-bearing mice. *Journal of Controlled Release*, 116: 330-336.
- Öztürk K, Esendağlı G, Gürbüz MU, Tülü M, Çalış S, 2017. Effective targeting of gemcitabine to pancreatic cancer through PEG-cored Flt-1 antibody-conjugated dendrimers. *International Journal of Pharmaceutics*, 517: 157-167.
- Thanki K, Gangwal RP, Sangamwar AT, Jain S, 2013. Oral delivery of anticancer drugs: challenges and opportunities. *Journal of Controlled Release*, 170: 15-40.
- Zhang Y, Sun Y, Xu X, Zhang X, Zhu H, Huang L, Qi Y, Shen YM, 2010. Synthesis, biodistribution, and microsingle photon emission computed tomography (SPECT) imaging study of technetium-99m labeled PEGylated dendrimer poly(amidoamine) (PAMAM)-folic acid conjugates. *Journal of medicinal chemistry*, 53: 3262-3272.
- Zhao Y, Liu S, Li Y, Jiang W, Chang Y, Pan S, Fang X, Wang YA, Wang J, 2010. Synthesis and grafting of folate-PEG-PAMAM conjugates onto quantum dots for selective targeting of folate-receptor-positive tumor cells. *Journal of colloid and interface science*, 350: 44-50.
- Zhu S, Hong M, Zhang L, Tang G, Jiang Y, Pei Y, 2010. PEGylated PAMAM dendrimer-doxorubicin conjugates: in vitro evaluation and in vivo tumor accumulation. *Pharmaceutical Research*, 27: 161-174.



## Investigation of Inhibition Effect of Oxytocin on Carbonic Anhydrase and Acetylcholinesterase Enzymes in the Heart Tissues of Rats

Ümit Muhammet KOÇYİĞİT<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In our study, it was aimed to investigate the effects of oxytocin, oxytocin receptor antagonist atosiban and oxytocin-atosiban injected to rats on carbonic anhydrase (CA) and acetylcholinesterase (AChE) enzyme activities in the heart of rats. For this purpose, four different groups (n = 6) consisting of a total of 24 rats, were formed. (Control group, oxytocin treated group, atosiban treated group, and oxytocin and atosiban combination treated group). The rats were necropsied after 60 minute intraperitoneal injection of the chemicals into the rats. Cardiac tissue of rats was removed. The enzyme activity averages of the groups are statistically compared. According to this, while the activity of carbonic anhydrase enzyme in heart tissue of rats decreases in oxytocin and atosiban given groups, in the combination group with oxytocin and atosiban it was seen that the reduction was relatively less according to the others. Acetylcholinesterase activity decreases in both groups of oxytocin and atosiban which given groups did not show any significant change in the group in which oxytocin and atosiban were given together.

**Keywords:** enzyme activity, carbonic anhydrase, oxytocin, rat

## Sıçanların Kalp Dokusunda Oksitosin'in Karbonik Anhidraz ve Asetilkolinesteraz Enzimleri Üzerine İnhibisyon Etkisinin Araştırılması

**ÖZET:** Çalışmamızda, sıçanlara enjekte edilen oksitosin, oksitosin reseptör antagonisti atosiban ve oksitosin-atosiban hormonlarının, sıçanların kalp dokusunda karbonik anhidraz (CA) ve asetilkolinesteraz (AChE) enzim aktivitelerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, toplam 24 adet sıçandan oluşan dört farklı grup (n=6) oluşturuldu. (Kontrol grubu, oksitosin verilen grup, atosiban verilen grup ve oksitosin ile atosiban'ın birlikte verildiği grup). Sıçanlara kimyasallar intraperitoneal olarak enjekte edildikten 60 dakika sonra sıçanlar nekropsiyeye alındı. Sıçanların kalp dokuları çıkarıldı. Elde edilen her bir enzim için aktivite değerleri istatistiksel olarak hesaplandı.

Buna göre sıçanların kalp dokusunda karbonik anhidraz enzim aktivitesi oksitosin ve atosiban verilen gruplarda azalışa neden olurken, oksitosin ile atosibanın birlikte verildiği grupta ise azalmanın diğerlerine nispeten daha az olduğu görüldü. Oksitosin ve atosiban verilen gruplarda asetilkolinesteraz aktivitesinde görülen azalma, oksitosin ve atosiban'ın birlikte verildiği grupta gözlenmedi.

**Anahtar Kelimeler:** enzim aktivitesi, karbonik anhidraz, oksitosin, rat

<sup>1</sup> Ümit Muhammet KOÇYİĞİT (0000-0001-8710-2912), Cumhuriyet Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek yüksekokulu, Tıbbi Laboratuvar, Sivas, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ümit Muhammet KOÇYİĞİT, ukocyigit@cumhuriyet.edu.tr

## INTRODUCTION

Carbonic anhydrase (CA, carbonate hydrolase, E.C. 4.2.1.1), which is the most abundant enzyme available in all living species, also this enzyme acts as a pH, water, electrolyte and ion transport regulator in the living systems. It is physiologically catalyzes the conversion of



Acetylcholinesterase (acetylcholine acetylhydrolase, E.C. 3.1.1.7, AChE) is a fundamental enzyme for neurotransmission, and reduces the agglomeration of active neurotransmitters during the synaptic division in extreme cells, and hydrolyzes the neurotransmitter acetylcholine (Akıncıoğlu et al., 2014; Gocer et al., 2015, Kose et al., 2015). It has been noted that cholinergic therapeutics for Alzheimer's disease (AD) contain acetylcholinesterase inhibitors (AChEIs), acetylcholine (ACh) precursors, ACh expression facilitators, post-synaptic muscarinic receptor type 1 (M1) receptor agonists (Özbet et al., 2016; Taslimi et al., 2016)

Oxytocin is a mammalian peptide hormone that consists of nine amino acids (Sır et al., 2015). Oxytocin (OT) is a well known for its role in birth and breastfeeding which is synthesized from neurons in supraoptic and paraventric nuclei in the hypothalamus (Vireo et al., 2010). In extra-hypothalamic areas determination of these hormones and their receptors; that this hormone can be associated with central functions such as: stress, social, sexuality and maternal behaviors. Oxytocin has been shown by suppressing activate of the hypothalamic-pituitary-adrenal (HPA) axis and cause behavioral and stress-reducing effects (Neumann et al., 2002; Yegen et al., 2010). It has also been demonstrated that this hormone has anti-inflammatory effect by regulating the immunological and inflammatory processes with the inhibition of some interleukin release (Ivell et al., 1995; Yegen et al., 2010). Black and etc. have suggested that the systemic OT has analgesic and anxiolytic effects and may be a very useful agent in chronic pain syndrome by stress (Black et al., 2009).

Oxytocin receptor which is located in the cardiac. Oxytocin, directly produces at the cardiac or atrial

carbon dioxide's hydration and bicarbonate dehydration alternately (Equal 1). The enzyme exist is present in all tissues which perform hydratase activity of  $\text{H}^+$  and  $\text{HCO}_3^-$  (Gulçin et al., 2004; Berg et al., 2014; Gocer et al., 2016; Kocyigit et al., 2016; Kucukoglu et al., 2016; Bhatt et al., 2017; Gul et al., 2017).

natriuretic peptide (ANP) as cardioprotective effects (apoptosis inhibitors) with nitric oxide (NO) stimulation (Paquin et al., 2002; Jankowski et al., 2004)

Oxytocin stimulates differentiation of cardiac stem cells (Favaretto et al., 1997; Soares et al., 1999). It provides via ANP (Petersson et al., 2008). It decreases the systemic blood pressure. Oxytocin also has negative inotropic and chronotropic effects in the cardiac (Houshmand et al., 2009). It is the neuromodulator effective on the parasympathetic system. Treated oxytocin as of birth prevents the development of hypertension in hypertensive rat strain (Ondrejčáková et al., 2009). In myocardial infarction (MI) animal models, oxytocin has been shown to reduce the infarct area and improve cardiac function (Miki et al., 2007; Authier et al., 2009). The IP<sub>3</sub> (inositol triphosphate) and IP<sub>3</sub>K (Inositol triphosphate kinase) systems used by oxytocin have a protective effect against myocardial damage (Jezdinsky et al., 1963). Oxytocin therapy in the rabbit myocardial ischemia-reperfusion model activates the extracellular-signal-regulated kinase ½ (ERK1/2), protein kinase b (AKT) and endothelial nitric oxide synthase (e-NOS) systems (Asadetal., 2001).

An analogue of desamino-oxytocin, atosiban is a nonapeptide, and a vasopressin / oxytocin receptor antagonist (VOTra). Atosiban inhibits the inositol triphosphate release (performed via oxytocin) from the myometrial cell membrane. As a result of this, it reduces the release of intracellular calcium stored in the sarcoplasmic reticulum of myometrial cells and the flow of calcium in the extra cellular liquid through voltage-dependent on calcium channels. In addition, to atosiban suppresses prostaglandin E (PGE) and prostaglandin F (PGF) released from decidua via oxytocin (Sanu et al., 2010).



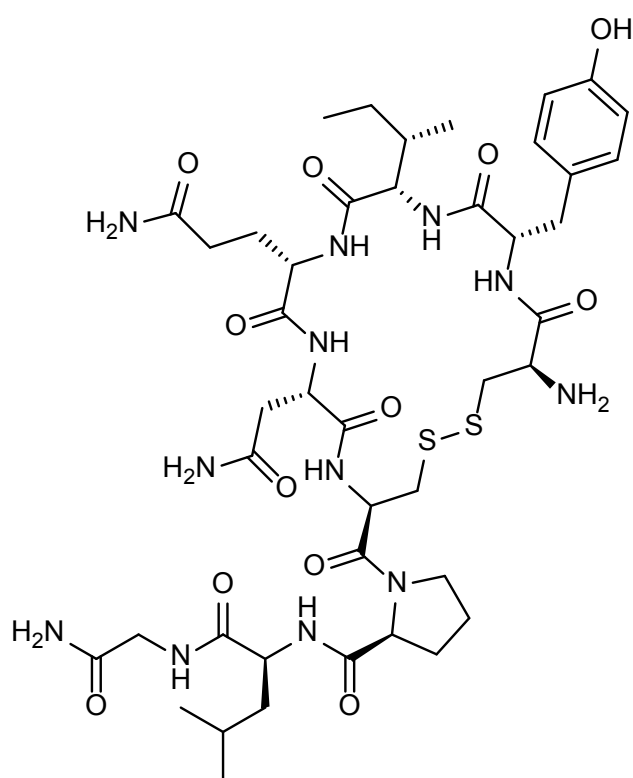


Figure 1: Chemical structure of Oxytocin

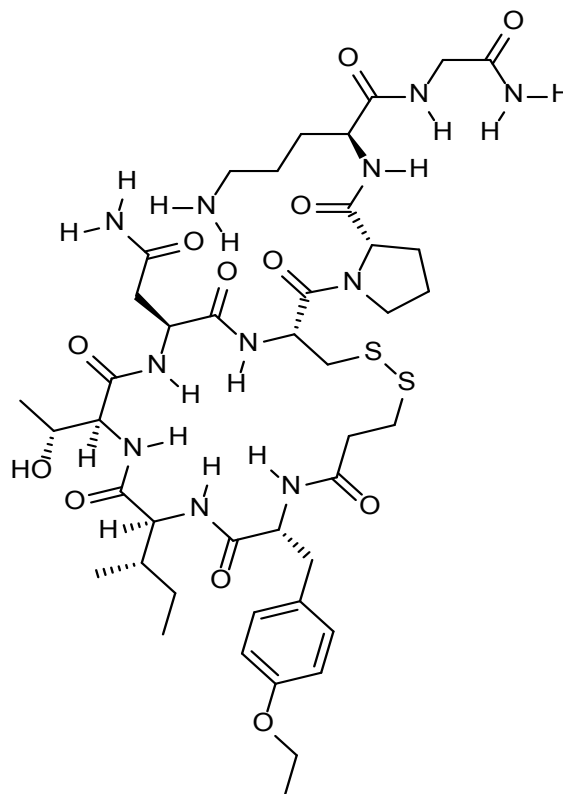


Figure 2: Chemical structure of Atosiban

Carbonic anhydrase (CA) and acetylcholinesterase (AChE) are vital enzymes for the living organisms. CA Enzyme has different isoenzymes and different kinetic properties in every living organism and in the tissues. There are thousands of studies on the purification and characterization of CA in each specie and tissue separately in order to determine functions of CA in the living organism and how the enzyme is localized.

The purpose of this study is to investigate the effects of oxytocin, oxytocin receptor antagonist atosiban, and oxytocin-atosiban hormones injected to the rats on the activities of carbonic anhydrase and acetylcholinesterase enzymes in the heart tissues of rats, which has not been studied before. This is the identifying role of oxytocin precisely is complicated due to the pulsatility of oxytocin secretion in live metabolism and difficulty of measuring the level of hormones.

However, it is expected that a contribution is made for fully understanding the role of oxytocin in the light of the data obtained.

## MATERIAL AND METHOD

### Chemicals

*p*-nitrophenyl acetate (PNF), CNBr-activated-Sepharose-4B and protein assay reagent were provided from Sigma-Aldrich Co. (GmbH, Germany). All chemicals for analytical grade were purchased from Merck (Germany).

### Animals and lab.

The research was applied to permission from the Ethics Committee of the Cumhuriyet University on Experimental Animals. 24 adult male Wistar albino rats (weighing approximately 240-260 g) not exposed to the stress and served in cages conforming to the standards were used in the study.

The rats obtained through Cumhuriyet University Animal Laboratory were kept in an insulated room with an 12-hour light / dark cycle at an ambient temperature of  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  and a relative humidity of  $53 \pm 5\%$ . Also, it was ensured that they fed were adequately and appropriately.

The administration on the experimental animals was performed between 9:00-15:00, and the light and sound levels were kept under consistent control. Experimental animals were selected randomly, and distributed into four groups (n = 6 each) as follows: Group 1 - control, Group 2 - oxytocin (40 IU / kg (160 µg / kg)), Group 3 - atosiban (2.5 mg / kg) and Group 4 - oxytocin (40 IU / kg (160 µg / kg)) & atosiban (2.5 mg / kg) (Erbaş et al., 2013; Simsek et al., 2012; Kocyyigit et al., 2017)

### Extraction of Tissues and Preparation of Homogenate

The rats used in the study were necropsied after 60 minutes from the injection of chemicals intraperitoneally. Heart tissues were extracted. Then, the tissues were washed for 3 times with 0.9% NaCl to eliminate the blood and other contaminants. For preparing tissues homogenate, the samples were initially dispersed by using the ultra-turrax device.

Thus, tissues were dispersed into extremely small pieces. After that, they were dispersed in liquid nitrogen, and homogenized in 3 mL/g with 25 mM Tris HCl/0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH= 8.7) buffer solution.

This suspension was centrifuged 2 times at 20000 rpm for 60 minutes, and used for supernatant analyses (Pullan et al., 1985; Wistrand et al., 2002; Kocyyigit et al., 2017).

$$EU = \frac{t_o - t_c}{t_c} \tag{2}$$

The enzyme unit per the volume of enzyme solution was calculated by the formula above (Equal 2) (Maren, 1960; Huyut et al., 2016a; Huyut et al., 2016b ). The

### Esterase Activity

The esterase activity method was applied to kinetic and inhibition studies. This method is based on the fact that CA has the esterase activity. Shortly, the principle

### Measurement of carbonic Anhydrase Activity Hydratase Activity

Hydratase activity was used to determine the activities of CA enzymes Wilbur et al., 1948, which was modified later by Rickli *et al.*, 1964 This method is based on the principle that the pH change caused by the H<sup>+</sup> ion resulting from the hydration of CO<sub>2</sub> is identified by the bromine thymol blue indicator and the time elapsed is measured.

To this end, 1 mL vernal buffer (0.025 M, pH: 8.2), 0.1 mL 0.04% bromine thymol blue, 0.6 mL purified water and 2.5 mL CO<sub>2</sub> solution were added into a blind tube. Thus, the total volume in the activity measurement medium was 4.2 mL. Then, the time elapsed for the blue color of the indicator to turn into the yellowish green (pH: 6.3), starting from the moment the CO<sub>2</sub> solution was added and measured via a chronometer. 0.05 mL water was removed and instead, enzyme solution added into the sample tube, and finally, the time elapsed for the blue color of the indicator to turn into the yellowish green (pH: 6.3) as soon as CO<sub>2</sub> solution was added (t<sub>c</sub>) was measured via a chronometer (Kocyyigit et al., 2017).

According to this method of relative activity, an enzyme unit (EU) is defined as the amount of enzyme that reduces the time compared to CO<sub>2</sub> hydration without the enzyme.

same procedures were applied to determine activity in hemolysate, pure enzyme solution and inhibition studies (Kocyyigit et al., 2017).

of method is to hydrolyze the *p*-nitrophenylacetate (PNA), used as a carbonic anhydrase enzyme substrate, to *p*-nitrophenol or *p*-nitrophenolate, providing absorption at 348 nm. The reaction mechanism is as provided below:

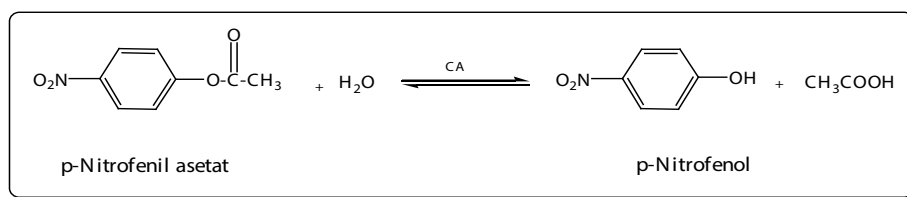


Figure 3. *p*-nitrophenylacetate - *p*-nitrophenol conversion mechanism

Both *p*-nitro phenol and *p*-nitrophenolate display the same absorbance at 348 nm. Hence, whether the H<sup>+</sup> ion in the phenol group is decomposed does not affect the measurement (Armstrong et al., 1966; Verpoorte, 1967). Since *p*-nitrophenylacetate has very little absorption at this wavelength, it is used as blind .

The procedure below was observed for determination of activity measured by using a 1 mL quartz vessel per sequence of involvement of the substances forming the reaction mixture into the treatments (Table 1).

**Table 1.** The solutions used at each 1 mL quartz vessel for esterase activity

Materials Used	Control Tube ( $\mu$ L)	Sample Tube ( $\mu$ l)
Tris-SO <sub>4</sub> (0.05 M; pH:7,4)	467	467
<i>P</i> -Nitro phenol acetate	333	333
Pure Water	200	167
Enzyme Solution	-	33
Total Volume	1000	1000

After preparing the reaction mixture in Table 1, the amount of absorbance was checked every 15 seconds and the absorbance difference was calculated by using the absorbance at 348 nm at 25°C after 3 minutes. The spectrophotometer was set to zero with the absorbance of the mixture obtained by replacing the enzyme with pure water after 3 minutes.

The *p*-nitrophenylacetosubstrate solution used in the experiments was prepared daily: 27.2 mg PNA, dissolved in 1 mL acetone, was added gradually to 49 mL distilled water and stirred rapidly. This solution is 3 mM, and it is not possible to prepare more concentrated version due to the limited solubility of ester. Acetone was preferred because it was relatively the least inhibiting solvent for the hydrolysis reaction among other organic solvents (Verpoorte, 1967). Activity

measurements during kinetic studies were performed with the esterase activity of the enzyme (Kocyigit et al., 2017).

#### Acetylcholinesterase Activity Measurement Method

The basis of this method can be described as follows; per observations from the previous studies, cholinesterases catalyze the reaction decomposing acetylcholine into thiocolchine and acetate. Yellow colored 5-thio-2-nitrobenzoic acid is formed by the reaction of thiocolchine and 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid) (DTNB) which are obtained from as product. Resulting color is measured at 412 nm (Ellman et al., 1961). The absorbance of the sample and blind vessels was measured at 412 nm wavelength for 5 minutes (Table 2) (Kocyigit et al., 2017).

**Table 2.** Vessel content in the study performed via acetylcholinesterase method

Materials Used	Control Tube ( $\mu$ L)	Sample Tube ( $\mu$ L)
Tris-HCl	100	100
Pure Water	790	780
Sample	-	10
DTNB	50	50
Enzyme Solution	10	10
Acetylcholinethiodide	50	50

**Statistical Assessment**

All the experimental results

were provided in the mean SD (mean standard deviation).

Since the data was compatible with the normal range, it was tested via variance analysis (ANOVA) and then, significance was determined by the Tukey test.

Statistical significance was identified to be  $p < 0.05$  (Kocyigit et al., 2017).

**RESULTS AND DISCUSSION**

The results show that the effect of hormones on the activity of carbonic anhydrase and acetylcholinesterase enzymes in the heart tissue are indicated in Table 3.

**Table 3.** The results of hormone effects on the activity of carbonic anhydrase and acetylcholinesterase enzymes in the heart tissue.

Variable	Control X̄ ± SD	Oxytocin X̄ ± SD	Atosiban X̄ ± SD	Oxytocin +Atosiban X̄ ± SD	ANOVA	Comparison Group	Post hoc p-value	
<b>CA Activity (EU/mL)</b>	Esterase	8.99±0.86	2.56±0.41	3.73±0.25	4.40±0.45	F= 134.864 P=0.001	1 Vs 2	0.001
							1 Vs 3	0.001
							1 Vs 4	0.001
	Hydratase	492.11±55.42	142.96±6.34	188.10±9.68	223.87±17.6	F= 140.285 P=0.001	2 Vs 3	0.017
							2 Vs 4	0.001
							1 Vs 2	0.001
<b>AChE Activity (EU/mL)</b>	Acetylcholiniodide	0.18±0.012	0.18±0.014	0.13±0.023	0.18±0.015	F= 12.822 P=0.001	1 Vs 3	0.001
							1 Vs 4	0.996
							2 Vs 3	0.001
							2 Vs 4	0.997
							1 Vs 2	1.000
							1 Vs 3	0.001

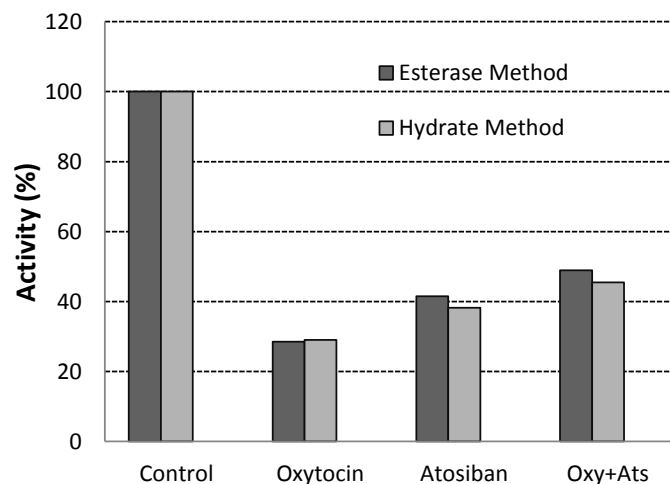
When the activities of CA are evaluated according to the esterase method in the cardiac tissue; comparing to control group became a statistically significant difference between oxytocin treated group ( $p < 0.05$ ), according to the control group a statistically significant difference between atosiban treated group ( $p < 0.05$ ), comparing to the control group have become a statistically significant difference in combination treated with the oxytocin and atosiban.

When the activities of carbonic anhydrase enzyme according to the hydratase method are evaluated in the cardiac tissue; comparing to the control group become a statistically significant difference between oxytocin treated group ( $p < 0.05$ ), according to the control group a statistically significant difference between atosiban treated group ( $p < 0.05$ ), according to the control group

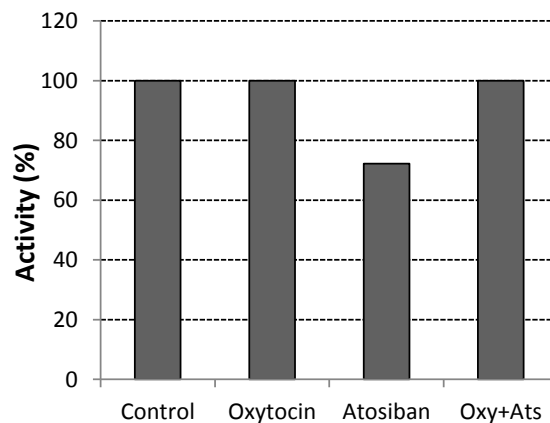
have become a statistically significant difference in combination treated with oxytocin and atosiban ( $p < 0.05$ ).

When the activities of AChE enzyme in cardiac tissue are evaluated comparing to the control group a statistically significant difference between atosiban treated group ( $p < 0.05$ ), according to oxytocin become a statistically significant difference between atosiban treated group ( $p < 0.05$ ), according to the atosiban has become a statistically significant difference in combination treated with oxytocin and atosiban ( $p < 0.05$ ).

In the previous study, the effects of oxytocin and atosiban on enzyme activities in liver and kidney tissues of rats were investigated and similar results were obtained (Kocyigit et al., 2017).



**Figure 1.** The effect of hormones in the heart tissue of a rat on the Carbonic anhydrase enzyme



**Figure 2.** The effect of hormones in the heart tissue of a rat on the acetylcholinesterase enzyme

The carbonic anhydrase enzyme has both hydratase and esterase activity. However, hydratase activity is important in physiological terms. Also hydratase activity is important due to the regulation of acid-base balance of the live organism. In this research, the activity of CA enzyme was measured via both methods and consistent results were obtained. Considering the chemical structures of the oxytocin hormone and oxytocin antagonist atosiban (Figure 1-2), it might

## CONCLUSION

According to this, the carbonic anhydrase enzyme activity in cardiac tissue of rats lead to a decrease in the groups with the oitocin or atosiban. However, this decrease was relatively less in the groups in which

be considered that there is a reduction in activities of CA and AChE due to -OH and -NH<sub>2</sub> groups in their structures. We have achieved similar results in our previous work (Kocyigit et al., 2017). For this reason the results support each other.

Absence of a significant change in the activities of enzymes in the group where oxytocin and atosiban were administered together might be considered as a result of having antagonistic effects (Figure 2).

oxytocin and atosiban were given together. In addition, decreasing acetylcholinesterase activity was observed in the atosiban-treated group, while this situation did not show in oxytocin or oxytocin+atosiban-treated groups

## REFERENCES

- Akincioglu A, Topal M, Gulcin I, and Goksu S, 2014. Novel sulphamides and sulphonamides incorporating the tetralin scaffold as carbonic anhydrase and acetylcholine esterase inhibitors. *Archiv der Pharmazie*, 347(1), 68-76.
- Armstrong JM, Myers DV, Verpoorte JA and Edsall JT, 1966. Purification and properties of human erythrocyte carbonicanhydrase. *J. Biol. Chem.*, 214, 5137
- Asad M, Shewade DG, Koumaravelou K, Abraham BK, Vasu S, Ramaswamy S, 2001. Gastric antisecretory and antiulcer activity of oxytocin in rats and guinea pigs. *Life Sci.*,70: 17.
- Authier S, Tanguay JF, Geoffroy P, Gauvin D, Bichot S, Ybarra N, Otis C, Troncy E. Cardiovascular effects of oxytocin infusion in a porcine model of myocardial infarct. *J. Cardiovasc. Pharmacol.* 2009.
- Berg JM, Tymoczko JL, Stryer L, 2014. *Biyokimya*. Palme Yayıncılık.241-247p, Ankara.
- Bhatt A, Mahon BP, Cruzeiro VWD, Cornelio B, Laronze-Cochard M, Ceruso M, ... & Roitberg A, 2017. Structure–Activity Relationships of benzenesulfonamide-Based Inhibitors towards Carbonic Anhydrase Isoform Specificity. *Chembiochem*, 18(2), 213-222.
- Black LV, Ness TJ, Robbins MT. 2009, Effects of oxytocin and prolactinon stress-induced bladder hypersensitivity in female rats. *J Pain* ,10: 1065-72.
- Ellman GL, Courtney KD, Andres V, & Featherstone RM, 1961. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochemical pharmacology*, 7(2), 88IN191-9095.
- Erbas O, Yılmaz M, Anil H, Bora S, Evren V, Peker G,2013. Peptides Oxytocin inhibits pentylentetrazol- induced seizures in the rat. *Peptides*, 40:141-144.
- Favaretto AL, Ballejo GO, Albuquerque-Araújo WI, Gutkowska J, Antunes-Rodrigues J, McCann SM, 1997. Oxytocin releases atrial natriuretic peptide from rat atria in vitro that exerts negative inotropic and chronotropic action. *Peptides* ,18: 1377-1381.
- Gocer H, Akincioglu A, Goksu S, Gulcin İ, & Supuran CT,2015. Carbonic anhydrase and acetylcholinesterase inhibitory effects of carbamates and sulfamoylcarbamates. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 30(2), 316-320.
- Gocer H, Topal F, Topal M, Kuçuk M, Teke D, Gulcin I., ... and Supuran CT, 2016. Acetylcholinesterase and carbonic anhydrase isoenzymes I and II inhibition profiles of taxifolin. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 31(3), 441-447.
- Gul HI, Mete E, Taslimi P, Gulcin I, .. and Supuran CT, 2017. Synthesis, carbonic anhydrase I and II inhibition studies of the 1, 3, 5-trisubstituted-pyrazolines. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 32(1), 189-192.
- Gulcin I, Beydemir S, ... and Buyukokuroğlu ME, 2004. In vitro and in vivo effects of dantrolene on carbonic anhydrase enzyme activities. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 27(5), 613-616.
- Houshmand F, Faghihi M and Zahediasl S, 2009. Biphasic protective effect of oxytocinon cardiac ischemia/reperfusion injury in anaesthetized rats. *Peptides*, 30(12), 2301-2308.
- Huyut Z, Beydemir S, Gulcin I, 2016a. Inhibitory effects of some phenolic compounds on the activities of carbonic anhydrase: from in vivo to ex vivo. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(6), 1234-1240.
- Huyut Z, Sekeroğlu MR, Balahoroglu R, Karakoyun T, Çokluk E, 2016b. The Relationship of Oxidation Sensitivity of Red Blood Cells and Carbonic Anhydrase Activity in Stored Human Blood; Effect of Certain Phenolic Compounds. *BioMed Research International*, Volume 2016, , <http://dx.doi.org/10.1155/2016/3057384>.
- Ivell R, Russel JA,1995. *Oxytocin, Cellular and Molecular Approaches in Medicine and Research*. Plenum Press, New York, p:259-268.
- Jankowski M, Danalache B, Wang D, Bhat P, Hajjar F. Marcinkiewicz, M, Paquin J, McCann SM, Gutkowska J, 2004. Oxytocin in cardiac ontogeny. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* , 101: 13074- 13079.
- Jezdinsky J, Stojan B, Queisnerova M, 1963. Demonstration of the existance of an anti-inflammatory factor situated in the posterior pituitary. *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*,146: 561-578.
- Kocyyigit UM, Aslan ON, Gulcin I, Temel Y, & Ceylan M, 2016. Synthesis and Carbonic Anhydrase Inhibition of Novel 2-(4-(Aryl) thiazole-2-yl)-3a, 4, 7, 7a-tetrahydro-1H-4, 7-methanoisindole-1, 3 (2H)-dione Derivatives. *Archiv der Pharmazie*, 349(12), 955-963.
- Kocyyigit UM, Taskiran A,Taslimi P,Yokus A,Gulcin I, 2017. nhibitory effects of Oxytocin and Oxytocin Receptor Antagonist Atosiban on the Activities of Carbonic Anhydrase and Acetylcholinesterase Enzymes in the Liver and Kidney Tissues of Rats. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, DOI: 10.1002/jbt.21972.
- Kose LP, Gulcin I, Goren AC, Namiesnik J, Martinez-Ayala AL, & Gorinstein S, 2015. LC–MS/MS analysis, antioxidant and anticholinergic properties of galanga (*Alpinia officinarum* Hance) rhizomes. *Industrial Crops and Products*, 74, 712-721.
- Kucukoglu K, Oral F, Aydin T, Yamali C, Algul O, Sakagami H, ... and Gul HI, 2016.Synthesis, cytotoxicity and carbonic anhydrase inhibitory activities of new pyrazolines. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(sup4), 20-24.
- Maren TH, 1960. A simplifieldmicromethodforthedetermination of carbonicanhydrase and its inhibitors. *Journal of Pharmacologyand Experimental Therapeutics*, 130, 26.
- Marshall JJ, 1970. *Chromatog* 53,379.
- Miki T, Miura T, Tanno M, Nishihara M, Naitoh K, Sato T, Takahashi A, Shimamoto K, 2007. Impairment of cardioprotective PI3K-Akt signaling by post-infarct ventricular remodeling is compensated by an ERK-mediated pathway. *Basic Res. Cardiol*,102: 163-170.
- Miki T, Miura T, Tanno M, Nishihara M, Naitoh K, Sato T, Takahashi A, Shimamoto K, 2009. Postinfarct treatment with oxytocin improves cardiac function and remodeling via activating cell survival signals and angiogenesis. *J. Cardiovasc. Pharmacol*,102(2):163-70.
- Neumann ID, 2002.Involvement of the brain oxytocin system in stress coping: interactions with the hypothalamo-pituitaryadrenal axis. *Prog Brain Res* ,139: 147–62.

- Ondrejčáková M, Ravingerová T, Bakos J, Pancza D, Jezová D, 2009. Oxytocin exerts protective effects on in vitro myocardial injury induced by ischemia and reperfusion. *Can. J. Physiol. Pharmacol*, 87: 137-142.
- Ozbey F, Taslimi P, Gulcin İ, Maraş A, Goksu S, & Supuran CT, 2016. Synthesis of diaryl ethers with acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase inhibitory actions. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 31(sup2), 79-85.
- Paquin J, Danalache BA, Jankowski M, McCann SM, Gutkowska J, 2002. Oxytocin induces differentiation of P19 embryonic stem cells to cardiomyocytes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99: 9550-9555.
- Petersson M, Uvnäs-Moberg K, 2008. Postnatal oxytocin treatment of spontaneously hypertensive male rats decreases blood pressure and body weight in adulthood. *Neurosci Lett*, 440:166-169.
- Pullan LM and Noltmann EA, 1985. Purification and properties of pig muscle carbonic anhydrase III. *Biochimica et Biophysica Acta*, 839, 147-54.
- Rickli EE, Ghazanfar SAS, Gibbons BH and Edsall JT, 1964. Carbonic anhydrase from human erythrocytes. *Journal of Biological Chemistry*, 239, 1065.
- Sanu O and Lamont RF, 2010. Critical appraisal and clinical utility of atosiban in the management of preterm labor. *Therapeutics and clinical risk management*, 6, 191.
- Simsek Y, Celik O, Karaer A, et al., 2012: Elevated cardiac oxidative stress in newborn rats from mothers treated with atosiban. 655-661.
- Sır G, Arısu E, Yiğittürk G, Çavuşoğlu T, Avcı ÇB, Çelik S, ... and Uyanıkgil Y, 2015. Oksitosinin hücresel tedavide kullanılma potansiyeli. *İstanbul Bilim Üniversitesi Florence Nightingale Tıp Dergisi*, 1(3).
- Soares TJ, Coimbra TM, Martins AR, Pereira AG, Carnio EC, Branco LG, Albuquerque-Araujo WI, de Nucci G, Favaretto AL, Gutkowska J, McCann SM, Antunes-Rodrigues J, 1999. Atrial natriuretic peptide and oxytocin induce natriuresis by release of cGMP. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96: 278-283.
- Taslimi P, Gulcin I, Ozgeris B, Goksu S, Tumer F, Alwaseel SH, & Supuran CT, 2016. The human carbonic anhydrase isoenzymes I and II (hCA I and II) inhibition effects of trimethoxyindane derivatives. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 31(1), 152-157.
- Verpoorte JA, 1967. Esterase Activities of Human Carbonic Anhydrases B and C Mehta S, Edsall J.T. *J. Biol. Chem*, 242, 4221-4229.
- Viero C, Shibuya I, Kitamura N, Verkhatsky A, Fujihara H, Katoh A, Ueta Y, Zingg HH, Chvatal A, Sykova E, Dayanithi G, 2010. Oxytocin: Crossing the bridge between basic science and pharmacotherapy. *CNS Neurosci Ther*, 16: e138-56.
- Wilbur KM. and Anderson NG, 1948. Electrometric and colorimetric determination of carbonic anhydrase. *Journal of Biological Chemistry*, 176, 147-154.
- Wistrand PJ, 2002. Carbonic anhydrase III in liver and muscle of male rats purification and properties. *Upsala Journal of Medicinal Sciences*, 107, 77-88.
- Yegen BC, 2010. Oxytocin and hypothalamo-pituitary-adrenal axis. *Marmara Pharma J*, 14: 61-6.





## Magnetron Sıçratma Yöntemi ile Büyütülen Elmas Benzeri Karbon Filmlerin Adezyon ve Çoklu-Çizik Test Davranışlarının Araştırılması

Hikmet ÇİÇEK<sup>1</sup>

**ÖZET:** Elmas benzeri karbon (DLC) ince filmler sahip oldukları düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı ve kimyasal inaktiflik özelliklerinden dolayı günümüzde çok yaygın olarak çok çeşitli taban malzemeler üzerine kaplanmaktadır. Bu tür kaplamalarda önemli olan bir husus ise kaplamanın taban malzemeye olan adezyonu/yapışkanlığıdır. Bu çalışmada DLC filmler inconel taban malzeme üzerine adezyonu artırmak ve daha yüksek dayanım elde etmek için TiN ve TiCN aratabakalar kullanılarak magnetron sıçratma yöntemi ile kaplanmıştır. Filmlerin yapısal, mekanik, adezyon ve yorulma benzeri davranışları karakterize edildi. Bu çalışmada filmlerin yapısal ve kimyasal analizleri için X-ray difraktometre (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Mekanik özellikler için mikro-sertlik, adezyon ve yorulma benzeri özellikleri için ise artan yüklü çizik test ve 100, 250 ve 500 çevrimlik çoklu-çizik testleri filmlere uygulandı. Filmin mikrosertlik değeri 39.8 GPa olarak tespit edildi. Adezyon testlerine göre DLC filmde kritik yük değeri 22 N olarak belirlendi ve 25N yüke kadar film taban malzeme üzerinde dayanımını sürdürdü. Çoklu çizik test sonuçlarına göre TiN/TiCN aratabaka ile büyütülen DLC filmlerin 250 çevrim sonuna kadar çok iyi dayanım gösterdiği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adezyon, DLC, magnetron sıçratma

## Investigation of Adhesion and Multi-pass Scratch Test Behaviour of Magnetron Sputtered Diamond-Like Carbon Films

**ABSTRACT:** Diamond-like carbon (DLC) thin films are now widely spread over a wide variety of base materials due to their low coefficient of friction, high hardness, high abrasion resistance and chemical inactivity. An important aspect of such coatings is the adhesion of the coating to the substrate. In this study, The DLC films were coated on the inconel substrates with magnetron sputtering method using TiN and TiCN interlayers to increase the adhesion and to obtain higher strength. Structural, mechanical, adhesion and fatigue-like behaviors of the films were characterized. X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used for structural and chemical analysis of the films. To investigate mechanical properties, adhesion and fatigue-like properties of the films, micro-hardness test, increasingly loaded scratch test and 100,250 and 500 cycles of multi-scratch tests were applied to the films. The microhardness of the film determined as 39.8 GPa. According to the adhesion tests, the first critical load value of the DLC film was determined as 22 N and the film maintained its strength on the substrate until the load of 25N. According to the results of the multi-scratch test, it was observed that the DLC films grown by the TiN-TiCN interlayer could be held on the substrate even at the end of 250 cycles.

**Keywords:** Adhesion, DLC, magnetron sputtering

<sup>1</sup> Hikmet ÇİÇEK (0000-0003-3038-4466), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine mühendisliği, Erzurum, Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hikmet ÇİÇEK, hikmet.cicek@erzurum.edu.tr

## GİRİŞ

Elmas benzeri karbon (DLC) ince filmler sahip olduğu yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısı değerlerinden dolayı sürtünme-aşınma olan yüzeylerde, kimyasal inertlikten dolayı korozyondan koruyucu uygulamalarda, antibakteriyel ve biyouyumluluğundan dolayı biyomalzemelerin yüzeylerinde ve ilaveten birçok uygulamada çok farklı taban malzemeler üzerine kaplanmaktadır. Bu tür koruyucu kaplamalarda belkide en önemli durum kaplama-taban malzeme arasındaki adezyon (yapışkanlık) ve servis şartlarında meydana gelebilecek tekrarlı yükler altında yüzeyde tutanabilme özelliğidir. DLC kaplamalar başta magnetron sıçratma yöntemi (Bewilogua et al., 2004; Chowdhury et al., 2004) olmak üzere kimyasal buhar kaplama yöntemi (CVD) (Ohana et al., 2004; Noda and Umeno, 2005) ve darbeli-lazer kaplama yöntemi (Jelinek et al., 2010; Gayathri et al., 2012) gibi birçok yöntem kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemler arasında atomsal düzeyde kontrol sağlanabilmesi, daha yoğun filmlerin oluşturulması ve daha iyi adezyonun sağlanması açısından magnetron sıçratma yöntemi birçok avantaja sahiptir.

DLC filmlerin sertlik, sürtünme katsayısı, sürtünme-aşınma ve yorulma dayanımı gibi özelliklerini daha da geliştirmek için birçok çalışma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Bazı çalışmalarda DLC filmlerde TiCN aratabaka kullanarak bağ yapısını ve mekanik özelliklerini geliştirmeye çalışmışlardır (Kang et al., 2015). TiCN aratabakanın filmin sertliğini, elastiklik modülünü ve arayüzey bağını güçlendirdiğini bildirmişlerdir. TiN aratabaka kullanımının DLC kaplamalardaki etkisini araştıran

bir çalışmada ise TiN aratabaka kullanmanın DLC kaplamanın taban malzemeye olan bağı güçlendirdiği vurgulanmıştır (Giraldo et al., 2009). Diğer bir çalışmada ise DLC filmlerin aşınma ve yorulma dayanımını artırmak için Ti/TiN/DLC çok tabakalı filmler üretilmiştir (Hongxi et al., 2012). Büyütülen çok tabakalı kaplama ile 32 GPa sertliğe ve 410 GPa Elastiklik modülüne ulaşılmış, filmin sürtünme katsayısının geleneksel DLC kaplamalara göre daha düşük olduğu tespit edilmiş ve yorulma ömrünün arttığı vurgulanmıştır.

Bu çalışmada DLC filmler daha iyi adezyon ve mekanik özellikler elde etmek için TiC ve TiCN aratabakalar ile desteklenerek inconel taban malzemeler üzerine magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Filmlerin yapısal, mekanik, adezyon ve yorulma benzeri davranışları (çift yönlü çoklu-çizik test) araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

TiN/TiCN/DLC kompozit filmler kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak inconel (Çizelge 1’ de kimyasal içeriği verilmiştir) ve silikon taban malzemeler üzerine kaplanmıştır. Kaplama için dört adet yüksek saflıkta (99,99) Ti hedefler kullanılmıştır. Hedeflerden atomların saçtırılması ve plazma oluşumu için Ar gazı, nitrür fazların oluşturulması için N<sub>2</sub> gazı ve karbon verici olarak da C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Kaplama parametrelerine ait detaylı bilgiler Çizelge 2’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Inconel taban malzemenin kimyasal kompozisyonu

Ni	Cr	Fe	Mn	Si	C	Cu	P	S
73.1	16.19	9.46	0.82	0.33	0,065	0,02	0.013	0.002

**Çizelge 2.** TiN/TiCN/DLC filmin kaplama parametreleri

Katmanlar	Ti Hedef Akımı (A)	Çalışma Basıncı (Pa)	N <sub>2</sub> gaz akış oranı (%)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> gaz akış oranı (%)	Süre (dk.)
TiN	2	0,27	40	-	10
TiCN	2	0,33	30	30	20
DLC	0,1	0,33	20	50	30

Inconel taban malzemeler ortalama pürüzlülük değeri Ra≈0.05 µm olacak şekilde SiC zımpara kağıtları ile parlatılmıştır. Daha sonra 0.05 µm

parçacık çaplı α-alumina tozuyla ince parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Taban malzemeler mekanik yüzey parlatma işleminden sonra etil alkol banyosunda

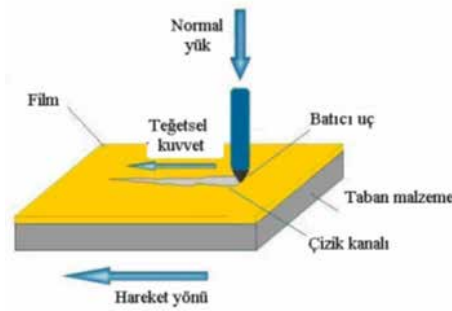
ultrasonik olarak temizlendi. Son olarak %5 nital çözeltisi ile malzemelerin yüzeyleri 10 saniye süreyle dağlandı.

Taban malzemeler kaplama cihazına yerleştirildikten sonra ilk olarak argon gazıyla 20 dakika süreyle bombardıman edilerek iyon temizleme işlemi gerçekleştirildi. Daha homojen bir film eldesi için taban malzemeler kaplama süresi boyunca vakum çemberi içerisinde 2 devir/dakika hızda döndürüldü.

Filmlerin kristal yapılarını analiz etmek için GNR-Explorer X-Ray difraktometre kullanıldı. Tarama

açı aralığı olarak  $10^{\circ}$ - $100^{\circ}$  seçildi. TiN/TiCN/DLC filmlerin kesit görüntüleri ve kimyasal kompozisyonu Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirildi. Mikrosertlik analizleri vickers mikrosertlik yöntemi ile belirlendi.

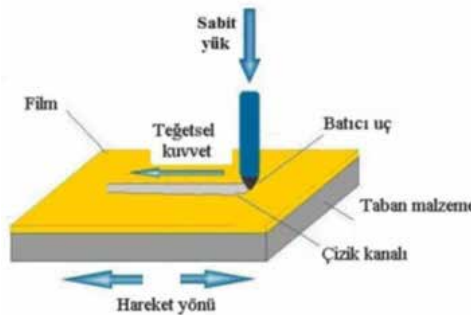
Filmlerin taban malzemeye adezyonunu belirlemek için artan yükte çizik testleri uygulandı. Sıfırdan 50 N yüke kadar 5 mm/dk. hızda ve 5 mm boyunca çizik testi uygulandı. Batıcı uç olarak Rockwell-C diamond (uç çapı 200 mikron) kullanıldı. Artan yük çizik testinin şematik resmi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Artan yük çizik testi şematik gösterimi

Filmlerin yorulma benzeri dayanımlarını belirlemek için ise sabit yükte iki yönlü yüklemede çoklu çizik testleri uygulandı. Burada sabit yük olarak literatürde genelde filmlerin adezyon dayanımının yarısı veya daha azı alınmaktadır. Bu çalışma da sabit yük olarak 10 N belirlendi. 10 N yük TiN/TiCN/DLC filmin üzerinde 3

mm boyunca gidiş ve dönüşte uygulanarak 100 çevrim, 250 çevrim ve 500 çevrim yapılmıştır. Filmlerin çevrim süresince sürtünme katsayıları ve çevrim sonunda meydana gelen hasarları incelenmiştir. Çoklu çizik testin şematik gösterimi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Sabit yükte çoklu çizik testi şematik gösterimi

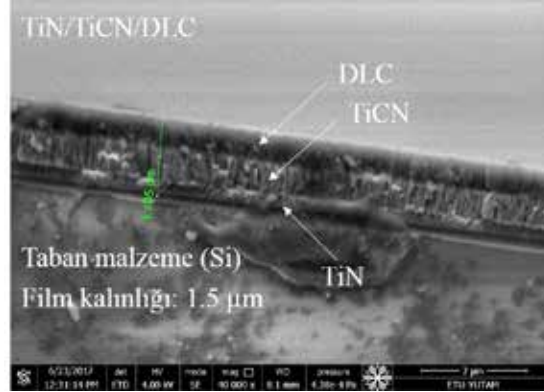
## BULGULAR VE TARTIŞMA

TiN/TiCN/DLC filmin SEM ile alınmış kesit görüntüsü Şekil 3'de verilmektedir. Oluşturulan tabakalı DLC filmin katmanları net bir şekilde görünmektedir. TiN tabakası yaklaşık olarak 250 nm kalınlığında ve yoğun bir yapıda olduğu görülmektedir.

TiCN tabakası ise yaklaşık olarak 750 nm kalınlığında olup yoğun ve kolonsal bir yapı sergilemiştir. Kolonsal yapı filme dışarıdan gelen yükleri taşıyabilecek şekilde dikey olarak yönlendirilmiş ve bu tip filmlerde istenilen bir konumdadır. En üstte oluşturulan DLC tabakasının kalınlığı yaklaşık 500 nm civarında olup çok yoğun ,

düzgün ve boşluksuz bir yapı olarak büyütülmüştür. Yapısal olarak genel anlamda film çok yoğun ve hatasız olduğu görünmektedir. Bu yapı kapalı alan dengelenmemiş magnetron sıçratma yönteminin

sağladığı bir avantajdır. Toplam film kalınlığı yaklaşık olarak  $1.5 \mu\text{m}$  olarak tespit edilmiş olup bu tip koruyucu kaplamalar için ideal kalınlıkta olduğu söylenebilir (Masripan et al., 2013).

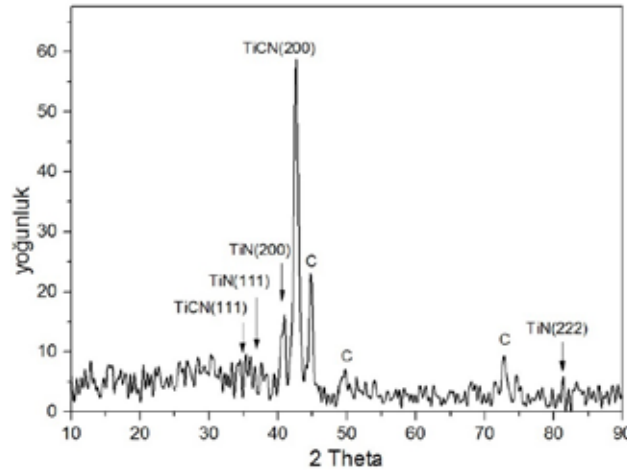


Şekil 3. TiN/TiCN/DLC filmin SEM ile alınmış kesit görüntüsü

Silikon taban malzeme üzerine kaplanmış TiN/TiCN/DLC filmin X-ray difraktometre cihazı ile elde edilen faz dağılımı grafiği Şekil 4'de verilmektedir. Grafik incelendiği en yoğun pik  $2\theta=42.5^\circ$ de TiCN (200) kristal yapısına sahip olduğu görülmektedir. İlâveten düşük yoğunlukta TiCN (111) fazı da yapı içerisinde bulunmaktadır.

TiN fazlarına bakıldığında ise en yoğun yönelmenin (200) doğrultusunda olduğu ve ilâveten düşük yoğunlukta (111) ve (222) yönelmesinin

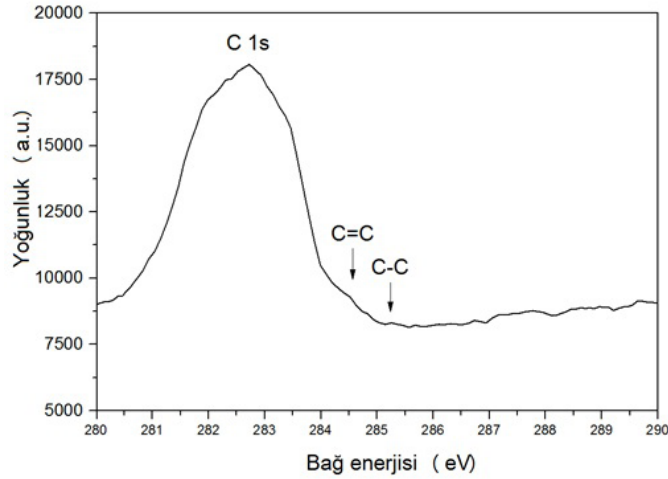
de filmde mevcut olduğu görülmektedir. Karbon atomlarının oluşturduğu kristal yapılar da XRD grafiğinde tespit edilmiştir.  $2\theta=45^\circ$ de en yoğun karbon kristalleri mevcutken  $2\theta=50^\circ$  ve  $2\theta=72.5^\circ$  de de C kristalleri tespit edilmiştir. XRD grafiğindeki pikler genel olarak değerlendirildiğinde TiN/TiCN/DLC filmin başarılı bir şekilde ve kristal yapıda oluşturulduğu ve literatürdeki değerlerle örtüştüğü görülmektedir (Voevodin et al., 1997; Siow et al., 2015; Banaszek et al., 2015; Kovaci ve ark., 2016).



Şekil 4. TiN/TiCN/DLC filmin X-ray difraktometre grafiği

Magnetron sıçratma yöntemi ile büyütüle DLC filmin karbon bağı enerji seviyelerini belirlemek için yapılan XPS analiz sonucu Şekil 5'de verilmektedir. Grafik incelendiğinde literatürdeki değerlere benzer olarak carbon bağlarının varlığı tespit edilmiştir

(Merel et al., 1998; Geng et al., 2002; Smano et al., 2002). C-1s 282.6 eV, C-sp<sup>2</sup> 284.5 eV ve C-sp<sup>3</sup> 285.2 eV olarak tespit edilmiştir. Karbon bağlarının yüzde miktarları ise şu şekilde belirlenmiştir: C-1s=%51, C-sp<sup>2</sup>=%26, C-sp<sup>3</sup>=%23.

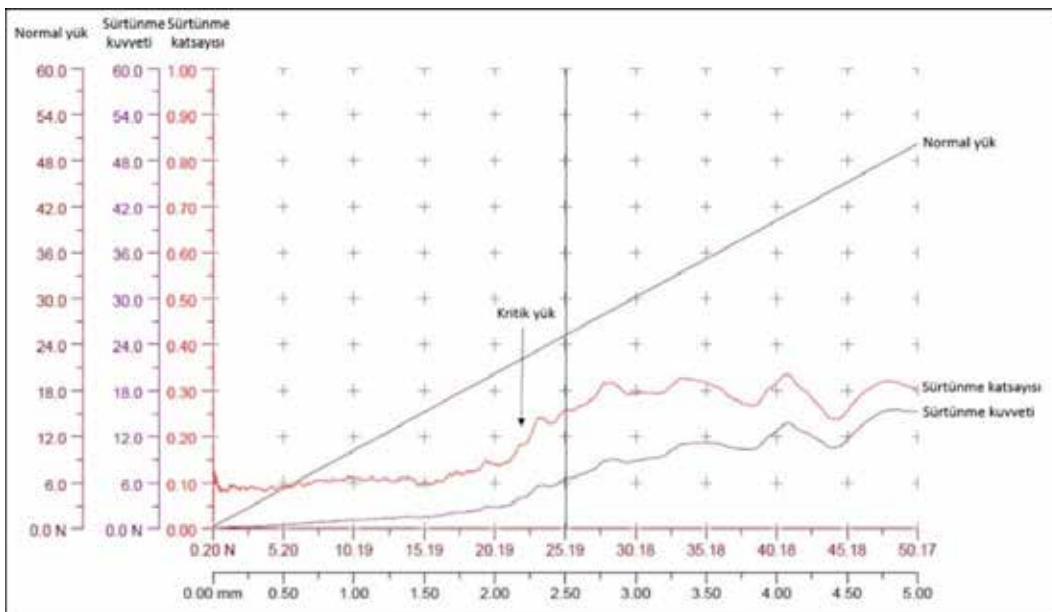


Şekil 5. TiN/TiCN/DLC filmin karbon elementi XPS grafiği

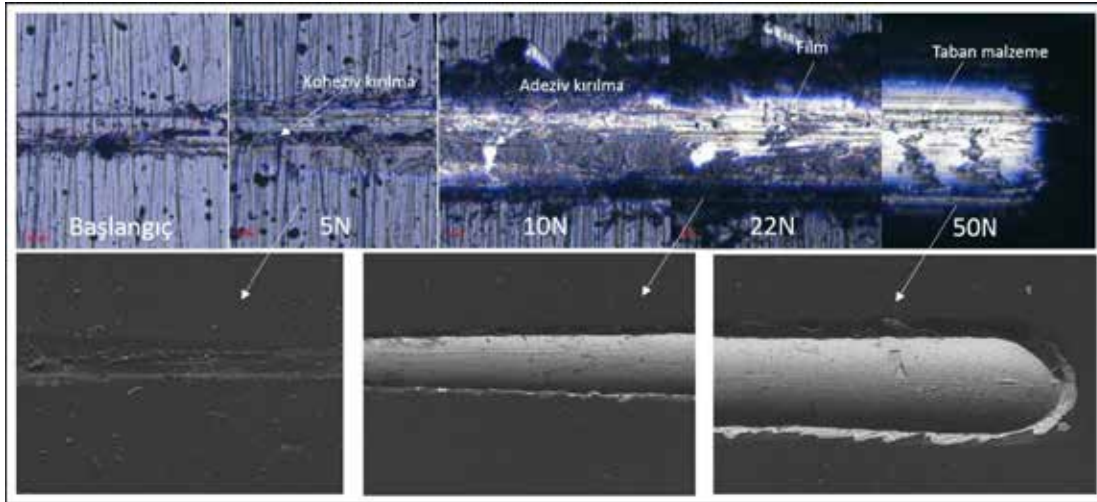
TiN/TiCN/DLC filmin mikrosertlik değeri Vickers mikrosertlik yöntemi ile Buehler mikrosertlik cihazında 10 gf yük altında tespit edildi. İconel taban malzemenin mikrosertlik değeri 2.1 GPa olarak, filmin mikrosertlik değeri ise 39.8 GPa olarak belirlendi. Sayısal değerler en az üç ölçüm yapıldıktan sonra ortalama değeri alınarak bulunmuştur. Literatürdeki değerler ile karşılaştırıldığında TiN/TiCN aratabaka kullanımının filmin sertliğini artırdığı görülmektedir (Masripan et al., 2013; Kang et al., 2015).

TiN/TiCN/DLC filmin artan yük çizik test sonucu elde edilen sürtünme katsayısı- normal yük grafiği şekil 6'da verilmektedir. Bu tür grafiklerde sürtünme katsayısında artışın meydana geldiği yük miktarı filmin

taban malzemedan belirgin olarak ayrılmaya başladığı ilk kritik yük olarak tespit edilir. Burada kritik yük değeri olarak 22 N belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda takım çeliği üzerine kaplanmış DLC kaplamaların adezyon değerleri mN seyilerinden (Chen et al., 2009; Shahsavari et al., 2016) birkaç N seviyesine kadar (Lima-Oliveira, 2012) değişim göstermektedir. TiN/TiCN/DLC filmin adezyon değeri literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında oldukça iyi bir değere sahip olduğu görülmektedir. Literatürde ultra yüksek sertliğe sahip arabataka destekli DLC filmler mevcuttur ancak bu filmler adezyon konusunda kritik değerlere sahiptir. TiN/TiCN/DLC filmin optimum sertlik ve adezyon değerlerine sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 6. TiN/TiCN/DLC filmin çizik test sonucu sayısal veriler grafiği

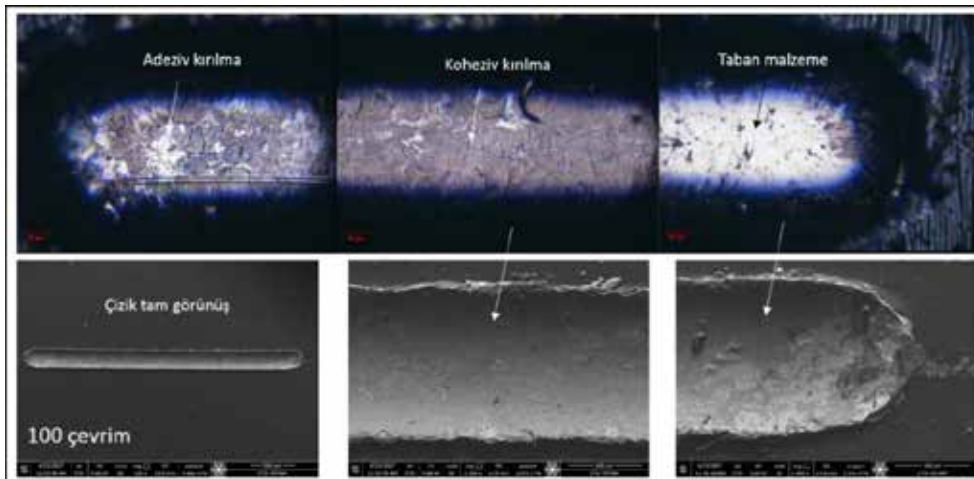


Şekil 7. TiN/TiCN/DLC filmin artan yük çizik testi mikroskop ve SEM görüntüleri

TiN/TiCN/DLC filmin artan yük çizik testinden elde edilen mikroskop ve SEM görüntüleri Şekil 7’de verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde filmde 5N’den itibaren kohezyiv çatlakların başladığı görülmektedir. Küçük çapta ilk adeziv çatlaklar ise 10N’den itibaren oluşmaya başlamıştır. 22N yükte ise filmde çok belirgin olarak adeziv ayrılmalar ve kopmalar artık meydana gelmeye başlamıştır. Film bu yükten itibaren taban malzeme üzerindeki bağlılığını kaybetmeye başlamıştır. Çizik testinin son noktası olan 50N yükteki görüntülere bakıldığında ise film taban malzeme olan inconnelenden büyük oranda ayrılmıştır. Literatürdeki kırılma yük değerlerine göre TiN/TiCN aratabakaya sahip DLC kaplamasının daha iyi adezyona sahip olduğu açıkça söylenebilir.

TiN/TiCN/DLC filmin yorulma benzeri dayanımını belirlemek için sabit yükte çoklu çizik testleri yapılmış ve 10N yükte 100 çevrim sonunda elde edilen mikroskop ve SEM görüntüleri Şekil 8’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde oluşan izin orta kısmında filmde sadece kohezyiv ayrılmalar meydana gelmiş, çok az miktarda adeziv ayrılmalar oluşmuştur.

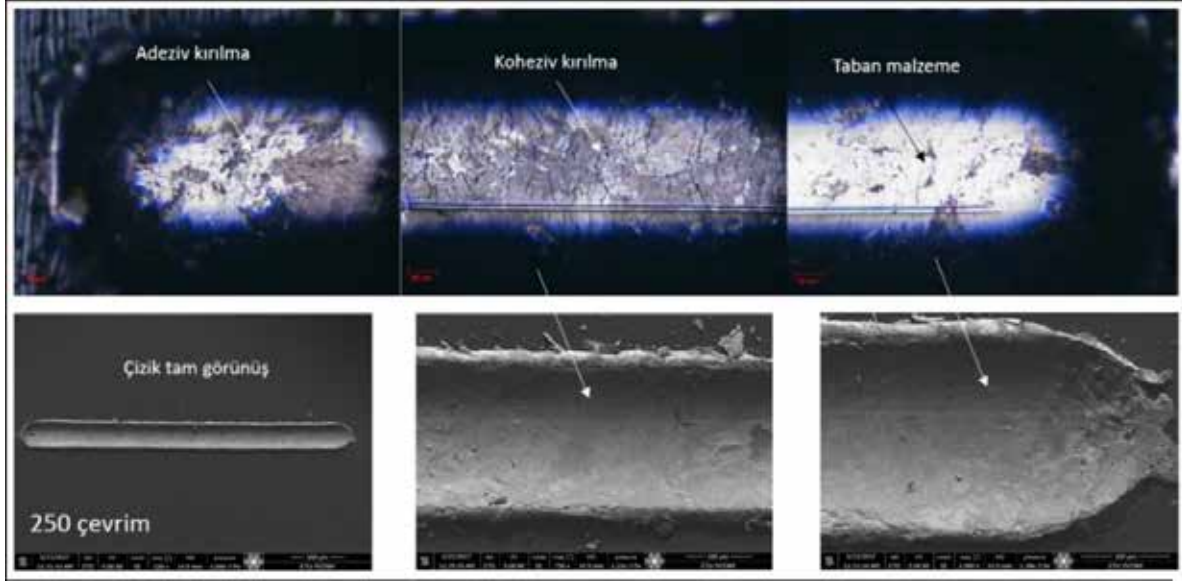
Film 100 çevrim sonunda gayet iyi yorulma dayanımı göstermiştir. İzin uç noktalarında ise daha yoğun adeziv ayrılmalar meydana gelmiştir. Bu yoğun adeziv ayrılmaların nedeni batıcı ucun önünde biriken filmde kopmuş karbon tabakasının izin bitiş noktalarında birikerek filme daha fazla yük uygulamış olması gösterilebilir.



Şekil 8. TiN/TiCN/DLC filmin 10N yükte 100 çevrim sonundaki mikroskop ve SEM görüntüleri

250 çevrim sonunda elde edilen mikroskop ve SEM görüntüleri Şekil 9'da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde filmde çok yoğun koheziv kırılmaların meydana geldiği ve ilaveten adeziv ayrılmalarda 100 çevrime göre artışın olduğu görülmektedir. Film 250

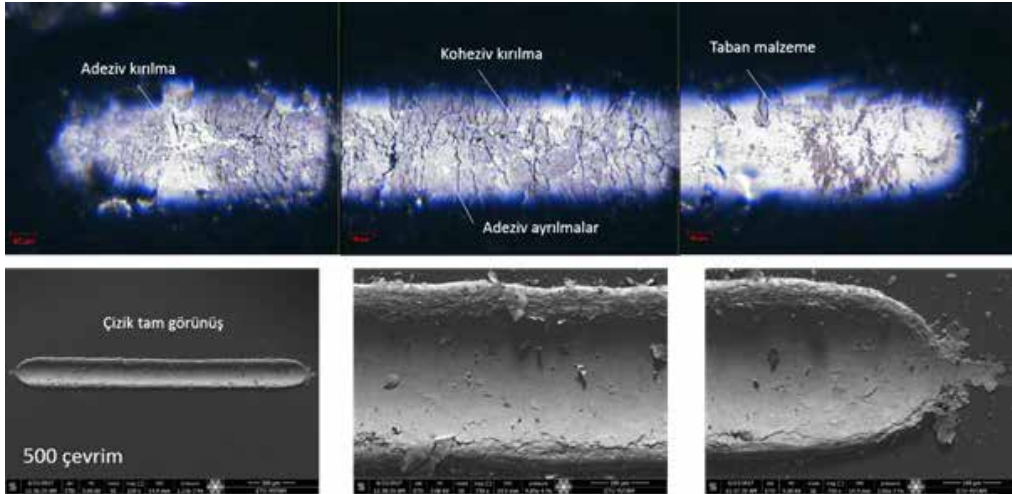
çevrim sonunda büyük oranda taban malzeme yüzeyinde varlığını devam ettirmiş, 100 çevrim kadar olmasa da yine de iyi bir yorulma dayanımı sergilemiştir. İz kenarlarında önceki sonuçta olduğu gibi daha yoğun adeziv ayrılmalar mevcuttur.



Şekil 9. TiN/TiCN/DLC filmin 10N yükte 250 çevrim sonundaki mikroskop ve SEM görüntüleri

Son olarak TiN/TiCN/DLC filmin 500 çevrim sonuçları Şekil 10 'da verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde koheziv kırılmaların yanı sıra çok yoğun bir şekilde adeziv ayrılmaların meydana

geldiği görülmektedir. 500 çevrim sonunda TiN/TiCN/DLC film yorulma dayanımı gösterememiş, inconel taban malzeme yüzeyinden büyük oranda ayrılmıştır.



Şekil 10. TiN/TiCN/DLC filmin 10N yükte 500 çevrim sonundaki mikroskop ve SEM görüntüleri

TiN/TiCN/DLC filmin sabit yükte çoklu çizik testlerinde elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 11'de verilmektedir. İlk temasta sürtünme katsayısı 0.1'den başlamakta, çizikteki ilk geri dönüşte

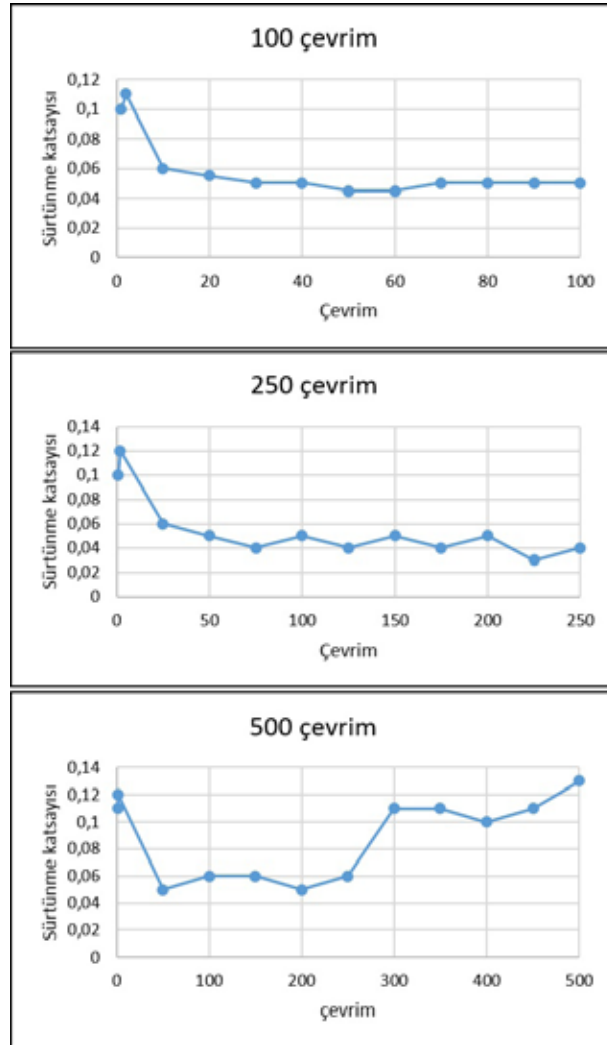
0.11 değerini almakta ve 10 çevrim sonrasında 0.06 seviyesine inmektedir. İlk 100 çevrimde sürtünme katsayısı bu değer civarında salınım göstermiştir ve kararlı bir durum sergilemiştir. Bunun nedeni filmde

adeziv kopmaların oluşmaması ve filmin iyi dayanım göstermesidir. 250 çevrim boyunca sürtünme katsayıları incelendiğinde, 100 çevrimden sonra biraz daha dalgalı bir seyir izlemiş ve ortalama 0.04 civarında bir değer almıştır.

Oluşan bu düşük değer film ile batıcı uç arasında çevrim sayısının artışına bağlı olarak kaygan bir film oluşumundan kaynaklandığı söylenebilir.

Dalgalanmanın daha fazla olmasının nedeni ise filmde artmaya başlayan adeziv ayrılmalar gösterilebilir. 500 çevrim sonuçları incelendiğinde, 250 çevrimden sonra sürtünme katsayısında hızlı bir artışın olduğu görülmektedir. Bunun nedeni filmin bu çevrimden sonra taban malzemeden adeziv olarak belirgin bir şekilde ayrılmasıdır. 400 çevrimden sonra ise taban malzemede başlayan deformasyonlar sonucu artış yukarı yönlü tekrar devam etmeye başlamıştır.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülen TiN/TiCN/DLC filmin düşük yüklem koşullarında çalışan ve sürütünme-aşınmaya maruz kalan makine yüzeylerine kaplanması durumunda çok düşük sürütünme ve buna bağlı olarak çok düşük aşınma değerlerinin elde edilebileceği tespit edilmiştir. Buna ilaveten, yine düşük yüklemelere maruz kalan (birim alana başına 10N'dan az) makine parçalarında sahip olduğu iyi adezyon ve kohezyon bağlarından dolayı servis şartlarında uzun süre görevini yetirebileceği bu çalışmanın verilerine bakılarak söylenebilir. Bu Çalışmaya ilaveten TiN/TiCN/DLC filmin farklı ortamlarda ve farklı yüklerde sürütünme-aşınma davranışlarının detaylı olarak belirlenmesi filmin literatüre kazandırılması ve endüstride hangi alanlarda kullanımının daha verimli olacağını belirlenmesi açısından da önemli olacağı düşünülmektedir.



Şekil 11. TiN/TiCN/DLC filmin 10N yükte 100, 250 ve 500 çevrim boyunca elde edilmiş sürtünme katsayıları grafikleri



## SONUÇ

- TiN/TiCN/DLC film magnetron sıçratma yöntemi ile inconel taban malzemeler üzerine yoğun bir yapıda büyütülmüş.
- Filmin mikrosertlik değeri 39,8 GPa olarak tespit edilmiş olup bu değer literatürdeki değerlere göre oldukça yüksektir.

## KAYNAKLAR

- Banaszek K, Januszewicz B, Wołowicz E, Klimek L, 2015. Complex XRD and XRF characterization of TiN-TiCN-TiC surface coatings for medical applications. *Solid State Phenomena*, 225.
- Bewilogua K, Wittorf R, Thomsen H, Weber M, 2004. DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 447-448; 142-147.
- Chen K. W, Lin, J. F, 2009. The study of adhesion and nanomechanical properties of DLC films deposited on tool steels. *Thin Solid Films* 517; 4916-4920.
- Chowdhury S, Laugier M. T, Rahman I. Z, 2004. Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering. *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154; 804-810.
- Gayathri S, Kumar N, Krishnan R, Ravindran T. R, Dash S, Tyagi A. K, Raj Baldev, Sridharan M, 2012. Tribological properties of pulsed laser deposited DLC/TM (TM=Cr, Ag, Ti and Ni) multilayers. *Tribology International*, 53; 87-97.
- Geng S, Zhang S, 2002. Onishi, H. XPS Applications in Thin Films Research. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 17; 234 .
- Hongxi L, Yehua J, Rong Z, Baoyin T, 2012. Wear behaviour and rolling contact fatigue life of Ti/TiN/DLC multilayer films fabricated on bearing steel by PIIID. *Vacuum*, 86; 848-853.
- Jelínek M, Smetana K, Kocourek T, Dvořánková B, Zemek J, Remsa J, Luxbacher T, 2010. Biocompatibility and sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio of laser created DLC films. *Materials Science and Engineering: B Advanced Functional Solid-State Materials*, 169; 89-93.
- Kang, S, Lim H. P, Lee K, 2015. Effects of TiCN interlayer on bonding characteristics and mechanical properties of DLC-coated Ti-6Al-4V ELI alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 53; 13-16.
- Kovacı H, Yetim A. F, Baran Ö, Çelik A, 2016. Fatigue crack growth behavior of DLC coated AISI 4140 steel under constant and variable amplitude loading conditions. *Surface and Coatings Technology*, 304; 316-324.
- Lima-Oliveira D. A, 2012. Adhesion Studies of Diamond-Like Carbon Films Deposited on Ti6Al4V Alloy after Carbonitriding. *Open J. Met.* 2; 1-7.
- Masripan N. A, Nor O, Kenji U, Noritsugu K, Hiroyuki T, Takayuki I, Shigeru, Koji, 2013. Hardness effect of DLC on tribological properties for sliding bearing under boundary lubrication condition in additive-free mineral base oil. *Tribology International* 65; 265-269.
- Mérel P, Tabbal M, Chaker M, Moisa S, Margot J, 1998. Direct evaluation of the sp<sup>3</sup> content in diamond-like-carbon films by XPS. *Appl. Surf. Sci.* 136; 105-110.
- Noda M, Umeno, M, 2005. Coating of DLC film by pulsed discharge plasma CVD. *Diamond and Related Materials*, 14; 1791-1794.
- Ohana T, Nakamura T, Suzuki M, Tanaka A, Koga Y, 2004. Tribological properties and characterization of DLC films deposited by pulsed bias CVD. *Diam. Relat. Mater.* 13; 1500-1504.
- Samano E. C, Soto G, Olivias A, Cota L, 2002. DLC thin films characterized by AES, XPS and EELS. *Appl. Surf. Sci.* 202; 1-7.
- Segura-Giraldo B, Restrepo-Parra E, Arango-Arango P. J, 2009. On the influence of a TiN interlayer on DLC coatings produced by pulsed vacuum arc discharge: Compositional and morphological study. *Appl. Surf. Sci.*, 256; 136-141.
- Shahsavari F, Ehteshamzadeh M, Naimi-Jamal M. R, Irannejad A, 2016. Nanoindentation and nanoscratch behaviors of DLC films growth on different thickness of Cr nanolayers. *Diam. Relat. Mater.* 70; 76-82.
- Siow P. C, Ghani J. A, Talib R. J, Ghazali M. J, Che Haron C. H, Characterization using XPS and XRD of Ti(C,N) coating properties for cutting tool applications. *InterCeram Int. Ceram. Rev.* 64; 287-290.
- Voevodin A. A, Capano M. A, Laube S. J. P, Donley M. S, Zabinski J. S, 1997. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films. *Thin Solid Films* 298; 107-115.



## Striction Lines of Non-developable Ruled Surfaces in Euclidean 3-Space\*

Ali ÇAKMAK

**ABSTRACT:** The ruled surfaces, one of the areas of interest of differential geometry, have been one of the surface types studied by many mathematicians from the past to the present day. Similarly, some special curves which helix, slant helix, Bertrand curve, etc. are also the curve types discussed often by mathematicians. In this paper, it will be shown that striction lines of non-developable ruled surfaces are helix, slant helix, Bertrand or Mannheim curve in some special cases.

**Keywords:** Non-developable ruled surface, line of striction, helix, Bertrand curve, Mannheim curve.

## Öklid-3 Uzayında Açılabilir Olmayan Regle Yüzeylerin Striksiyon Çizgileri

**ÖZET:** Diferansiyel geometrinin ilgi alanlarından olan regle yüzeyler, geçmişten günümüze bir çok matematikçi tarafından çalışılan yüzey tiplerinden birisidir. Benzer şekilde helis, slant helis, Bertrand eğrisi gibi bazı özel eğriler de matematikçiler tarafından sıklıkla tartışılan eğri tipleridir. Bu makalede, bazı özel durumlarda açılabilir olmayan regle yüzeylerin striksiyon çizgilerinin helis, slant helis, Bertrand eğrisi ya da Mannheim eğrisi olduğu gösterilecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Açılabilir olmayan regle yüzey, striksiyon çizgisi, helis, Bertrand eğrisi, Mannheim eğrisi.

<sup>1</sup> Ali ÇAKMAK (0000-0002-2783-9311), Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak., Matematik, Bitlis, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ali ÇAKMAK, acakmak@beu.edu.tr

\* Bu makale 22-24 Ağustos 2017 tarihinde Van ilinde Caucasian Mathematics Conference II (CMC - II)'de sunulmuştur.

## INTRODUCTION

It is known that if a surface is formed by the movement of a line, this surface is called the ruled surface. A ruled surface is the locus of a line depending on a parameter. We assume that this line does not have an envelope; hence the surface is

parameters  $u$  and  $v$  in  $E^3$  by  $X(u, v)$ . Let

$$X(u, v) = a(u) + vb(u) \quad (1)$$

be a non-developable ruled surface in  $E^3$  with  $b^2(u) = 1$  and the parameter  $u$  is the arc length parameter of  $b(u)$  as a unit spherical curve in  $E^3$  (Liu et al., 2014; Yu et al., 2014). If  $a'(u) \cdot b'(u) = 0$ , base curve  $a(u)$  is striction line of ruled surface.

## MATERIAL AND METHOD

**Definition 2.1.** A curve  $\beta$  with  $\kappa(s) \neq 0$  is defined as a cylindrical helix if the tangent lines of the curve

$$\left( \frac{\tau}{\kappa} \right) (s) = \text{constant}. \quad (2)$$

Here, if  $\kappa(s)$  and  $\tau(s)$  are constants we call a circular helix.

**Definition 2.2.** A curve  $\beta$  with  $\kappa(s) \neq 0$  is

non-developable (Kühnel, 2006). In other words, it is mean that a non-developable surface free of points of vanishing Gaussian curvature in a 3-dimensional Euclidean space (Yoon, 2007). We denote the Euclidean 3-space by  $E^3$  and a regular parameter surface with the

Some special curves which are helix, slant helix, Bertrand and Mannheim curves are examined by the some authors. (Izumiya and Takeuchi, 2002; Liu and Wang, 2008; Yaylı and Saraçoğlu, 2012).

$\beta$  creative a constant angle with a fixed direction.

**Proposition 2.1.** A curve  $\beta$  with  $\kappa(s) \neq 0$  is a cylindrical helix if and only if

defined as a slant helix if the principal normal lines of  $\beta$  creative a constant angle with a fixed direction.

**Proposition 2.2.** Let  $\beta$  be an unit speed space curve with  $\kappa(s) \neq 0$ . Then,  $\beta$  is a slant helix if and only if

$$\sigma(s) = \left( \frac{\kappa^2}{(\kappa^2 + \tau^2)^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{\tau}{\kappa} \right)' \right) (s) \tag{3}$$

is a constant function.

**Definition 2.3.** A curve  $\beta : I \rightarrow E^3$  with  $\kappa(s) \neq 0$  is defined as a Bertrand curve if there is a curve  $\bar{\beta} : I \rightarrow E^3$  under the condition that the principal

normal lines of  $\beta$  and  $\bar{\beta}$  at  $\forall s \in I$  are equal.

**Proposition 2.3.** Let  $\beta$  be a space curve with  $\kappa(s) \neq 0$  and  $\tau(s)$ . Then,  $\beta$  is a Bertrand curve if and only if

$$A(\tau'(s)\kappa(s) - \kappa'(s)\tau(s)) - \tau'(s) = 0 \tag{4}$$

such that  $A \neq 0$  and  $A \in R$ . Here,  $\bar{\beta} = \beta(s) + An(s)$  is Bertrand mate of  $\beta$ .

of  $\beta$  with the binormal lines of  $\bar{\beta}$  at  $\forall s \in I$  are equal.

**Definition 2.4.** A curve  $\beta : I \rightarrow E^3$  with  $\kappa(s) \neq 0$  is defined as a Mannheim curve if there is a curve  $\bar{\beta} : I \rightarrow E^3$  such that the principal normal lines

**Proposition 2.4.** A space curve in  $E^3$  is a Mannheim curve if and only if

$$\kappa = c(\kappa^2 + \tau^2), \tag{5}$$

where  $c$  is a nonzero constant and  $\kappa$  and  $\tau$  are curvature and torsion of curve, respectively.

**Definition 2.5.** A ruled surface is defined by transformation

$$X(a,b) : I \times E \rightarrow E^3$$

$$(u,v) \rightarrow X(a,b)(u,v) = a(u) + vb(u), \tag{6}$$

where  $a: I \rightarrow E^3, b: I \rightarrow E^3$  are differentiable transformations and  $I$  is an open interval.  $a(u)$  and  $b(u)$  are called base curve and director curve, respectively. If  $b(u)$  is a constant, ruled surface is called as a cylinder.

It is known that if Gaussian curvature is zero, the ruled surface is developable ruled surface. In addition, it is mean that a non-developable ruled surface free of points of vanishing Gaussian curvature.

$$x'(u) = \alpha(u), \quad (7)$$

$$\alpha'(u) = -x(u) + k_g(u)y(u), \quad (8)$$

$$y'(u) = -k_g(u)\alpha(u), \quad (9)$$

where  $k_g(u)$  is called the spherical curvature function and  $\{x(u), \alpha(u), y(u)\}$  is called the spherical Frenet frame of the spherical curve  $b(u)$  (Liu et al., 2014; Yu et al., 2014).

**Definition 2.7.** Suppose that  $X(u, v) = a(u) + vb(u)$  is a non-developable ruled surface and  $a(u)$  is the striction line of  $X(u, v)$  under the conditions  $d'(u) = \lambda(u)x(u) + \mu(u)y(u)$  and  $u$  is the arc length parameter of  $b(u)$ . Let  $k_g(u)$  be the spherical curvature function of  $b(u)$ , then  $X(u, v)$  can be given by  $\{k_g(u), \lambda(u), \mu(u)\}$  up to a transformation in  $E^3$ . Here, the functions  $k_g(u)$ ,

**Definition 2.6.** Suppose that  $X(u, v) = a(u) + vb(u)$  is a non-developable ruled surface in  $E^3$ . We assume that  $b(u)$  is a unit spherical curve in  $E^3$  such that  $b^2(u) = 1$  and the parameter  $u$  is the arc length parameter of  $b(u)$  and base curve  $a(u)$  is the striction line of the non-developable ruled surface  $X(u, v)$ . In this case, if we write as  $x(u) = b(u)$ ,  $x'(u) = \alpha(u)$  and  $y(u) = \alpha(u)' x(u)$ , the spherical Frenet formulas of the curve  $b(u)$  can be given by

$\lambda(u)$  and  $\mu(u)$  are defined as structure functions of  $X(u, v)$  in  $E^3$  (Liu et al., 2014; Yu et al., 2014).

**Definition 2.8.** Suppose that  $X(u, v) = a(u) + vb(u)$  is a non-developable ruled surface in  $E^3$  and  $a(u)$  is the striction line of  $X(u, v)$  under the condition  $a'(u) = \lambda(u)x(u) + \mu(u)y(u)$ . Here,  $\{\alpha(u), x(u) = b(u), y(u)\}$  is the spherical Frenet frame of the spherical curve  $b(u)$  and the parameter  $u$  is the arc length parameter of  $b(u)$ .

We assume that  $\lambda(u) \neq 0$ , then  $X(u, v)$  is described as pitched ruled surface. (Liu et al., 2014; Yu et al., 2014).

**RESULTS AND DISCUSSION**

Let  $X(u, v) = a(u) + vb(u)$  be a non-developable ruled surface with the structure functions  $\lambda(u)$ ,  $\mu(u)$  and  $k_g(u)$ . Then, the curvature  $\mathbf{K}$  and torsion  $\mathbf{T}$  of striction line  $a(u)$  are, respectively, given by

$$\kappa^2 = \frac{(\lambda - k_g \mu)^2 (\lambda^2 + \mu^2) + (\lambda' \mu - \lambda \mu')^2}{(\lambda^2 + \mu^2)^3} \tag{10}$$

and

$$\tau = \frac{(\lambda - \mu k_g)(\lambda \mu'' - \lambda'' \mu + (\lambda k_g + \mu)(\lambda - \mu k_g)) + (\lambda' \mu - \lambda \mu')(2\lambda' - 2k_g \mu' - k_g' \mu)}{(\lambda - k_g \mu)^2 (\lambda^2 + \mu^2) + (\lambda' \mu - \lambda \mu')^2} \tag{11}$$

(Liu et al., 2014; Yu et al., 2014).

From ‘‘Eq. 10.’’ and ‘‘Eq. 11.’’, we obtain

$$\frac{\tau}{\kappa} = \frac{(\lambda - \mu k_g)(\lambda \mu'' - \lambda'' \mu + (\lambda k_g + \mu)(\lambda - \mu k_g)) + (\lambda' \mu - \lambda \mu')(2\lambda' - 2k_g \mu' - k_g' \mu)}{\sqrt{\frac{(\lambda - k_g \mu)^2 (\lambda^2 + \mu^2) + (\lambda' \mu - \lambda \mu')^2}{(\lambda^2 + \mu^2)^3}}} \tag{12}$$

By definition of helix, the last equation should be constant. In this case, if we choose

$$\frac{\lambda}{\mu} = \text{constant}, \text{ we get}$$

$$\lambda' \mu - \lambda \mu' = 0 \tag{13}$$

and

$$\lambda \mu'' - \lambda'' \mu = 0 \tag{14}$$

Then, we have

$$\frac{\tau}{\kappa} = \frac{(\lambda - \mu k_g)(\lambda k_g + \mu)(\lambda - \mu k_g)}{(\lambda - \mu k_g)^2 (\lambda^2 + \mu^2)} \frac{(\lambda^2 + \mu^2) \sqrt{\lambda^2 + \mu^2}}{(\lambda - \mu k_g) \sqrt{(\lambda^2 + \mu^2)}} \tag{15}$$

$$\frac{\tau}{\kappa} = \frac{\lambda k_g + \mu}{\lambda - k_g \mu} \tag{16}$$

If striction line is helix ‘‘Eq. 16.’’ is constant and so, we can write

$$\frac{\lambda k_g + \mu}{\lambda - k_g \mu} = c, \quad (c \in \mathbb{R}) \quad (17)$$

and we obtain

$$k_g = \frac{c\lambda - \mu}{\lambda + c\mu}. \quad (18)$$

From here, we can express the following theorem:

**Theorem 3.1.** Suppose that  $X(u, v) = a(u) + vb(u)$  is any non-developable ruled surface in  $E^3$  and  $a(u)$  is the striction line of  $X(u, v)$  under the condition  $a' = \lambda x(u) + \mu y(u)$ .

$a(u)$  is a helix if and only if  $\frac{\lambda}{\mu} = \text{constant}$  and  $k_g = \frac{c\lambda - \mu}{\lambda + c\mu}$ , ( $c \in \mathbb{R}$ ).

By the definition of slant helix, ‘‘Eq. 3.’’ should be constant. From ‘‘Eq. 10.’’ and ‘‘Eq.

11.’’, if we choose  $\frac{\lambda}{\mu} = \text{constant}$ , we have

$$\kappa = \frac{\lambda - k_g \mu}{\lambda^2 + \mu^2} \quad (19)$$

and

$$\tau = \frac{\lambda k_g + \mu}{\lambda^2 + \mu^2}. \quad (20)$$

Then, we obtain

$$\kappa^2 + \tau^2 = \frac{1 + k_g^2}{\lambda^2 + \mu^2}, \quad (21)$$

$$\left(\frac{\tau}{\kappa}\right)' = \left(\frac{\lambda k_g + \mu}{\lambda - k_g \mu}\right)' = \frac{(\lambda' k_g + \lambda k_g' + \mu')(\lambda - k_g \mu) - (\lambda' - k_g' \mu - k_g \mu')(\lambda k_g + \mu)}{(\lambda - k_g \mu)^2} \quad (22)$$

$$\left(\frac{\tau}{\kappa}\right)' = \frac{k_g'(\lambda^2 + \mu^2)}{(\lambda - k_g \mu)^2} \quad (23)$$



$$\frac{(\lambda - k_g \mu)^2}{(\lambda^2 + \mu^2)^2} \frac{k_g' (\lambda^2 + \mu^2)}{\left(\frac{1 + k_g^2}{\lambda^2 + \mu^2}\right)^{\frac{3}{2}} (\lambda - k_g \mu)^2} = \frac{k_g'}{(1 + k_g^2)^{\frac{3}{2}}} \tag{24}$$

Here, if we choose  $\frac{k_g'}{(1 + k_g^2)^{\frac{3}{2}}} = c$  and solve this differential equation, we obtain

$$\frac{k_g}{\sqrt{1 + k_g^2}} = cu + d, (c, d \text{ constant}) \tag{25}$$

Therefore, we can say the following theorem:

**Theorem 3.2.** Suppose that  $X(u, v) = a(u) + vb(u)$  is a non-developable ruled surface in  $E^3$  and  $a(u)$  is the striction line of  $X(u, v)$  under the condition  $a'(u) = \lambda x(u) + \mu y(u)$ .  $a(u)$  is a slant helix if and only if  $\frac{\lambda}{\mu} = \text{constant}$  and

$\frac{k_g}{\sqrt{1 + k_g^2}} = cu + d$ , where  $k_g(u)$ ,  $\lambda(u)$  and  $\mu(u)$  are structure functions of  $X(u, v)$  and  $c, d$  are constants.

It is know that a space curve is a Bertrand curve under the condition that

$$A(\tau' \kappa - \tau \kappa') = \tau', \tag{26}$$

where  $A$  is nonzero a real number. From ‘‘Eq. 26.’’, we can write

$$\left(\frac{\tau}{\kappa}\right)' \kappa^2 A = \tau', \tag{27}$$

Here, if we use value in ‘‘Eq. 23.’’ instead of  $\left(\frac{\tau}{\kappa}\right)'$  and consider  $\frac{\lambda}{\mu} = \text{constant}$ , we get

$$\frac{k_g' (\lambda^2 + \mu^2) (\lambda - \mu k_g)^2}{(\lambda - \mu k_g)^2 (\lambda^2 + \mu^2)^2} A = \lambda' k_g + \lambda k_g' + \mu' \tag{28}$$

$$\frac{k_g'(\lambda^2 + \mu^2)(\lambda - \mu k_g)^2}{(\lambda - \mu k_g)^2(\lambda^2 + \mu^2)^2} A = \lambda' k_g + \lambda k_g' + \mu'$$

$$A = \lambda + \frac{\lambda' k_g + \mu'}{k_g'}, \quad (29)$$

where  $u$  is the arc length parameter of  $a(u)$ . Since  $A$  is a non-zero constant,  $\lambda$  and  $\mu$  are constants.

In this case, we can write the following theorem:

**Theorem 3.3.** Suppose that  $X(u, v) = a(u) + vb(u)$  is any non-developable ruled surface in  $E^3$  and  $a(u)$  is the striction line of  $X(u, v)$  under the condition  $a'(u) = \lambda x(u) + \mu y(u)$ .  $a(u)$  is a Bertrand curve if and only if  $\lambda$  and  $\mu$  are constants, where  $u$  is arc length parameter of  $a(u)$ .

**Corollary 3.1.** The striction line  $a(u)$  of  $X(u, v)$  is a Bertrand curve if and only if  $A = \lambda$ .

**Proof:** If  $\lambda$  and  $\mu$  are considered constants in “Eq. 29.”, it can be easily obtained  $A = \lambda$ .

It is just known that a space curve in  $E^3$  is a Mannheim curve if “Eq. 5.” is provided. If we suppose that  $\frac{\lambda}{\mu}$  is constant and use “Eq. 19.”, “Eq. 20.” and “Eq. 21.”, we obtain

$$\kappa = c(\kappa^2 + \tau^2) \quad (30)$$

$$c \frac{1 + k_g^2}{\lambda^2 + \mu^2} = \frac{\lambda - k_g \mu}{\lambda^2 + \mu^2} \quad (31)$$

$$c = \frac{\lambda - k_g \mu}{1 + k_g^2}, \quad (32)$$

where  $c \neq 0$ ,  $c \in IR$ .

Hence, we can give the following theorem:

**Theorem 3.4.** Suppose that  $X(u, v) = a(u) + vb(u)$  is a non-developable ruled surface in  $E^3$  and  $a(u)$  is the striction line of  $X(u, v)$  under the condition

$a'(u) = \lambda x(u) + \mu y(u)$ .  $a(u)$  is a Mannheim curve if and only if  $\frac{\lambda}{\mu} = \text{constant}$  and

$c = \frac{\lambda - k_g \mu}{1 + k_g^2}$ , where  $k_g(u)$ ,  $\lambda(u)$  and  $\mu(u)$  are structure functions of  $X(u, v)$  and  $c$  is a

non-zero constant.

## CONCLUSION

In this paper, firstly, we gave definitions of helix, slant helix, Bertrand and Mannheim curves. Then, non-developable ruled surfaces and striction lines of non-developable ruled

surfaces was defined by means of structure functions. Finally, we showed that under certain conditions, striction lines of non-developable ruled surfaces are helix, slant helix, Bertrand or Mannheim curve.

## REFERENCES

- Izumiya S, Takeuchi N, 2003. Special Curves and Ruled Surfaces. Contributions to Algebra and Geometry, 44: 203-212.
- Kuhnel W, 2006. Differential geometry, Curves-Surfaces-Manifolds. Second Edition, American Mathematical Society, USA. 380p.
- Liu H, Wang F, 2008. Mannheim partner curves in 3-space. Journal of Geometry, 88: 120-126.
- Liu H, Yu Y, Jung SD, 2014. Invariants of non-developable ruled surfaces in Euclidean 3-space. Contrib. Algebra Geom., 55: 189-199.
- Yaylı Y, Saraçoğlu S, 2012. Different Approaches To Ruled Surfaces. SDU Journal of Science, 7 (1): 56-68
- Yoon DW, 2007. On Non-Developable Ruled Surfaces in Euclidean 3- Spaces. Indian J. pure appl. Math., 38(4): 281-290.
- Yu Y, Liu H, Jung SD, 2014. Structure and characterization of ruled surfaces in Euclidean 3-space. Applied Mathematics and Computation, 233: 252259.



## Curvatures of Implicit Hypersurfaces in Euclidean 4-space

Bahar UYAR DÜLDÜL<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this paper, we study the Gaussian and the mean curvatures of a hypersurface in Euclidean 4-space. We obtain the formulas of these curvatures by using the Riemannian connection of Euclidean 4-space. As an application of the obtained formulas, we give the Gaussian and mean curvatures of an implicit hypersurface. Also, the Gaussian curvatures of some quadric hypersurfaces are given.

**Keywords:** Gaussian curvature, hypersurface, mean curvature

## 4-boyutlu Öklid Uzayında Kapalı Hiperyüzeylerin Eğrilikleri

**ÖZET:** Bu çalışmada, 4-boyutlu Öklid uzayında bir hiperyüzeyin Gauss ve ortalama eğrilikleri çalışılmıştır. 4-boyutlu Öklid uzayında Riemann konneksiyonu kullanılarak bu eğriliklerin formülleri elde edilmiştir. Elde edilen formüllerin bir uygulaması olarak bir kapalı hiperyüzeyin Gauss ve ortalama eğrilikleri verilmiştir. Ayrıca, bazı kuadrik hiperyüzeylerin Gauss eğrilikleri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Gauss eğriliği, hiperyüzey, ortalama eğrilik

<sup>1</sup> Bahar UYAR DÜLDÜL (0000-0003-3281-8918), Yıldız Teknik Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, İstanbul, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Bahar UYAR DÜLDÜL, buduldul@yildiz.edu.tr

## INTRODUCTION

The Gaussian and the mean curvatures are the most important curvatures of a surface in Euclidean 3-space. The formulas for these curvatures are well-known not only for parametric surfaces but also for

implicit surfaces (see e.g. (Gray et al., 2006)). These curvatures are defined by the shape operator of the surface and they are independent of the chosen basis of the tangent space. In this paper, we study these curvatures for implicit hypersurfaces in Euclidean 4-space.

## MATERIALS AND METHODS

**Definition 1.** The ternary product of the vectors  $\mathbf{a} = \sum_{i=1}^4 a_i \mathbf{e}_i$ ,  $\mathbf{b} = \sum_{i=1}^4 b_i \mathbf{e}_i$ , and  $\mathbf{c} = \sum_{i=1}^4 c_i \mathbf{e}_i$

is defined by, (Hollasch, 1991; Williams and Stein, 1964),

$$\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \otimes \mathbf{c} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3 & \mathbf{e}_4 \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \\ c_1 & c_2 & c_3 & c_4 \end{vmatrix},$$

where  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3, \mathbf{e}_4\}$  is the standard basis of  $\mathbb{R}^4$ .

The ternary product has the following properties (Williams and Stein, 1964):

- 1)  $\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \otimes \mathbf{c} = -\mathbf{b} \otimes \mathbf{a} \otimes \mathbf{c} = \mathbf{b} \otimes \mathbf{c} \otimes \mathbf{a}$ ,
  - 2)  $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \otimes \mathbf{c} \otimes \mathbf{d} \rangle = \det\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}\}$ ,
  - 3)  $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \otimes \mathbf{c} \otimes \mathbf{d} \rangle = -\langle \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \otimes \mathbf{c}, \mathbf{d} \rangle$ ,
  - 4)  $(\mathbf{a} + \mathbf{b}) \otimes \mathbf{c} \otimes \mathbf{d} = \mathbf{a} \otimes \mathbf{c} \otimes \mathbf{d} + \mathbf{b} \otimes \mathbf{c} \otimes \mathbf{d}$ .
- (1)

**Definition 2.** Let  $M$  be a regular hypersurface in Euclidean 4-space  $E^4$ ,  $\mathbf{D}$  be the Riemannian connection of  $E^4$ ,  $\mathbf{U}$  be the unit normal vector field of  $M$ , and  $P \in M$  be a point. Then, for a tangent vector  $\mathbf{v}_P$  to  $M$  at  $P$  the shape operator of  $M$  is defined by  $S(\mathbf{v}_P) = -D_{\mathbf{v}_P} \mathbf{U}$  (Lee, 1997).

**Definition 3.** Let  $M$  be a regular hypersurface in Euclidean 4-space  $E^4$ . The Gaussian curvature  $K$  and the mean curvature  $H$  of  $M$  at a point  $P \in M$  are defined by  $K(P) = \det(S_P)$  and  $H(P) = \frac{1}{3} \text{trace}(S_P)$ , where  $S_P$  is the matrix of the shape operator  $S$  of  $M$  (Lee, 1997).

**RESULTS AND DISCUSSION**

**Theorem 1.** Let  $P$  be a point on a regular hypersurface  $M \subset E^4$ , and let  $\mathbf{v}_p, \mathbf{w}_p, \mathbf{r}_p$  be

linearly independent tangent vectors to  $M$  at  $P$ . Then the Gaussian and the mean curvatures of  $M$  at  $P$  satisfy the following equations:

$$S(\mathbf{v}_p) \otimes S(\mathbf{w}_p) \otimes S(\mathbf{r}_p) = K(P) \cdot \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p, \tag{2}$$

$$S(\mathbf{v}_p) \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p + \mathbf{v}_p \otimes S(\mathbf{w}_p) \otimes \mathbf{r}_p + \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes S(\mathbf{r}_p) = 3H(P) \cdot \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p. \tag{3}$$

**Proof.** Since  $\mathbf{v}_p, \mathbf{w}_p,$  and  $\mathbf{r}_p$  are linearly independent, they constitute a basis of the tangent space  $T_M(P)$ . Then we can write

$$\begin{cases} S(\mathbf{v}_p) = a_1\mathbf{v}_p + b_1\mathbf{w}_p + c_1\mathbf{r}_p, \\ S(\mathbf{w}_p) = a_2\mathbf{v}_p + b_2\mathbf{w}_p + c_2\mathbf{r}_p, \\ S(\mathbf{r}_p) = a_3\mathbf{v}_p + b_3\mathbf{w}_p + c_3\mathbf{r}_p. \end{cases} \tag{4}$$

where  $a_i, b_i, c_i \in \mathbb{R}, 1 \leq i \leq 3$ .

Thus, the matrix at  $P$  of the shape operator is given by  $S_p = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{bmatrix}$ .

Using Eq. (4), we obtain

$$\begin{aligned} S(\mathbf{v}_p) \otimes S(\mathbf{w}_p) \otimes S(\mathbf{r}_p) &= (a_1b_2c_3 + a_2b_3c_1 + a_3b_1c_2 - a_1b_3c_2 - a_2b_1c_3 - a_3b_2c_1) \cdot \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p \\ &= \det(S_p) \cdot \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p \\ &= K(P) \cdot \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} S(\mathbf{v}_p) \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p + \mathbf{v}_p \otimes S(\mathbf{w}_p) \otimes \mathbf{r}_p + \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes S(\mathbf{r}_p) &= (a_1 + b_2 + c_3) \cdot \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p \\ &= \text{trace}(S_p) \cdot \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p \\ &= 3H(P) \cdot \mathbf{v}_p \otimes \mathbf{w}_p \otimes \mathbf{r}_p. \end{aligned}$$

**Theorem 2.** Let  $\mathbf{Z}$  be a nonvanishing normal vector field on a regular hypersurface  $M \subset E^4$ . Let  $\mathbf{V}$ ,  $\mathbf{W}$ , and  $\mathbf{R}$  be the tangent vector fields of  $M$  satisfying  $\mathbf{V} \otimes \mathbf{W} \otimes \mathbf{R} = \mathbf{Z}$ . Then the Gaussian and the mean curvatures of  $M$  can be given by

$$K = \frac{1}{\|\mathbf{Z}\|^5} \det \{ \mathbf{D}_V \mathbf{Z}, \mathbf{D}_W \mathbf{Z}, \mathbf{D}_R \mathbf{Z}, \mathbf{Z} \} \quad (5)$$

and

$$H = \frac{1}{3\|\mathbf{Z}\|^3} \left( \det \{ \mathbf{Z}, \mathbf{V}, \mathbf{R}, \mathbf{D}_W \mathbf{Z} \} - \det \{ \mathbf{Z}, \mathbf{W}, \mathbf{R}, \mathbf{D}_V \mathbf{Z} \} - \det \{ \mathbf{Z}, \mathbf{V}, \mathbf{W}, \mathbf{D}_R \mathbf{Z} \} \right), \quad (6)$$

respectively.

**Proof.** Let us denote the unit normal vector field of the hypersurface with  $\mathbf{U}$ . Then we

may write  $\mathbf{U} = \frac{\mathbf{Z}}{\|\mathbf{Z}\|}$ . Then we have  $S(\mathbf{V}) = -\mathbf{D}_V \mathbf{U} = -\mathbf{V} \left[ \frac{1}{\|\mathbf{Z}\|} \right] \mathbf{Z} - \frac{1}{\|\mathbf{Z}\|} \mathbf{D}_V \mathbf{Z}$ . Therefore,

we obtain

$$S(\mathbf{V}) \otimes S(\mathbf{W}) \otimes S(\mathbf{R}) = \frac{-1}{\|\mathbf{Z}\|^3} \mathbf{D}_V \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_W \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_R \mathbf{Z} + \Omega,$$

where

$$\Omega = \frac{\mathbf{W} \left[ \frac{1}{\|\mathbf{Z}\|} \right]}{\|\mathbf{Z}\|^2} \mathbf{D}_V \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_R \mathbf{Z} \otimes \mathbf{Z} - \frac{\mathbf{V} \left[ \frac{1}{\|\mathbf{Z}\|} \right]}{\|\mathbf{Z}\|^2} \mathbf{D}_W \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_R \mathbf{Z} \otimes \mathbf{Z} - \frac{\mathbf{R} \left[ \frac{1}{\|\mathbf{Z}\|} \right]}{\|\mathbf{Z}\|^2} \mathbf{D}_V \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_W \mathbf{Z} \otimes \mathbf{Z}$$

is a tangent vector field of  $M$ . Then, by using Eq. (2), we have

$$K \cdot \mathbf{V} \otimes \mathbf{W} \otimes \mathbf{R} = K \cdot \mathbf{Z} = \frac{-1}{\|\mathbf{Z}\|^3} \mathbf{D}_V \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_W \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_R \mathbf{Z} + \Omega. \quad (7)$$

Taking the scalar product of both sides of Eq. (7) with  $\mathbf{Z}$  yields

$$K \cdot \langle \mathbf{Z}, \mathbf{Z} \rangle = \frac{-1}{\|\mathbf{Z}\|^3} \langle \mathbf{D}_V \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_W \mathbf{Z} \otimes \mathbf{D}_R \mathbf{Z}, \mathbf{Z} \rangle.$$

Then, using Eq. (1) we get

$$K = \frac{1}{\|\mathbf{Z}\|^5} \det \{ \mathbf{D}_V \mathbf{Z}, \mathbf{D}_W \mathbf{Z}, \mathbf{D}_R \mathbf{Z}, \mathbf{Z} \}.$$



Similarly, from Eq. (3) we have

$$3H.V \otimes W \otimes R = S(V) \otimes W \otimes R + V \otimes S(W) \otimes R + V \otimes W \otimes S(R)$$

and

$$3H.Z = -\frac{1}{\|Z\|} (D_V Z \otimes W \otimes R + V \otimes D_W Z \otimes R + V \otimes W \otimes D_R Z) - V \left[ \frac{1}{\|Z\|} \right] Z \otimes W \otimes R - W \left[ \frac{1}{\|Z\|} \right] V \otimes Z \otimes R - R \left[ \frac{1}{\|Z\|} \right] V \otimes W \otimes Z. \tag{8}$$

Taking the scalar product of both sides of Eq. (8) with  $Z$  and using Eq. (1) yield

$$H = \frac{1}{3\|Z\|^3} (\det \{Z, V, R, D_W Z\} - \det \{Z, W, R, D_V Z\} - \det \{Z, V, W, D_R Z\}).$$

As an application of Theorem 2, we may give the following:

**Example 1.** Let  $M$  be the hypersurface given by

$$\{(x_1, x_2, x_3, x_4) \in E^4 \mid f_1 x_1^k + f_2 x_2^k + f_3 x_3^k + f_4 x_4^k = 1\},$$

where  $f_1, f_2, f_3, f_4$  are constants being not all zero,  $k$  is a nonzero real number, and

$x_1, x_2, x_3, x_4$  are the natural coordinate functions of  $E^4$ .

Now, by using Theorem 2, let us obtain the Gaussian curvature and the mean curvature of  $M$ .

Let  $g(x_1, x_2, x_3, x_4) = f_1 x_1^k + f_2 x_2^k + f_3 x_3^k + f_4 x_4^k$ . Thus, we have  $M = \{P \in E^4 \mid g(P) = 1\}$ .

Then  $Z = \nabla g$  is a nonvanishing normal vector field of  $M$ , i.e.  $Z = k \sum_{i=1}^4 f_i x_i^{k-1} \frac{\partial}{\partial x_i}$ .

Let  $V = \sum_{i=1}^4 v_i \frac{\partial}{\partial x_i}$ ,  $W = \sum_{i=1}^4 w_i \frac{\partial}{\partial x_i}$ , and  $R = \sum_{i=1}^4 r_i \frac{\partial}{\partial x_i}$  be three linearly independent

tangent vector fields on  $M$ . Since  $f_i, 1 \leq i \leq 4$ , are constants, we have

$$D_V Z = k \sum_{i=1}^4 V \left[ f_i x_i^{k-1} \right] \frac{\partial}{\partial x_i} = k(k-1) \sum_{i=1}^4 f_i v_i x_i^{k-2} \frac{\partial}{\partial x_i},$$

$$\mathbf{D}_W \mathbf{Z} = k \sum_{i=1}^4 \mathbf{W} \left[ f_i x_i^{k-1} \right] \frac{\partial}{\partial x_i} = k(k-1) \sum_{i=1}^4 f_i w_i x_i^{k-2} \frac{\partial}{\partial x_i},$$

$$\mathbf{D}_R \mathbf{Z} = k \sum_{i=1}^4 \mathbf{R} \left[ f_i x_i^{k-1} \right] \frac{\partial}{\partial x_i} = k(k-1) \sum_{i=1}^4 f_i r_i x_i^{k-2} \frac{\partial}{\partial x_i}.$$

Therefore,  $\det \{ \mathbf{D}_V \mathbf{Z}, \mathbf{D}_W \mathbf{Z}, \mathbf{D}_R \mathbf{Z}, \mathbf{Z} \}$  is equal to

$$\begin{vmatrix} k(k-1)f_1 v_1 x_1^{k-2} & k(k-1)f_2 v_2 x_2^{k-2} & k(k-1)f_3 v_3 x_3^{k-2} & k(k-1)f_4 v_4 x_4^{k-2} \\ k(k-1)f_1 w_1 x_1^{k-2} & k(k-1)f_2 w_2 x_2^{k-2} & k(k-1)f_3 w_3 x_3^{k-2} & k(k-1)f_4 w_4 x_4^{k-2} \\ k(k-1)f_1 r_1 x_1^{k-2} & k(k-1)f_2 r_2 x_2^{k-2} & k(k-1)f_3 r_3 x_3^{k-2} & k(k-1)f_4 r_4 x_4^{k-2} \\ kf_1 x_1^{k-1} & kf_2 x_2^{k-1} & kf_3 x_3^{k-1} & kf_4 x_4^{k-1} \end{vmatrix}$$

$$= k^4 (k-1)^3 f_1 f_2 f_3 f_4 (x_1 x_2 x_3 x_4)^{k-2} \det \{ \mathbf{V}, \mathbf{W}, \mathbf{R}, \mathbf{X} \},$$

where  $\mathbf{X} = \sum_{i=1}^4 x_i \frac{\partial}{\partial x_i}$ .

We choose  $\mathbf{V}$ ,  $\mathbf{W}$  and  $\mathbf{R}$  such that  $\mathbf{V} \otimes \mathbf{W} \otimes \mathbf{R} = \mathbf{Z}$ . Using Eq. (5), we obtain

$$K = - \frac{1}{\|\mathbf{Z}\|^5} k^4 (k-1)^3 f_1 f_2 f_3 f_4 (x_1 x_2 x_3 x_4)^{k-2} \langle \mathbf{Z}, \mathbf{X} \rangle.$$

Since  $\sum_{i=1}^4 f_i x_i^k = 1$ , we get

$$K = - \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^4 f_i^2 x_i^{2k-2} \right)^{\frac{5}{2}}} (k-1)^3 f_1 f_2 f_3 f_4 (x_1 x_2 x_3 x_4)^{k-2}.$$

Now let us compute the mean curvature of  $M$ . We have

$$\det \{ \mathbf{Z}, \mathbf{V}, \mathbf{R}, \mathbf{D}_W \mathbf{Z} \} = \begin{vmatrix} kf_1 x_1^{k-1} & kf_2 x_2^{k-1} & kf_3 x_3^{k-1} & kf_4 x_4^{k-1} \\ v_1 & v_2 & v_3 & v_4 \\ r_1 & r_2 & r_3 & r_4 \\ k(k-1)f_1 w_1 x_1^{k-2} & k(k-1)f_2 w_2 x_2^{k-2} & k(k-1)f_3 w_3 x_3^{k-2} & k(k-1)f_4 w_4 x_4^{k-2} \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 &= k^2(k-1) \left\{ f_1 f_2(x_1 x_2)^{k-2} (x_1 w_2 - w_1 x_2)(v_3 r_4 - r_3 v_4) + f_1 f_3(x_1 x_3)^{k-2} (x_1 w_3 - w_1 x_3)(r_2 v_4 - v_2 r_4) \right. \\
 &\quad + f_1 f_4(x_1 x_4)^{k-2} (x_1 w_4 - w_1 x_4)(v_2 r_3 - r_2 v_3) + f_2 f_4(x_2 x_4)^{k-2} (x_2 w_4 - w_2 x_4)(r_1 v_3 - v_1 r_3) \\
 &\quad \left. + f_2 f_3(x_2 x_3)^{k-2} (x_2 w_3 - w_2 x_3)(v_1 r_4 - r_1 v_4) + f_3 f_4(x_3 x_4)^{k-2} (x_3 w_4 - w_3 x_4)(v_1 r_2 - r_1 v_2) \right\}.
 \end{aligned}$$

Similarly, we obtain

$$\begin{aligned}
 \det\{\mathbf{Z}, \mathbf{W}, \mathbf{R}, \mathbf{D}_v \mathbf{Z}\} &= k^2(k-1) \left\{ f_1 f_2(x_1 x_2)^{k-2} (x_1 v_2 - v_1 x_2)(w_3 r_4 - r_3 w_4) \right. \\
 &\quad + f_1 f_3(x_1 x_3)^{k-2} (x_1 v_3 - v_1 x_3)(r_2 w_4 - w_2 r_4) + f_1 f_4(x_1 x_4)^{k-2} (x_1 v_4 - v_1 x_4)(w_2 r_3 - r_2 w_3) \\
 &\quad + f_2 f_4(x_2 x_4)^{k-2} (x_2 v_4 - v_2 x_4)(r_1 w_3 - w_1 r_3) + f_2 f_3(x_2 x_3)^{k-2} (x_2 v_3 - v_2 x_3)(w_1 r_4 - r_1 w_4) \\
 &\quad \left. + f_3 f_4(x_3 x_4)^{k-2} (x_3 v_4 - v_3 x_4)(w_1 r_2 - r_1 w_2) \right\}
 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
 \det\{\mathbf{Z}, \mathbf{V}, \mathbf{W}, \mathbf{D}_r \mathbf{Z}\} &= k^2(k-1) \left\{ f_1 f_2(x_1 x_2)^{k-2} (x_1 r_2 - r_1 x_2)(v_3 w_4 - w_3 v_4) \right. \\
 &\quad + f_1 f_3(x_1 x_3)^{k-2} (x_1 r_3 - r_1 x_3)(w_2 v_4 - v_2 w_4) + f_1 f_4(x_1 x_4)^{k-2} (x_1 r_4 - r_1 x_4)(v_2 w_3 - w_2 v_3) \\
 &\quad + f_2 f_4(x_2 x_4)^{k-2} (x_2 r_4 - r_2 x_4)(w_1 v_3 - v_1 w_3) + f_2 f_3(x_2 x_3)^{k-2} (x_2 r_3 - r_2 x_3)(v_1 w_4 - w_1 v_4) \\
 &\quad \left. + f_3 f_4(x_3 x_4)^{k-2} (x_3 r_4 - r_3 x_4)(v_1 w_2 - w_1 v_2) \right\}
 \end{aligned}$$

Therefore,  $\det\{\mathbf{Z}, \mathbf{V}, \mathbf{R}, \mathbf{D}_w \mathbf{Z}\} - \det\{\mathbf{Z}, \mathbf{W}, \mathbf{R}, \mathbf{D}_v \mathbf{Z}\} - \det\{\mathbf{Z}, \mathbf{V}, \mathbf{W}, \mathbf{D}_r \mathbf{Z}\}$  is equal to

$$k^2(k-1) \sum_{1 \leq i < j \leq 4} f_i f_j(x_i x_j)^{k-2} \det\{\mathbf{X}_{ij}, \mathbf{W}, \mathbf{V}, \mathbf{R}\}, \tag{9}$$

where  $\mathbf{X}_{ij} = x_i \frac{\partial}{\partial x_i} + x_j \frac{\partial}{\partial x_j}$ ,  $1 \leq i < j \leq 4$ . Since  $\mathbf{V} \otimes \mathbf{W} \otimes \mathbf{R} = \mathbf{Z}$ , substituting

$\det\{\mathbf{X}_{ij}, \mathbf{W}, \mathbf{V}, \mathbf{R}\} = -\langle \mathbf{X}_{ij}, \mathbf{Z} \rangle$  into Eq. (9), and using Eq. (6), we obtain the mean

curvature of  $M$  as

$$H = \frac{-k+1}{3 \left( \sum_{i=1}^4 f_i^2 x_i^{2k-2} \right)^{\frac{3}{2}}} \sum_{1 \leq i < j \leq 4} f_i f_j(x_i x_j)^{k-2} (f_i x_i^k + f_j x_j^k).$$

**Corollary 1.** The Gaussian curvatures of the quadric hypersurfaces

$$(i) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} + \frac{w^2}{d^2} = 1, \quad (\text{Ellipsoid})$$

$$(ii) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} - \frac{w^2}{d^2} = 1, \quad (\text{Ellipsoidal hyperboloid with one sheet})$$

$$(iii) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} - \frac{w^2}{d^2} = 1, \quad (\text{Troidal hyperboloid})$$

$$(iv) \quad \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} - \frac{w^2}{d^2} = 1, \quad (\text{Ellipsoidal hyperboloid with two sheets})$$

are given in each case by  $K = \mp \frac{1}{(abcd)^2} \left( \frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4} + \frac{w^2}{d^4} \right)^{\frac{5}{2}}$ , where the minus sign appears

in (i) and (iii). The lines of curvature on above quadric hypersurfaces are studied in (Sotomayor and Garcia, 2016).

## CONCLUSION

In this paper, the Gaussian and the mean curvatures of a hypersurface are studied in 4-dimensional

Euclidean space and the formulas for these curvatures of implicit hypersurfaces are obtained.

## REFERENCES

Gray A, Abbena E, Salamon S, 2006. Modern differential Geometry of Curves and Surfaces with Mathematica. Third Edition, Boca Raton, USA. 1016 p.

Hollasch SR, 1991. Four-space visualization of 4D objects. Arizona State University, Master Thesis, 182p.

Lee JM, 1997. Riemannian manifolds. New York, USA. 224 p.

Sotomayor J, Garcia R, 2016. Lines of Curvature on Quadric Hypersurfaces of  $\mathbb{R}^4$ . Lobachevskii Journal of Mathematics, 37: 288-306.

Williams MZ, Stein FM, 1964. A triple product of vectors in four-space. Mathematics Magazine, 37: 230-235.

## Fark Denklem Sistemleriyle Oluşturulmuş Ot-Otçul Modelinin Çatallanma Analizi

Şenol KARTAL

**ÖZET:** Bu çalışmada, fark denklem sistemiyle oluşturulmuş bir ot-otçul matematiksel modeli göz önüne alınmıştır. Center Manifold teoremi kullanılarak sistemde Neimark Sacker çatallanmasının oluşması için gerekli olan özdeğer eşliği, transversality ve nonresonance koşulları analiz edilmiş ve teorik olarak bu koşulların sağlandığı gösterilmiştir. Elde edilen bu teorik koşulların doğruluğunu göstermek için bazı parametre değerleri belirlenmiş ve bu parametre değerleri için sistemin çatallanma diagramı, faz diyagramları elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fark denklem sistemi, kararlılık, Neimark-Sacker çatallanma, ot-otçul model



## Bifurcation Analysis of a Plant-Herbivore Model Constructed with System of Difference Equations

**ABSTRACT:** In this study, a plant-herbivore mathematical model constructed with the system of difference equation is considered. Using Center Manifold theorem, the eigenvalue assignment, transversality and nonresonance conditions that required for the existence of Neimark Sacker bifurcation in the system are analyzed and it has been theoretically shown that these conditions are satisfied. In order to show the accuracy of these theoretical conditions, some parameter values have been determined and the bifurcation diagram and phase diagrams of the system have been obtained for these parameter values.

**Keywords:** Neimark-Sacker bifurcation, plant-herbivore model, stability, system of difference equation

<sup>1</sup> Şenol KARTAL (0000-0003-1205-069X), Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Nevşehir, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Şenol KARTAL, senol.kartal@nevsehir.edu.tr

## GİRİŞ

Temelde ot (bitki)-otçul etkileşimine matematiksel olarak av-avcı modeli olarak yaklaşılmıştır (Caughley, 1981; May, 2001). Literatürde bu etkileşimi tanımlamak için birçok yazar kesikli ve sürekli dinamik sistemleri kullanmışlardır (Li, 2011; Chattopadhyay et al., 2001; Mukherjee et al., 2011; Danca et al., 1997; Agiza et al.,

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = rx(t) \left(1 - \frac{x(t)}{K}\right) - \alpha x(t)y(t), \\ \frac{dy}{dt} = -sy(t) + \beta x(t)y(t), \end{cases} \quad (1)$$

Burada  $x(t)$  ve  $y(t)$  sırasıyla ot ve otçul popü-lasyonunu temsil etmektedir.  $r$ ,  $K$  ve  $\alpha$  parametreleri sırasıyla bitki büyüme oranı, bitki taşıma kapasitesi ve bitkinin otçul tarafından avlanma oranıdır.  $s$  otçulun ölüm oranı ve  $\beta$  otçulun dönüşüm oranıdır (Chattopadhyay et al., 2001).

Deneysel veriler göstermiştir ki bitki ya da otçul non-overlapping nesillere sahip oldukları için bu etkileşim sürekli zamanlı dinamik sistemlerden ziyade kesikli zamanlı dinamik sistemlerle modellenmelidir. Dolayısıyla birçok yazar bu biyolojik gerçekten hareketle ot-otçul etkileşimi için fark denklem sistemlerini kullanmayı tercih etmişlerdir (Mukherjee et al., 2011; Danca et al., 1997; Agiza et al., 2009; Sui et

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = rx(t) \left(1 - \frac{x(t)}{K}\right) - \alpha x(t)y(\llbracket t \rrbracket), \\ \frac{dy}{dt} = -sy(t) + \beta x(\llbracket t \rrbracket)y(t), \end{cases} \quad (2)$$

(2) tam değer fonksiyonlu diferansiyel denklem sistemi hem sürekli zamanı hem de kesikli zamanı birlikte içerir ve gecikmeli diferansiyel denklemlerle yakından ilişkilidir. Çalışma (Kartal, 2016) de (2)

$$\begin{cases} x(n+1) = \frac{x(n)[r - \alpha y(n)]}{[r - \alpha y(n) - rkx(n)]e^{-[r - \alpha y(n)]} + rkx(n)}, \\ y(n+1) = y(n)e^{\beta x(n) - s}, \end{cases} \quad (3)$$

2009; Sui et al., 2007; Sun et al., 2014; Das and Sarkar, 2001; Cejas et al., 2004; Kartal, 2016). Li (Li, 2011) herbivore üzerindeki plant toksin etkisini incelemek için Holling type II fonksiyonu içeren diferansiyel denklem sistemi kullanmıştır. Chattopadhyay ve arkadaşları (Chattopadhyay et al., 2001) ise aşağıdaki sürekli zamanlı modeli önermişlerdir.

al., 2007). Ot-Otçul modellemesine diğer bir yaklaşım gecikmeli diferansiyel denklemlerin kullanılmasıdır (Sun et al., 2014; Das and Sarkar, 2001; Cejas et al., 2004). Bu denklemlerin ot-otçul modellemesinde kullanılması otçulun bitki üzerinde oluşturduğu zarar ve bitkinin bu zarar karşılık gerçekleştirdiği savunma mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Sun ve arkadaşları (Sun et al., 2014) gecikme zamanı içeren reaksiyon-difüzyon kısmi diferansiyel denklemlerini kullanarak ot-otçul etkileşimini incelemişlerdir.

Kartal (Kartal, 2016) ise (1) denklemine tam değer fonksiyonu katarak hem sürekli zamanlı hem de kesikli zamanlı aşağıdaki modeli oluşturmuştur.

denkleminin  $t \in [n, n+1)$  alt aralıklarında çözümünden aşağıdaki fark denklem sistemi elde edilmiştir.

Bu çalışmada ise Center Manifold teorisi kullanılarak (3) sisteminin Neimark-Sacker çatallanma analizi yapılacaktır.

$$\beta > ks$$

koşulu altında

$$E^* = (x^*, y^*) = \left( \frac{s}{\beta}, \frac{r}{\alpha} \left( 1 - \frac{ks}{\beta} \right) \right)$$

olarak elde edilebilir.  $E^*$  denge noktasında (3) sisteminin  $J^*$  jakobyen matrisi ise

$$J^* = \begin{pmatrix} e^{-\frac{kr s}{\beta}} & \frac{(-1 + e^{-\frac{kr s}{\beta}})\alpha}{kr} \\ -\frac{kr s - r\beta}{\alpha} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-kr x^*} & \frac{(-1 + e^{-kr x^*})\alpha}{kr} \\ \beta y^* & 1 \end{pmatrix}$$

olarak hesaplanır. (6) Jakobyen matrisinin karakteristik denklemi ise

$$p(\lambda) = \lambda^2 + \lambda(-1 - e^{-kr x^*}) + e^{-kr x^*} + \frac{(1 - e^{-kr x^*})\alpha\beta y^*}{kr} = 0 \quad (7)$$

olarak bulunur (Kartal, 2016). (7) karakteristik denkleminde elde edilecek olan  $\lambda_i, i=1,2$  özdeğerlerinin 1 den küçük olmasını sağlayan koşullar ya da diğer bir deyişle (3) matematiksel modelinin  $E^*$  denge noktasının yerel asimptotik kararlı olmasını sağlayan koşullar

$$ks < \beta < k + ks \quad \text{ise.}$$

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde (3) sisteminin Neimark-Sacker çatallanma analizi yapılacaktır. Neimark-Sacker çatallanması, kesikli zamanlı dinamik modellerde ortaya çıkan bir çatallanmadır. Bu çatallanma tipi için linerleştirilmiş sistemin jakobyen matrisinin karakteristik denklemi birim dairenin üzerinde olan bir çift eşlenik kompleks özdeğere sahiptir ve karakteristik denklemin diğer bütün özdeğerleri birim dairenin içindedir. (3) fark denklem sisteminin Neimark-Sacker

### MATERYAL VE YÖNTEM

(3) sisteminin çatallanma analizine geçmeden önce yerel kararlılık analizi sonuçlarını bilmek gereklidir. (3) sisteminin pozitif denge noktası

Schur-Cohn kriterlerinin kullanılmasıyla aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

**Teorem 1 (Kartal, 2016):** (3) matematiksel modelinin denge noktası yerel asimptotik kararlıdır ancak ve ancak

çatallanma analizini yapabilmek için Kuznetsov'un (Kuznetsov, 1998) ortaya koyduğu ve bir çok yazarın kullandığı çatallanma teorisi kullanılacaktır (Kuznetsov, 1998; Xin et al., 2009; Wen, 2005; Peng, 2005; He and Li, 2014; Sohel Rana, 2015). Aşağıdaki teorem iki boyutlu kesikli zamanlı dinamik sistemler için Neimark-Sacker Çatallanma kriterlerini vermektedir.

**Teorem 2 (Xin et al., 2009):** (İki boyutlu kesikli zamanlı dinamik sistemler için Neimark-Sacker Çatallanma Kriterleri)

İki boyutlu

$$x_{k+1} = f(x_k, \mu) \quad (8)$$

kesikli dinamik sistemini göz önüne alalım. Burada  $x_{k+1}, x_k \in R^2$  vektörler ve  $\mu$  de bir parametredir.

**(A1)** (8) sisteminin  $x^*$  denge noktasındaki  $J_{x_k} f(x^*, \mu)$  jakobyen matrisinin karakteristik

$$\text{denklemini } p(\lambda) = \lambda^2 + p_1\lambda + p_0 = 0,$$

**(A2)** (8) sisteminin normalleştirilmiş denklemleri

$$\tilde{z} = e^{i\theta_0} z + \frac{1}{2} g_{20} z^2 + g_{11} z\bar{z} + \frac{1}{2} g_{02} \bar{z}^2 + \frac{1}{2} g_{21} z^2 \bar{z},$$

**(A3)** Birinci Lyapunov katsayısı

$$a(0) = Re \left[ \frac{e^{-i\theta_0} g_{21}}{2} \right] - Re \left[ \frac{(1-2e^{i\theta_0})e^{-2i\theta_0}}{2(1-e^{i\theta_0})} g_{20} g_{11} \right] - \frac{1}{2} |g_{11}|^2 - \frac{1}{4} |g_{02}|^2$$

olmak üzere

**(B1)** Özdeğer eşliği :  $\mu = \mu^*$  noktasında  $1 + p_1 + p_0 > 0$ ,  $1 - p_1 + p_0 > 0$ ,  $1 + p_0 >$

$$0, 1 - p_0 = 0,$$

**(B2)** Transversality Koşulu:  $\left. \frac{d|\lambda_i(\mu)|}{d\mu} \right|_{\mu=\mu^*} \neq 0,$

**(B3)** Bir çift eşlenik kompleks özdeğerler  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  için resonance koşulu  $\lambda_1^m(\mu^*) = 1$

ya da nonresonance koşulu  $\lambda_1^m(\mu^*) \neq 1, m = 3, 4, 5, \dots$

koşulları sağlansın.

Bu durumda  $\mu = \mu^*$  noktasında Neimark-Sacker çatallanması oluşur. Nonresonance koşulu altında eğer  $a(0) < 0$  ise supercritical Neimark-Sacker çatallanması, diğer durumda subcritical Neimark-Sacker çatallanması oluşur.

**Teorem 3:** Eğer

$$ks < \beta^* = k + ks$$



ise bu durumda (3) sistemi için denge noktasında Neimark-Sacker çatallanması oluşur. Üstelik  $\alpha(0) < 0$  ise bu durumda oluşan çatallanma supercritical Neimark-Sacker çatallanması, diğer durumda ise

subcritical Neimark-Sacker çatallanmasıdır.

**İspat.** Öncelikle (B1) özdeğer eşliğinin koşullarını göz önüne alalım. (7) karakteristik denkleminde

$$p_1 = -1 - e^{-krx^*} \text{ ve } p_0 = e^{-krx^*} + \frac{(1 - e^{-krx^*})\alpha\beta\bar{y}}{kr}$$

dır.

$1 + p_1 + p_0 > 0$ ,  $1 - p_1 + p_0 > 0$  ve  $1 + p_0 > 0$  dan sırasıyla

$$\frac{(1 - e^{-krx^*})\alpha\beta\bar{y}}{kr} > 0, \tag{9}$$

$$2 + 2e^{-krx^*} + \frac{(1 - e^{-krx^*})\alpha\beta y^*}{kr} > 0 \tag{10}$$

ve

$$1 + e^{-krx^*} + \frac{(1 - e^{-krx^*})\alpha\beta y^*}{kr} > 0 \tag{11}$$

elde edilir ki bu eşitsizlikler (4) eşitsizliğinin varlığı altında her zaman mevcuttur.

$1 - p_0 = 0$  denklemi  $\beta$  ya göre çözülmüşse  $\beta^* = k + ks$  elde edilir.

Öte yandan (6) matrisinin özdeğerleri

$$\lambda_{1,2}(\beta) = \frac{e^{-krx^*} \left( k + e^{krx^*} k \mp i \sqrt{(-1 + e^{krx^*})k(k(1 - e^{krx^*}(1 + 4s)) + 4e^{krx^*}\beta)} \right)}{2k} \tag{12}$$

şeklinde hesaplanır ve  $\beta = \beta^*$  için bu kompleks özdeğerler

$$\lambda_{1,2}(\beta^*) = \frac{1}{2} e^{-\frac{rs}{1+s}} \left( 1 + e^{\frac{rs}{1+s}} \mp i \sqrt{-1 - 2e^{\frac{rs}{1+s}} + 3e^{\frac{2rs}{1+s}}} \right) \tag{13}$$

olur. Buradan kolayca görülebilir ki  $|\lambda_{1,2}(\beta^*)| = 1$  dir. Diğer taraftan (B2) koşulundan

$\lambda_{1,2}(\beta)$ 

$$= \frac{e^{-krx^*} \left( k + e^{krx^*} k \mp i \sqrt{(-1 + e^{krx^*})k(k(1 - e^{krx^*}(1 + 4s)) + 4e^{krx^*}\beta)} \right)}{2k} \quad (12)$$

şeklinde hesaplanır ve  $\beta = \beta^*$  için bu kompleks özdeğerler

$$\lambda_{1,2}(\beta^*) = \frac{1}{2} e^{-\frac{rs}{1+s}} \left( 1 + \frac{rs}{e^{1+s}} \mp i \sqrt{-1 - 2\frac{rs}{e^{1+s}} + 3\frac{2rs}{e^{1+s}}} \right) \quad (13)$$

olur. Buradan kolayca görülebilir ki  $|\lambda_{1,2}(\beta^*)| = 1$  dir. Diğer taraftan (B2) koşulundan

$$\frac{d|\lambda_i(\beta)|}{d\beta} \Big|_{\beta=\beta^*} = \frac{e^{-2krx^*} (-ks + e^{krx^*} s(ks - \beta))}{\sqrt{2}\beta \sqrt{1 + e^{-2krx^*} + 2s - \frac{2\beta}{k} + e^{-krx^*} \left( -2s + \frac{2\beta}{k} \right)}} \neq 0 \quad (14)$$

elde edilir ki bu bize Transversality koşulunun sağlandığını gösterir. Diğer taraftan

$trJ(r_2) = -p_1 \neq 0, -1$ , nonresonance koşulundan

$$1 + e^{-krx^*} \neq 0, -1, \quad (15)$$

elde edilir ki bu da

$$\lambda^k_i(\beta^*) \neq 1, \quad k = 1,2,3,4.$$

olması demektir. Sonuç olarak (3) sistemi için  $ks < \beta^* = k + ks$  koşulu altında Neimark-sacker çatallanması mevcuttur.

Şimdi ise çatallanmanın türünü belirlemek için  $a(0)$  değerini hesaplayalım.

$q \in R^2$ ,  $J(\beta^*)q = e^{i\theta_0}q$  olacak şekilde  $J(\beta^*)$  Jakobyen matrisinin  $\lambda_1(\beta^*)$  özdeğerine karşılık gelen özvektörü ve  $p \in R^2$  de  $J^T(\beta^*)p = e^{-i\theta_0}p$  olacak şekilde  $J^T(\beta^*)$  matrisinin  $\overline{\lambda_1(\beta^*)}$  özdeğerine karşılık gelen özvektörü olsun. Bu durumda

$$q \sim \left( 1, \frac{-(-1 + \frac{rs}{e^{1+s}})kr - i \sqrt{-1 - 2\frac{rs}{e^{1+s}} + 3\frac{2rs}{e^{1+s}}kr}}{\frac{rs}{2(-1 + \frac{rs}{e^{1+s}})\alpha}} \right)^T \quad (16)$$

ve

$$p \sim \left( \frac{(-1 + e^{\frac{rs}{1+s}})kr + i\sqrt{-1 - 2e^{\frac{rs}{1+s}} + 3e^{\frac{2rs}{1+s}}kr}}{2(-1 + e^{\frac{rs}{1+s}})\alpha}, 1 \right)^T \quad (17)$$

dir. Buradan  $\langle p, q \rangle = 1$  olmasını sağlayan normalize edilmiş vektörler

$$q = \left( 1, \frac{-(-1 + e^{\frac{rs}{1+s}})kr - i\sqrt{-1 - 2e^{\frac{rs}{1+s}} + 3e^{\frac{2rs}{1+s}}kr}}{2(-1 + e^{\frac{rs}{1+s}})\alpha} \right)^T \quad (18)$$

ve

$$p = \left( \frac{i - ie^{\frac{rs}{1+s}} + \sqrt{-1 - 2e^{\frac{rs}{1+s}} + 3e^{\frac{2rs}{1+s}}}}{2\sqrt{-1 - 2e^{\frac{rs}{1+s}} + 3e^{\frac{2rs}{1+s}}}}, -\frac{ie^{\frac{rs}{1+s}}\alpha}{\sqrt{(-1 + e^{\frac{rs}{1+s}})(1 + 3e^{\frac{rs}{1+s}})kr}} \right)^T \quad (19)$$

olarak seçilebilir.

$$\begin{cases} x = x^* + x_1 \\ y = y^* + x_2 \end{cases}$$

dönüşümü ile  $E^* = (x^*, y^*) = \left( \frac{s}{\beta}, \frac{r}{\alpha} \left( 1 - \frac{ks}{\beta} \right) \right)$  denge noktası orjine taşınabilir. Bu

durumda (3) sistemi

$$\begin{cases} x_1(n+1) = \frac{e^{krx^*}(s + \beta x_1(n))(krs - \alpha\beta x_2(n))}{\beta (e^{krx^*}kr(s + \beta x_1(n)) - e^{\alpha x_2(n)}\beta(krx_1(n) + \alpha x_2(n)))} \\ x_2(n+1) = \frac{e^{\beta x_1(n)}(r(-ks + \beta) + \alpha\beta x_2(n))}{\alpha\beta}, \end{cases} \quad (20)$$

halini alır. Şimdi

$$x = zq + \bar{z}\bar{q}$$

olacak şekilde

$$H(z, \bar{z}) = \langle p, F(zq + \bar{z}\bar{q}, \beta^*) \rangle \quad (21)$$

fonksiyonunu oluşturalım. Bu fonksiyonun  $(z, \bar{z}) = (0,0)$  noktasındaki Taylor serisi

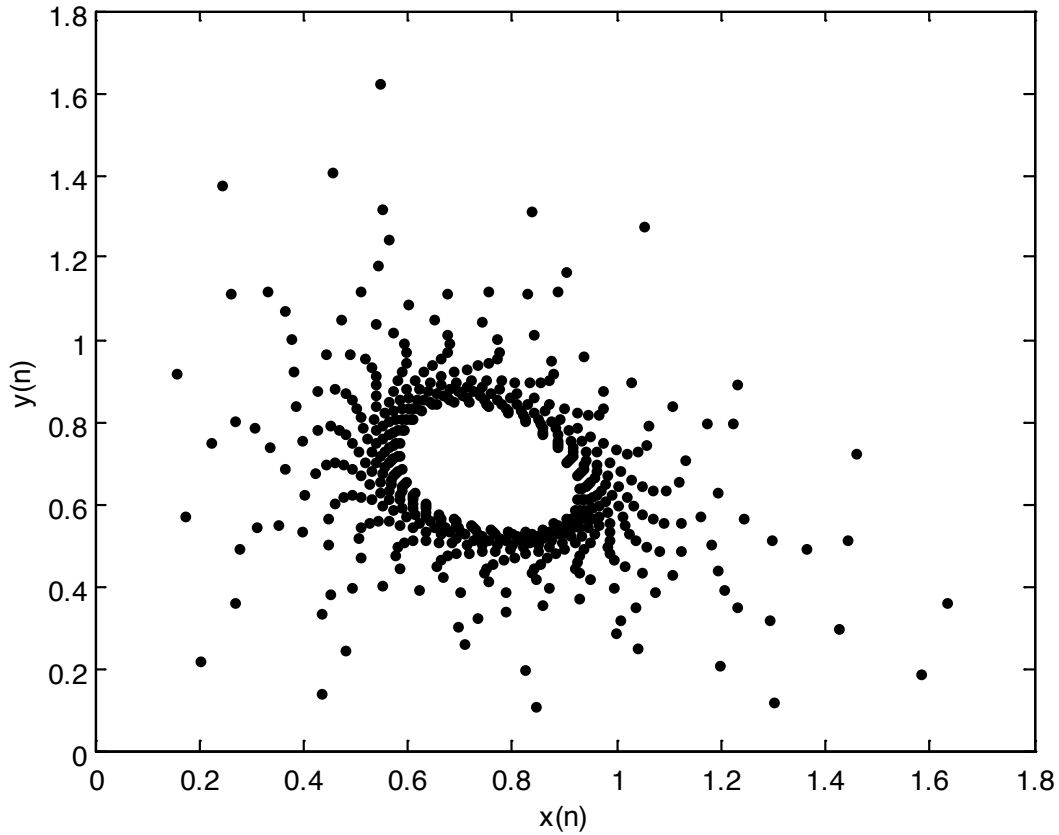
$$H(z, \bar{z}) = \sum_{2 \leq j+k \leq 3} \frac{1}{j!k!} g_{jk} z^j \bar{z}^{-k} + O(|z|^4) \quad (22)$$

şeklindedir ve  $g_{jk}$  taylor katsayıları hesaplandıktan sonra çatallanmanın yönü

$$a(0) = \operatorname{Re} \left[ \frac{e^{-i\theta_0} g_{21}}{2} \right] - \operatorname{Re} \left[ \frac{(1 - 2e^{i\theta_0})e^{-2i\theta_0}}{2(1 - e^{i\theta_0})} g_{20}g_{11} \right] - \frac{1}{2} |g_{11}|^2 - \frac{1}{4} |g_{02}|^2 \quad (23)$$

formülünden belirlenir.

Şimdi yukarıda elde edilen teorik sonuçları doğruluğunu nümerik olarak göstermeye çalışalım.



Şekil 1.  $\beta^* = 0.8$  değeri için sistemin Neimark-Sacker çatallanması.

**Örnek 1.**  $r = 1.2, s = 0.6, \alpha = 1.1, k = 0.5, \beta^* = 0.8$  parametre değerleri için (20)

sisteminin Jakobyen matrisi

$$J(\beta^*) = \begin{pmatrix} 0.637628 & -0.664348 \\ 0.545454 & 1 \end{pmatrix}$$

olarak hesaplanır ve bu matrisin özdeğerleri

$$\lambda_{1,2} = 0.818814 \mp 0.574059 i = e^{\pm i\theta_0}, \quad \theta_0 = 0.611454$$

şekindedir. Burada  $|\lambda_{1,2}| = 1$  olduğu açıktır. Öte yandan  $J(\beta^*)$  matrisinin özvektörleri

(16) ve (17) eşitliklerinden

$$q \sim (1, -0.272727 - 0.864093 i)^T$$

$$p \sim (0.272727 + 0.864093 i, 1)^T$$

şeklinde belirlenebilir ve  $\langle p, q \rangle = 1$  olmasını sağlayan normalleştirilmiş vektörler ise

(18) ve (19) dan

$$q = (1, -0.272727 - 0.864093 i)^T$$

$$p = (0.5 - 0.157811 i, -0.57864 i)^T$$

olarak hesaplanabilir. (21) ve (22) den ise  $H(z, \bar{z})$  fonksiyonunun  $g_{jk}$  taylor katsayıları

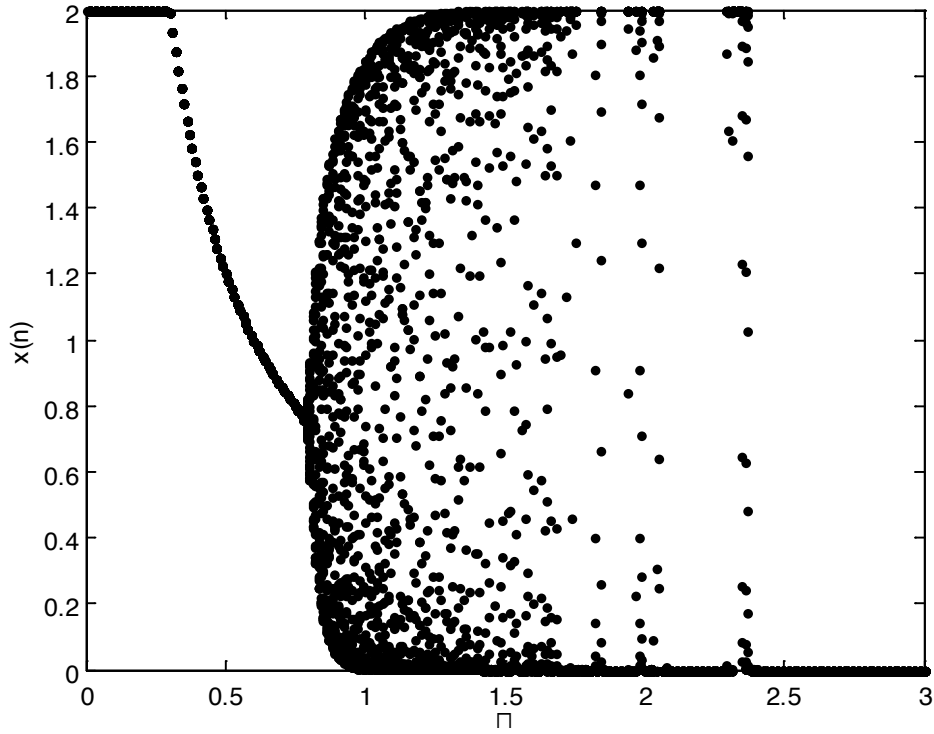
$$g_{20} = 0.286335 + 0.374542 i, \quad g_{11} = 0.0142984 + 0.00451291 i$$

$$g_{21} = 0.647223 - 0.171596 i, \quad g_{02} = -1.00559 - 0.601554 i,$$

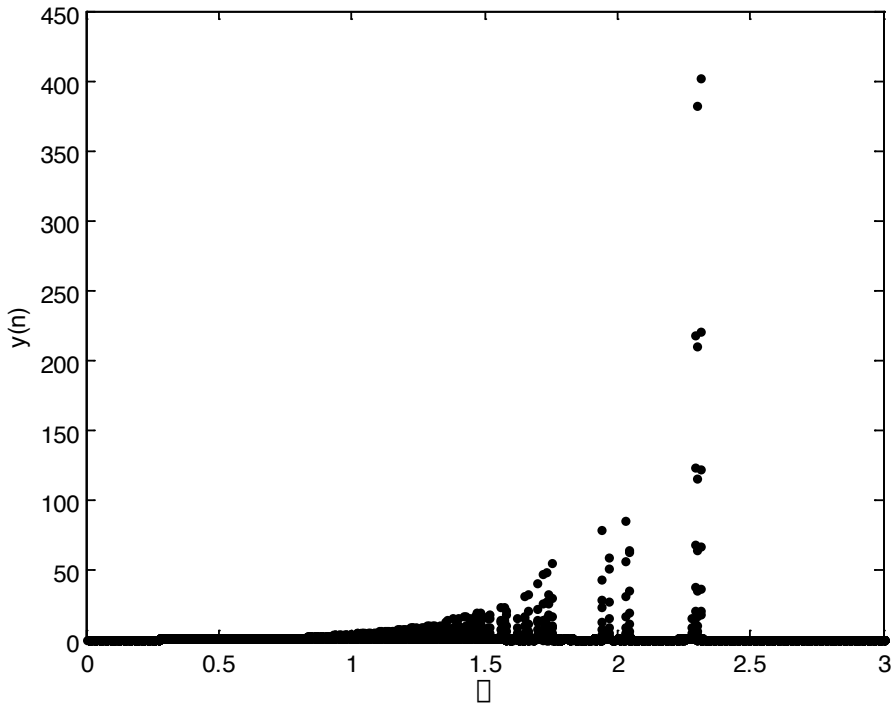
olarak bulunur. (23) eşitliğinden ise  $a(0) = -0.132963$  olarak hesaplanır ki buda bize

$\beta^* = 0.8$  noktasında supercritical Neimark-Sacker çatallanmasının oluştuğunu gösterir.

(Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3)



**Şekil 2**  $\beta \in [0,3]$  ve  $x(1) = 2, y(1) = 2$  başlangıç koşulları için  $\beta$  ya karşı çizilmiş (3) sisteminin  $x(n)$  popülasyonunun çatallanması.



**Şekil 3**  $\beta \in [0,3]$  ve  $x(1) = 2, y(1) = 2$  başlangıç koşulları için  $\beta$  ya karşı çizilmiş (3) sisteminin  $y(n)$  popülasyonunun çatallanması.

**SONUÇ**

Bu çalışmada (2) tam değer fonksiyonlu diferansiyel denklem sisteminin  $t \in [n, n+1)$  alt aralıklarında çözümünden (3) fark denklem sistemi elde edilmiştir. (3) fark denklem sisteminin pozitif denge noktasının

yerel asimptotik kararlı olmasını sağlayan koşullar Schur-Cohn kriterleri kullanılarak belirlenmiştir. Yine sistemde koşulu altında supercritical Neimark-Sacker çatallanmasının olduğu hem teorik hem de nümerik olarak gösterilmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Agiza HN, Elabbasy EM, Metwally HE., Elsadany AA, 2009. Chaotic dynamics of a discrete prey-predator model with Holling type II. *Nonlinear Anal Real*, 10: 116-119.
- Cejas VO, Fort J, Mendez V, 2004. The role of the delay time in the modeling of biological range expansions. *Ecology*, 85: 258-264.
- Caughley G, Lawton JH, 1981. Plant-herbivore systems, in *Theoretical Ecology*. Sinauer Associates, Sunderland, 132-166.
- Chattopadhyay J, Sarkar R, Hoballah MEF, Turlings TCJ, Bersier LF, 2001. Parasitoids may determine plant fitness-a mathematical model based on experimental data. *J Theor Biol*, 212: 295-302.
- Danca M, Codreanu S, Bako B, 1997. Detailed analysis of a nonlinear prey-predator model. *J Biol Phys*, 23: 11-20.
- Das K, Sarkar AK, 2001. Stability and oscillation of an autotroph-herbivore model with time delay. *Int J Sys Sci*, 32: 585-590.
- He Z, Li B, 2014. Complex dynamic behavior of a discrete time predator-prey system of Holling-III type. *Adv Differ Equ*, 180.
- Kartal S, 2016. Dynamics of a plant-herbivore model with differential-difference equations. *Cogent Mathematics*, 3: Article Number: 1136198.
- Kuznetsov YA, 1998. *Elements of applied bifurcation theory*. Springer-Verlag, Newyork.
- May RM, 2001. *Stability and complexity in model ecosystems*. Princeton University Press, 40, New Jercey.
- Li Y, 2011. Toxicity impact on a plant-herbivore model with disease in herbivores. *Comput Math Appl*, 62: 2671-2680.
- Mukherjee D, Das P, Kesh D, 2011. Dynamics of a plant-herbivore model with holling type II functional response. *Computational and Mathematical Biology*, 2: 1-9.
- Peng M, 2005. Multiple bifurcations and periodic “bubbling” in a delay population model. *Chaos Soliton Fract*, 25: 1123-1130.
- Sui G, Fan M, Loladze I, Kuang Y, 2007. The Dynamics of a stoichiometric plant-herbivore model and its discrete analog. *Math Biosci Eng*, 4: 29-46.
- Sun GQ, Chakraborty A, Liu QX, Jin Z, Anderson K.E., 2014. Influence of time delay and nonlinear diffusion on herbivore outbreak. *Commun Nonlinear Sci Numer Simulat*, 19: 1507-1518.
- Sohel Rana SM, 2015. Bifurcation and complex dynamics of a discrete-time predator-prey system. *Comput Ecol Softw*, 5: 187-200.
- Xin B, Ma J, Gao Q, 2009. The complexity of an investment competition dynamical model with imperfect information in a security market. *Chaos Soliton Fract*, 42: 2425-2438.
- Wen GL, 2005. Criterion to identify Hopf bifurcations in maps of arbitrary dimension. *Phys Rev E*, 72: 026201-3.





## Ames Testi Kullanılarak Dentis Pestisitinin Mutajenitesinin Belirlenmesi

Dilek AKYIL<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, tarım sektöründe oldukça yaygın olarak kullanılan Dentis pestisitinin mutajenik etkisi, kısa zamanlı bakteriyel mutajenite test sistemlerinden biri olan *Salmonella*/mikrozom test sistemi ile araştırılmıştır. Çalışmada *Salmonella typhimurium*'un iki suşu olan TA98 ve TA100 suşları kullanılmıştır. Bunun için her iki suş mikrozomal enzimler içeren metabolik aktivasyon (S9) varlığında ve yokluğunda, Dentis'in 250, 25, 2.5, 0.25, 0.025 µg/plak konsantrasyonlarında iki bağımsız paralel deneyde test edilmiştir. Her test suşu için pozitif kontroller de kullanılmıştır. Elde edilen veriler Dunnett-t testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; Dentis pestisiti TA98 ve TA100 suşlarının her ikisinde de S9 varlığında ve yokluğunda 250 µg/plak konsantrasyonunda mutajenik aktivite göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler** Ames testi, dentis, mutajenite, piretroid

## Evaluation of Dentis Pesticide Mutagenicity with Ames Test

**ABSTRACT:** In this study, the mutagenic effect of Dentis used in agriculture widely have been investigated by using short-term bacterial mutagenicity test system namely *Salmonella*/microsome. In the *Salmonella*/microsome test system the mutant strains used are *Salmonella typhimurium* TA98 and TA100. Therefore, both test strains were tested in the absence or presence of S9 metabolic activation. For this, 250, 25, 2.5, 0.25, 0.025mg/plate concentrations of Dentis were tested in two paralel independent experiments. The positive controls also were used in each tester strains. The obtained data were statistically evaluated by Dunnett's t-test. Consequently; Dentis has found mutagenic both TA98 and TA100 strains with or without S9 only 250mg/plate concentration.

**Keywords:** Ames test, dentis, mutagenicity, piretroid

<sup>1</sup> Dilek AKYIL (0000-0002-7048-3808), Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Sorumlu yazar/Corresponding Author: dilekakyil19@gmail.com

## GİRİŞ

Teknolojideki hızlı gelişim ve batılı yaşam tarzının benimsenmesi ile birlikte kimyasalların insan hayatında daha fazla yer alması ve her alanda çok yaygın olarak kullanılması sonucu bu maddelerin insan sağlığı ve doğal kaynaklar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu bilinmektedir (Kim et al., 2010). Endüstrinin gelişmesiyle birlikte mesleki olarak kimyasal maddelere maruziyet durumu da artmış olup kullanılan bu kimyasal maddeler için tehlike değerlendirilmesi gerekliliği de artmıştır (Alzuet et al., 1996; Oğuz, 2011). Mesleki olarak en sık maruz kalınan kimyasal maddelerden biri de pestisitlerdir. Bu maddeler tarımda verimi artırmak için sıklıkla kullanılan kimyasal maddeler arasındadır ve pestisitler içerisinde en yaygın kullanılan gruplardan biri de piretroidlerdir. Piretroidler, dünyada 30 yılı aşkın bir süredir tarımda, küçükbaş hayvanlarda ekto parazitlere karşı yaygın olarak kullanılan insektisitlerdir. Düşük memeli toksisiteleri nedeniyle piretroid bileşiklerin kullanımı son zamanlarda artış göstermiştir ve 1990'ların ortalarında dünya insektisit piyasasının %23'ünü piretroid maddeler oluşturmuştur (Soderlund et al., 2002; Piner, 2009).

Günlük yaşantımızda sıklıkla doğal ya da kimyasal maddelerle yüz yüze geldiğimiz için araştırmacılar, kimyasal maddelerin mutajenik/karsinojenik risklerini belirlemek için in vivo test sistemleri yerine daha hızlı ve güvenilir sonuç alınan in vitro test sistemlerini tercih etmektedirler. Bu testler kimyasal maddelerin mutajenik etkilerinin belirlenmesi amacı ile kullanılmakta olup bu metodlar arasında en yaygın olarak kullanılanları kısa zamanda sonuçlanan bakteriyel testlerdir (Fuse et al., 2011; Oğuz, 2011). Ames (Salmonella/ Mikrozomal) testi, geçmişten günümüze kadar yaygın kullanım alanı bulan bakteriyel bir test sistemi olup, araştırmacılar tarafından farklı kimyasal maddelerin mutajenik aktivitelerinin değerlendirilmesinde sıklıkla kullanılmıştır (Healy et al., 2003; Coral et al., 2009; Akyıl, 2013; Eren, 2016). Bu çalışmada piretroid grubu bir pestisit olan Dentis'in ticari formunun kısa zamanlı bir bakteriyel test sistemi olan Ames testi ile mutajenik aktivitesinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOD

### Materyal

Deneyde, *Salmonella typhimurium* LT2 atasal suşundan *in vitro* mutasyonlarla geliştirilmiş TA98 ve TA100 suşları kullanılmıştır (Maron and Ames, 1983). TA 98 suşu çerçeve kaymasına yol açan mutajenlerin, TA 100 suşu ise baz çifti değişimine yol açan mutajenlerin belirlenmesi için kullanılmıştır. Çalışmada piretroid grubuna ait olan bir insektisit olan Dentis kullanılmış ve ticari formu Koruma Klor Alkali Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi (Kocaeli)'nden temin edilmiştir. S9'lu deneyin gerçekleştirilebilmesi için gerekli olan S9 fraksiyonu ticari olarak hazır bir şekilde temin edilmiştir (Sigma-Aldrich -S2067).

Dentis pestisitinin deneyde kullanılan test konsantrasyonları steril distile su ile deney sırasında taze olarak hazırlandı ve çalışmada bu maddeye ait beş farklı konsantrasyon kullanıldı. Sitotoksik dozun belirlenebilmesi için bir ön çalışma yapıldı ve bu ön çalışma sonunda elde edilen konsantrasyonlar çalışmada kullanıldı. Bu konsantrasyonlar Dean et al., (1985) yöntemine uygun olarak belirlendi ve sitotoksik olmayan dozlarla çalışıldı. Test suşlarının genetik işaretlerinin doğrulanması çalışmada kullanılan *S. typhimurium* TA98 ve TA100 suşlarının genetik işaretlerinin kontrolü, mikrozomal fraksiyonun hazırlanması ve Ames testi Maron ve Ames'in yöntemine uygun yapıldı. Deneyler S9 fraksiyonu varlığında ve yokluğunda olmak üzere iki grup halinde çalışıldı. Her doz paralel 3 plak halinde denendi ve farklı zamanlarda iki bağımsız deney yapıldı. Ayrıca deneyde pozitif ve negatif kontrollerde kullanıldı. Pozitif kontrol olarak TA98 suşu S9'lu deney için 2-aminofluorene, S9'suz deney için 4-nitro-o-phenylenediamine kullanılırken, TA100 suşu için S9'lu deneyde 2-aminoanthracene, S9'suz deney için ise sodyum azide kullanıldı.

### Bakterilerin genotiplerinin kontrol edilmesi

Testin güvenilirliği açısından test suşlarının orijinal mutasyonlara sahip olup olmadıkları Histidin gereksinimi, Rfa mutasyonu, UvrB mutasyonu, R faktörü testlerle kontrol edildi.

Histidin gereksinimi kontrolü için nütrient brothda (NB) bir gece üretilen bakterilerden sabah minimal glukoz agar ve histidin/biyotin (HB) plaklarına çizgi ekim yapıldı. 37 °C'de 48-72 saat inkübasyondan sonra HB plaklarında üreme gözlenirken minimal glukoz

agar (MGA) plaklarında üreme gözlenmedi. *uvrB* mutasyonu kontrolü için NB'da bir gece büyütülen bakteri kültüründen 1 öze dolusu alınıp nutrient agar (NA) plağının tamamına paralel ekim yapıldı. Plakın yarısı plastik bir plaka ile kapatılıp 15 watt gücünde bir UV lambası ile 33 cm. yüksekten 8 sn. süre ile ışınlandı. Işınlanmadan sonra petri kapakları kapatılıp 37 °C'de 24 saat inkübe edildi. Bu sürecin sonunda UV'ye maruz kalan kısımda üreme olmazken, plastik kapakla kapatılan kısımda normal bir üreme gözlemlendi. Rfa mutasyonu kontrolü için NB'da bir gece büyütülen bakteri kültüründen 0.1 ml sıvı kültür alınarak, 45 °C su banyosunda tutulan 2 ml top agar üzerine ilave edilip daha sonra NA plaklarına dökülerek plaklara 8 işareti yapıldı. 10 dk. donması beklendikten sonra plağın ortasına 0.5 cm çaplı steril filtre kağıdı diski yerleştirilip diskin ortasına %0.1'lik kristal viyole karışımından 10 µl damlatıldı. Sonra plaklar 37 °C'de 24 saat inkübe edildi. İnkübasyon sonunda disk çevresinde 14 mm'lik üreme olmayan zon gözlemlendi. R-faktör varlığı kontrolü için, NB içinde bakteri kültürü (%0.8 Ampisilin/0.02 M NaOH) ampisilin içeren histidin/biyotin/ampisilin (HBA) plaklarına çizgi ekim yapılarak, 37 °C'de 24 saat inkübasyonu sonunda, plazmid içeren mutant bakterilerin ampisilinli ortamda büyüdükleri gözlemlendi.

#### **Test maddelerinin sitotoksik etkilerinin saptanması**

Sitotoksik dozların belirlenebilmesi için 45 °C'lik su banyosunda bekletilen 2 ml'lik top agar içeren deney tüpleri içerisine 100 µl bakteri ve 100 µl steril distile su içerisinden çözülmuş test bileşiklerinin değişik konsantrasyonlarından ilave edilerek nutrient agar plaklarına ekimi gerçekleştirildi. Deneye paralel olarak pozitif kontrol plaklarının ekimi de yapıldı. Plaklar 37 °C'de 24 saat inkübe edildi, inkübasyondan sonra plaklardaki ortalama koloni sayısı belirlendi ve kontrol plakları ile karşılaştırılarak toksik ve toksik olmayan dozlar belirlendi. Deney sonunda sitotoksik doz 250 mg/plak olarak belirlendi ve çalışmada bu dozun altındaki 5 farklı konsantrasyon kullanıldı.

#### **Ames mutajenite testinin yapılışı**

S9'suz deneyde 45 °C'lik su banyosunda bekletilen 2 ml'lik top agar içeren deney tüpleri içerisine 100 µl bakteri ve 100 µl test maddesi kültürü eklenmiştir. Tüpler vortekslenerek minimal glukoz agar plaklarına dökülmüş, plaklar 8 çizilerek homojen olarak top agarın plak üzerine dağılması sağlanmıştır. S9 fraksiyonu varlığında yapılan deneylerde ise bu karışım içerisine

500 µl S9 karışımı ilave edilmiş deney sonunda top agarlar petri yüzeyinde donduktan sonra 37°C'de 48-72 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda petrilerdeki koloniler sayılmıştır. Deneyde her bir doz için 3 ayrı plak çalışılmış ve birbirinden bağımsız iki deney yapılmıştır. Sonuçların değerlendirilebilmesi için deneylerde spontan kontrol ve pozitif kontrol grubu da kullanılmıştır.

#### **Verilerin istatistiksel analizleri**

Ames testinde Dentis'in mutajenik aktivitesi *Salmonella typhimurium*'un TA98 ve TA100 mutant suşları ile araştırılmış ve istatistiksel analiz aşamasında sonuçların değerlendirilmesi SPSS 18.0 for Windows paket programında Dunnet-t testi (2 yönlü) kullanılarak yapılmıştır ve verilerin ortalamaları arasındaki  $p < 0.05$  düzeyindeki farklılıklar göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

#### **BULGULAR VE TARTIŞMA**

Pestisitlerin fazla miktarlarda ve sık kullanımı tarımsal ürün kayıplarını azaltırken, bir yandan da insanlar için giderek artan bir sağlık riski oluşturmaktadır. Pestisitler ve bunların kalıntıları zamanla biyolojik besin zincirine katılarak çevreyi ve içinde yaşayan tüm canlıları doğrudan ya da dolaylı olarak etkilemektedir.

Piretroidlerin geniş bir kullanım alanına sahip olmaları, memelilerde zehirlilik derecelerinin ihmal edilebilir düzeyde düşük olması ve doğal koşullarda kısa sürede parçalanmaları en önemli avantajlarıdır (Çolak, 2009). Ancak bu kimyasalların günümüzde yaygın bir şekilde kullanılması canlılarda mutajenik etki gösterip göstermediği sorusunu akla getirmiştir. Konuyla ilgili olarak farklı deney sistemleri ile yapılan çalışmalar pestisitlerin hücrelerde çeşitli bozukluklara yol açtığını göstermiştir. Yaygın olarak kullanılan pestisitlerin hedef olmayan canlı organizmalar üzerinde istenmeyen etkilere neden olduğu bilinmektedir ve bu olumsuz etkileri üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır.

Bu çalışmada Dentis pestisitine Ames testi uygulanmış olup deneyde *Salmonella typhimurium* LT2 atasal suşundan *in vitro* mutasyonlar ile elde edilmiş *S. typhimurium* TA98 ve TA100 mutant suşları kullanılmıştır. Çalışmaya ait S9 fraksiyonu varlığında ve yokluğunda plak inkorporasyon testi sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100 suşları ile Dentis pestisitinin S9 fraksiyonu varlığında ve yokluğunda plak inkorporasyon testi sonuçları

Madde	Doz ( $\mu\text{g/plak}$ )	Revertant Sayısı			
		Aritmetik Ortalama $\pm$ Standart Sapma			
		TA98		TA100	
		- S9	+ S9	- S9	+ S9
Dentis	250	59.86 $\pm$ 7.6*	110.78 $\pm$ 4.62*	221.01 $\pm$ 4.26*	389.20 $\pm$ 13.61*
	25	50.25 $\pm$ 1.5	99.23 $\pm$ 4.24	194.40 $\pm$ 2.48	357.21 $\pm$ 12.48
	2.5	48.77 $\pm$ 3.12	102.82 $\pm$ 1.12	175.00 $\pm$ 7.74	364.12 $\pm$ 9.75
	0.25	37.88 $\pm$ 3.98	89.14 $\pm$ 2.23	118.4 $\pm$ 3.85	302.14 $\pm$ 8.14
	0.025	35.42 $\pm$ 3.75	79.15 $\pm$ 3.64	97.42 $\pm$ 3.73	245.45 $\pm$ 7.45
NK	100	27.12 $\pm$ 4.11	47.20 $\pm$ 6.27	94.21 $\pm$ 7.12	164.17 $\pm$ 6.25
SA	10			2772.10 $\pm$ 45.15*	
2AA	5				2228.01 $\pm$ 45.24*
2AF	200		1012.14 $\pm$ 14.05*		
NPD	200	1290.32 $\pm$ 22.75*			

\*Kontrolle göre revertant sayısı  $p < 0,05$  düzeyinde anlamlı (Dunnett-t testi) NK: Negatif Kontrol, SA: Sodyum azid, 2AA: 2-aminoanthracene, 2AF: 2-aminofluorene, NPD: 4-nitro-o-fenilendiamine. \*:mutajen

*Salmonella* suşları, histidin operonundaki çeşitli genlerde farklı mutasyonlara sahiptir; bu mutasyonların her biri farklı mekanizmalar ile etki gösteren mutajenlere karşı cevap oluşturmak için dizayn edilmiştir (Ames and Maron, 1983; Healy et al., 2003). Bu mutant suşlar histidin üretemeyen özel suşlardır. Çalışma sonunda histidin üretebilir hale gelen bakterilerin koloni sayımlarının gerçekleştirilmesi ile mutajeniteden bahsedilmektedir. Değerlendirmeye göre Ames testinde negatif kontrol grubunun koloni sayısını iki katına çıkaran konsantrasyon değeri mutajenik konsantrasyon olarak kabul edilmektedir. Koloni sayısında doza bağlı bir artış olma durumunda ise bu maddenin, zayıf mutajenik etkiye sahip olduğu kabul edilmektedir (Mortelmans and Zeiger, 2000).

Bu çalışmada deney öncesinde tüm suşlar için spontan geri dönüşüm sayısı bulunarak test bakterilerinin deneyler için uygunluğu doğrulanmıştır. Bununla beraber mutant olan bu bakteriler, genetik özelliklerini çok çabuk değiştirebildikleri için her deneyden önce mutlaka genetik kontrolleri yapılarak deney için uygun olup olmadıklarının sağlanması yapılmıştır. Genetik kontrollerin yanı sıra kullandığımız pestisitlerin uygulanacak dozlarını belirlemek için denemeler kurulmuş ve her pestisit için sitotoksik dozlar

belirlenmiştir. Deney sonunda elde edilen sonuçlar, standart sapmaları ile birlikte ortalamaları alınarak, istatistiksel açıdan Dunnett-t testi (2 yönlü) kullanılarak, negatif kontrol ile karşılaştırılıp değerlendirilmiştir.

Dentis pestisiti piretroid ester grubuna giren ve tarımda yaygın olarak kullanılan bir insektisit olup yaptığımız çalışmada TA98 ve TA100 suşlarının S9 fraksiyonu varlığında ve yokluğundaki uygulamalarda, kullanılan konsantrasyonlar arasında 250  $\mu\text{g/plak}$  dozlarında her iki suşta da koloni sayıları kontrol grubunun iki katını aşmıştır. Bu sebeple kullanılan konsantrasyonlardan sadece bu dozda mutajenik aktiviteye rastlanmıştır. Bu çalışma dışında pek çok farklı piretroid grubu pestisitler de farklı araştırmacılar tarafından çeşitli test sistemlerinde değerlendirilmeye alınmıştır (Villarini et al., 1998; Romero et al., 2012; Song et al., 2015; Verma et al., 2016).

Mutajenitenin belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan test sistemlerinden biri de Ames testidir. Pluijmen ve arkadaşları 1984 yılında piretroid grubuna dahil olan altı farklı pestisiti (Biyoresmetrin, Deltametrin, Permetrin, Sipermetrin, Sismetrin ve Fenvalerat) Ames testi ile TA98 ve TA100 suşları üzerinde S9 varlığında ve yokluğunda değerlendirmiş ve çalışma sonunda herhangi bir mutajenik aktiviteye

rastlamamışlardır. Yine Herrera ve Laborda (1988) yaptıkları bir çalışmada piretroid grubuna ait Aletrin, Fenvalerat, Resmetrin ve Permetrin pestsitlerini Ames testi ile *Salmonella typhimurium*'un TA97, TA98, TA100, TA104, TA1535, TA1537 ve TA1538 suşları üzerinde mutajenitesini araştırmışlar ve sonuç olarak Resmetrin, Permetrin ve Fenvalerat'ın S9 fraksiyonu varlığında ve yokluğunda mutajen olmadığını belirlemişlerdir. Aletrin ise TA97, TA100 ve TA104 suşları üzerinde S9 varlığında mutajenik olarak bulunmuştur.

Yaptığımız çalışmada Dentis pestsitinin ticari formunun farklı dozları değerlendirilmeye çalışılmış ve beş farklı konsantrasyondan sadece en yüksek doz olan 250 µg/plak uygulamasında her iki test suşunda da S9 varlığında ve yokluğunda mutajenik aktiviteye rastlanmıştır. Diğer konsantrasyonlarda ise koloni sayılarında değişiklikler olmasına rağmen kontrol grubunun iki katını aşan değerlere ulaşmadığı için herhangi bir mutajenik aktivite görülmemiştir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda pek çok farklı sonuç elde edilmiştir. Bunun sebebinin aynı gruba dahil pestsitler olmasına rağmen pestsitlerin yan zincirlerinde yer alan farklı grup ve yapılardan kaynaklandığı söylenebilir.

Ayrıca test bileşenlerinin bakteri hücre duvarından geçmiş olması direkt olarak DNA ile etkileşeceğini göstermemektedir. Bileşiğin sitoplazmik konsantrasyonu yüksek olsa dahi, sitoplazmik alanda bakteriyel genomda bulunan özgül bağlanma bölgeleriyle kompleks oluşturmayabilir. Bu sebeple, kimyasal maddenin DNA ile etkileşimi görülmeyebilir (Kayaalp, 1995). Buna bağlı olarak da, çalışılan

kimyasalların mutajenik olması ya da herhangi bir mutajenik aktivite göstermemesi bahsedilen etkenlere bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Bu çalışma ve yapılan diğer çalışmalar gösteriyor ki, uygulanan maddelerin kimyasal yapısı ve ortaya çıkan biyolojik aktivite arasında önemli bir ilişki vardır. Kimyasal maddelerin yapısında bulunan halkaların; grup sayılarının, niteliğinin, bağlanma konumlarının, pozisyonlarının bu yapı-etki ilişkisindeki yeri oldukça önemlidir (Öztaş, 2005). Aynı zamanda pestsitlerin toksik etkilerini göstermeleri aşamasında maddelerin alınış şekli, temasın süresi, yağdaki çözünürlüğü ve maddenin vücutta hidroliz olma özelliği, toksinin doğrudan etki etmesi veya önce metabolize olup aktif hale geçtikten sonra etki etmesi gibi bazı sebepler önemli rol oynamaktadır (Namba et al., 1972; Scharf et al., 1992; Vural, 1996).

## SONUÇ

Yapılan bu çalışma sonucunda piretroid ester grubuna giren bir insektisit olan Dentis pestsitinin mutajenitesi TA98 ve TA100 suşları kullanılarak Ames testi ile denenmiş ve uygulanan dozlardan sadece 250 µg/plak dozunda her iki test suşunda da S9 varlığı ve yokluğunda mutajenik aktivitesinin olduğu saptanmıştır. Bu bağlamda pestsit kullanımı sırasında doz aşımının büyük problemler doğurabileceği göz önünde bulundurulmalı ve pestsitin yüksek dozlarının kullanımının işçi ve halk sağlığı açısından zararlı etkiler meydana getirebileceği düşünülerek bilinçli bir tüketim sağlanmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Akyıl D, Erdoğan SF, Eren Y, Özkara A, Korcan E, 2013. Potential antimicrobial and antimutagenic activities of *Astragalus flavescens*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22(7): 1868-1873.
- Alzuet PR, Gaspes E, Ronco AE, 1996. Mutagenicity of Environmental Samples from an Industrialized Area of the Rio de la Plata Estuary using the *Salmonella*/Microsomal Assay. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 11: 231-236.
- Coral MN, Uçman S, Yıldız H, Öztaş H, Dalkılıç S, 2009. Potential neoplastic effects of parathion-methyl on rat liver. *Journal of Environmental Sciences*, 21(5): 696-699.
- Çolak İ, 2009. Sentetik piretroidlerde enantiomerik analiz yöntemlerinin geliştirilmesi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Dean BJ, Brooks TM, Hodson-Walker G, Hutson DH, 1985. Genetic toxicology testing of 41 industrial chemicals. *Mutation Research*, 153: 57-77.
- Eren Y, Erdoğan SF, Akyıl D, Özkara A, 2016. Mutagenic and cytotoxic activities of benfuracarb insecticide. *Cytotechnology*, 68(4): 637-43.
- Fuse I, Higuchi W, Uesugi Y, Aizawa Y, 2001. Pathogenic analysis of three cases with a bleeding disorder characterized by defective platelet aggregation induced by Ca<sup>+2</sup> ionophores. *British Journal of Haematology*, 112(3): 603-608.
- Healy CE, Kier LD, Broeckert F, Martens MA, 2003. A review of the genotoxicity of triallate. *International Journal of Toxicology*, 22(3): 233-251.
- Herrera A, Laborda E, 1988. Mutagenic activity in synthetic pyrethroids in *Salmonella typhimurium*. *Oxford Journals Life Sciences & Medicine Mutagenesis*, 3: 509-514.

- Kayaalp O, 1995. Tıbbi Farmakoloji, Hacettepe Taş Yayınları, Ankara.
- Kim SJ, Rim KT, Kim HY, Yang JS, 2010. Mutagenicity of octane and tetrasodium pyrophosphate in bacterial reverse mutation (Ames) test. *The Journal of Toxicological Sciences*, 35(4): 555-562.
- Maron DM, Ames BN, 1983. Revised methods for the mutagenicity test. *Mutation Research*, 113: 173-215.
- Mortelmans K, Zeiger E, 2000. The Ames *Salmonella*/microsome mutagenicity assay. *Mutation Research*, 445: 29-60.
- Namba T, Nolte C, Jackrel J, Grob D, 1972. Poisoning due to organophosphate insecticides, acute and chronic manifestations. *The American Journal of Medicine*, 50: 475-492.
- Oğuz S, 2011. Mutajenik-Karsinojenik Etkinin Ames Testi İle Araştırılması. Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81s, İstanbul.
- Öztaş E, 2005. Bazı 9-süstitüe fenantren türevlerinin mutajenik aktivitelerinin Ames/*Salmonella*/Mikrozom testi ile araştırılması. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Piner P, 2009. Lamda-cyhalohrinin *Oreochromis niloticus*'da karaciğerde piperonil bütoksit modülatörlüğünde oksidatif stres potansiyelinin belirlenmesi, stres proteinleri ve apoptozis üzerine etkileri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana.
- Pluijmen M, Drevon C, Montesano R, Malaveille C, Hautefeuille A, Bartsch H, 1984. Lack of mutagenicity of synthetic pyrethroids in *Salmonella typhimurium* strains and in V79 Chinese hamster cells. *Mutation Research*, 1: 7-17.
- Romero A, Ramos E, Castellano V, Martínez MA, Ares I, Martínez M, Martínez-Larrañaga MR, Anadón A, 2012. Cytotoxicity induced by deltamethrin and its metabolites in SH-SY5Y cells can be differentially prevented by selected antioxidants. *Toxicology in Vitro*, 26: 823-830.
- Scharf J, Wiesiollek R, Bachmann K, 1992. Pesticides in atmosphere. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 342: 813-816.
- Soderlund DM, Clark JM, Sheets LP, Mullin LS, Piccirillo VJ, Sargent D, Stevens J. T, Weiner ML, 2002. Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment. *Toxicology*, 171: 3-59.
- Song Y, Kai J, Song X, Zhang W, Li L, 2015. Long-term toxic effects of deltamethrin and fenvalerate in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 289: 158-164.
- Verma R, Awasthi KK, Rajawat NK, Soni I, John PJ, 2016. Curcumin modulates oxidative stress and genotoxicity induced by a type II fluorinated pyrethroid, beta-cyfluthrin, *Food and Chemical Toxicology*, 97: 168-176.
- Villarini M, Moretti M, Pasquini R, Scassellati-Sforzolini G, Fatigoni C, Marcarelli M, Monarca S, Rodri' guez AV, 1998. In vitro genotoxic effects of the insecticide deltamethrin in human peripheral blood leukocytes: DNA damage (comet assay) in relation to the induction of sister-chromatid exchanges and micronuclei. *Toxicology*, 130: 129-139.
- Vural N, 1996. Toksikoloji. Ankara Üniversitesi Basımevi, 344-363, Ankara,

## The Effects of Iron (Fe<sup>3+</sup>) on The Expression Levels of Heat Stress Protein Genes in Rat Liver (*Rattus norvegicus*) Tissue

Atena GHOSIGHAREHAGHAJI<sup>1</sup>, Hamid CEYLAN<sup>1</sup>, Orhan ERDOĞAN<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** Iron, one of the most common metals in the world, is important for organisms. It is known that at high concentrations, it damages especially organs such as liver, pancreas, heart. In our study, the effect of iron ion on the expression of the 70 kDa HSP gene family which small stress proteins was investigated in *Rattus norvegicus*. In this study, iron ion Fe<sup>3+</sup> + (0,87ppm, 3ppm, 30ppm, 300ppm) was given to 5 different application groups at different concentrations. At the end of this application period, a cDNA library was formed from the liver tissues taken from the living body. Using these libraries, changes in expression levels occurring in the HSP70 (Hspa1a, Hspa4, Hspa5) HSP90 (Hsp90aa1) genes were determined by Real-Time PCR method.

**Key words:** Gene expression, hsp, iron ion, *Rattus norvegicus*, real-time PCR.

## Demir İyonunun (Fe<sup>3+</sup>) Sıçan (*Rattus norvegicus*) Karaciğer Dokusundaki Isı Stres Proteini (Hsp) Genlerinin Ekspresyon Seviyeleri Üzerine Etkisi

**ÖZET:** Dünyada en fazla bulunan metallere birisi olan demir, organizmalar için önemlidir. Yüksek konsantrasyonlarda özellikle karaciğer, pankreas, kalp gibi organlarda hasar oluşturduğu bilinmektedir. Çalışmamızda *Rattus norvegicus*'da demir iyonunun küçük stress proteinleri olan 70 kDa HSP gen ailesinin ekspresyonu üzerine olan etkisi araştırıldı. Bu çalışma kapsamında 5 farklı uygulama grubuna farklı konsantrasyonlarda demir iyonu Fe<sup>3+</sup> (0,87ppm, 3ppm, 30ppm, 300 ppm) verildi. Bu uygulama süreci sonunda canlıdan alınan karaciğer dokularından cDNA kütüphanesi oluşturuldu. Yapılan bu kütüphaneler kullanılarak HSP70 (Hspa1a, Hspa4, Hspa5) HSP90 (Hsp90aa1) genlerinde meydana gelen ekspresyon seviyelerindeki değişimler Real-Time PCR metodu ile tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Demir iyonu, gen ekspresyonu, hsp, *Rattus norvegicus*, real-time PCR

<sup>1</sup> Atena GHOSIGHAREHAGHAJI (0000-0002-8856-8287), Hamid CEYLAN (0000-0003-3781-4406), Orhan ERDOĞAN (0000-0001-8908-7293), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Erzurum, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Orhan ERDOĞAN, oerdogan@atauni.edu.tr

## INTRODUCTION

In life, “stress factors” are the internal and external factors that cause physiological balance impairment and the “cell stress response” is the response of the cells to the stress factors (Jolly and Morimoto, 2000). When confronted with stressful situations such as temperature shocks, cells increase the synthesis of a group of proteins which called heat shock or stress proteins. The stress response seen in all living things is shaped by a special gene group that is highly conserved in development (Mezquita et al., 2001). Apart from its hot application, it is known that stress factors such as heavy metals, free oxygen radicals, amino acid analogues stimulate temperature shock protein synthesis in the cell (Lindquist and Craig, 1988). In conditions where there is no stress effect, temperature shock proteins are present in the cells, and these proteins, which are continuously expressed, are called temperature shock cognates and function in the folding, transporting and regulating mechanisms of proteins within the cell (Mathew and Morimoto, 1998; Yeğenoğlu, 2007). During temperature stress, DNA synthesis, transcription, RNA processing, translational events, and stops of cell cycle progression. At the same time, denaturation occurs in proteins, lysosomal degradation events increase, membrane permeability changes, and there are increases in extracellular ion transport. As a result, transcription and translation of heat-shock protein genes begin. In such cases the function of heat-shock proteins, such as Heat Stress Protein 70 (Hsp70), is to prevent the precipitation of denatured proteins by the function of molecular chaperones, to re-fold these proteins properly and to improve the obtained stress tolerance. Oxidative stress is an important signal for the apoptotic process. Changes in the cellular redox state are an effective way to regulate different apoptotic pathways. HSF-1 transgenic mice were found to be more susceptible to oxidative stress (Yan et al., 2002). HSPs act as antioxidants in the protection of the cellular redox state. Oxygenase is an HSP responsible for the production of antioxidants from bilirubin and biliverdin. It is known that Hsp70 enhances peptide complex stability and peptide binding ability under oxidative stress conditions. Redox status in the cell affects Hsp70 synthesis. Thus, reduced GSH levels may lead to direct activation of HSF-1 (Marius and Robert, 1996). On the contrary, strong oxidizing agents inhibit the trimerization of HSF-1 by inhibiting its ability to bind to DNA. As a result, a moderate change in redox homeostasis leads to the activation of HSF-1, while large changes in redox homeostasis inhibit HSF-1 (Sreedhar and Csermely, 2004).

The physiological functions of stress proteins become more important when the cell exposed heat shock. Stress proteins prevent cleavage of oligomeric complexes and opening of polypeptides under heat shrinkage. If re-folding becomes impossible, it accelerates the removal of denatured proteins. On the other hand, the presence of denatured proteins in the cell stimulates the production of stress proteins. Microbial pathogens accelerate the synthesis of stress proteins to protect the host staphylococci produced by host phagocytes. If the intracellular pathogen *Salmonella* is previously treated with hydrogen peroxide, the synthesis of stress proteins increases and this protects it from the effect of hydrogen peroxide in the higher lethal dose. In general, it has been found that mutants producing high-dose stress proteins are resistant to heat and oxidant agents at an advanced level, while mutants with defects in their stress protein genes are highly sensitive to the killing effect of active macrophages (Zuhail, 2009).

## MATERIALS AND METHOD

### Experimental Animal and Experimental Application

Male *Rattus norvegicus* strain Sprague-Dawley rats were obtained at the Experimental Medical Application and Research Center of Atatürk University (Erzurum, Turkey). The rats used in this experiment were housed in a controlled room ( $22 \pm 2$  °C) and humidity (40-60%) and in a room which was regularly lighted for 12 hours in the dark and 12 hours in the desired amount of food and water. The rats were left for at least one week in the period of adaptation with deionized water before starting the experiment. Animals were exposed to a daily mixture of deionized water and metal for 100 days. During the first week to the next week, the ion concentration of the water was increased incrementally until each group was brought to its own nutrient concentration. In this experiment, 5 group of rats were used. The first group used as control was given only deionized water for 12 weeks. Iron concentration ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was given in the basic dose group (1 group; 3 ppm). The first week of deionized water, at week 2 and after, 0.87 ppm (in concentrations equivalent to the maximum limits determined by WHO) iron ion concentration was applied. The third group was treated with deionized water for the first week, 0.87 ppm for the second week, and 3 ppm for the third week and thereafter. Group 4 was treated with deionized water for 1 week, 0.87 ppm for 2 weeks, 3 ppm for 3 weeks, 30 ppm concentration for 4 weeks and later. Group 5 was treated



with deionized water at week 1, 0.87 ppm at week 2, 3 ppm at week 3, 30 ppm at week 4, 300 ppm concentration at week 5 and later. No animals died and none of the toxic signs that could be seen were seen.

### Nucleic Acid Preparation

Liver mRNA expressions of HSP70 (Hspa1a, Hspa4, Hspa5), Hsp90 (Hsp90aa1) were evaluated using real-time RT-PCR analyses. Liver samples were collected from 15 rat at the end of day 100. Total RNA was extracted from the liver using trisol, chloroform, isopropyl alcohol, 70% ethanol, DPEC (Diethyl pyrocarbonate) according to the manufacturer's protocol. The concentration and quality of total RNA were estimated by spectrophotometry (absorbance at 260 nm). RNA was reverse transcribed to cDNA in a reaction mixture using Transcriptor First Strand cDNA Synthesis Kit - Roche. The cDNA was then used for Semi-quantitative real-time RT-PCR using Applied Biosystems® 7500 Real-Time PCR Systems.

Semi-quantitative real-time RT-PCR was performed using the TaqMan Prob.

### Primer Design and Synthesis

All the primers used in this study were synthesized by Shanghai Invitrogen Biotech Co Ltd. (Invitrogen, Shanghai) and these are listed in Table 1. According to the conserved sequences from known testes-specific Hsp70s and used to amplify target fragments of the testes-specific Hsp70 genes. RNA was used as the gene material and Hspala, Hspa4, Hspa5, Hsp90aa1 were used as primers. The nucleotide sequences of the mRNA data of NM 031971, NM 153629, NM 013083, and NM 17576102 were obtained from the gene bank of the internet (Anonym, 2012). By the rat Hsp70 and Hsp90 genes (Anonym, 2012). Were used to generate primers specific for the maximum of 1000 bp of the genes. The generated primers were checked using specific site specificities (Anonym, 2012).

**Table.1.** Primer and prob sequence.

<b>Hspa1a</b> / Forward Primer	5'-ACGCTGGCTGAGAAAGAGG-3'
<b>Hspa1a</b> / Reverse Primer	5-'ATCCACCTCCTCGATGGTG -3'
<b>Hspa1a</b> / TaqMan	FAM-TGCACAAGCGGGAGGAGCTG <sup>-TAMRA</sup>
<b>Hspa4</b> / Forward Primer	5'-TGCTTGAAAGGCTGAGTGG-3'
<b>Hspa4</b> / Reverse Primer	5'-TGGGAATAGAGGGCAATGAG-3'
<b>Hspa4</b> / TaqMan	FAM-TGGGACTGTGGGGCTGGTGC <sup>-TAMRA</sup>
<b>Hspa5</b> / Forward Primer	5'-ATTCCTGCGTCCGGTGTATTC-3'
<b>Hspa5</b> /Reverse Primer	5'TGGACGTGAGTTGGTTCTTG-3'
<b>Hspa5</b> / TaqMan	FAM-ACGATCAGGGCAACCGCATC <sup>-TAMRA</sup>
<b>Hsp90aa1</b> /Forward Primer	5'-CGAGAGCTTGACCGACCCTAG-3'
<b>Hsp90aa1</b> / Reverse Primer	5'-ATTCCAATGCCAGTATCCAC-3'
<b>Hsp90aa1</b> / TaqMan	FAM-TGGACTCGGGGAAGGAGCTGC <sup>-TAMRA</sup>

### Organ distribution of Hsp70 and Real-time RT-qPCR Analysis

The organ-dependent Hsp70 mRNA expression was measured real-time RT-qPCR as the following method. Briefly, first-strand cDNA was prepared as described above. Gene-specific primers (Q-F and Q-R; Table 1) were designed based upon the cloned Hsp70 cDNA to produce amplicons in different sizes. All RT-qPCR reactions were performed in triplicate using extracted RNA (pooled) of the

same concentration. Real-time RT-qPCR was performed in a C1000™ Thermal Cycler (Applied Biosystems® 7500 Real-Time PCR Systems) according to the manufacturer's instructions. The final volume of each RT-qPCR reaction was 25 µL, which contained 12.5 µL TaqMan prob master mix, 2.5 µL of diluted cDNA template, 8.7 µL of PCR-grade water, and 0.25 µL of each 10 µM primer. PCR conditions were as follows: 95 °C for 30 s, followed by 40 cycles of 95 °C for 5 s and a 0.5 °C/5 s incremental increase

from 60 °C to 95 °C that lasted 30 cycles. Hsp70 expression levels were calculated by the  $2^{-\Delta\Delta Ct}$  comparative Ct method (Livak and Schmittgen, 2001). Mean and standard deviations were calculated from triplicate experiments, and presented as the n-fold differences in expression relative to 18S rRNA.

### Statistics

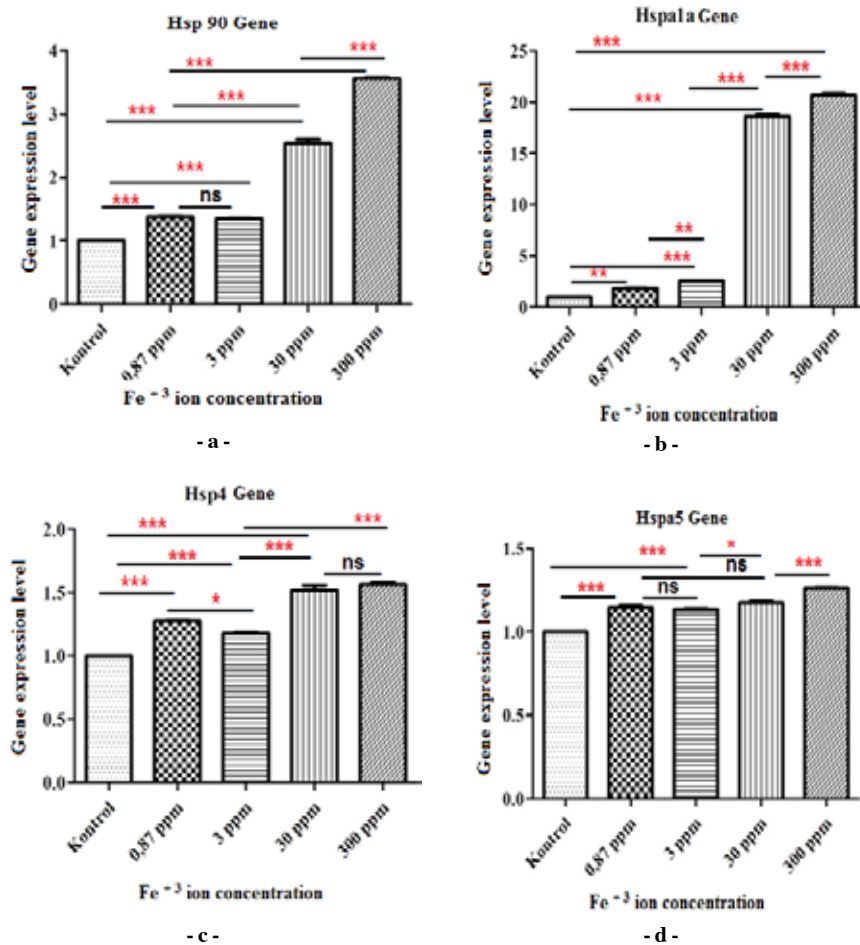
All statistics were analyzed by ANOVA method and variance analysis in SPSS 17.0 package program. Duncan multiple comparison test was used to determine the difference between significant group means as a result of ANOVA test and variance analysis. A p value of less than 0.05 was considered statistically significant. All values are shown as Mean  $\pm$  SDM (Mean  $\pm$  Standard Deviation) (n = 3).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Gene Expression Results

Hsp90a1 gene expression in the liver tissue of rats exposed to different doses of heavy iron metal was found

to be statistically higher at 300 ppm than at the control at 0.87 ppm, 3 ppm, 30 ppm and 300 ppm treatment groups (Figure 1.a). There were statistically significant differences between the levels of Hspa1a mRNA of liver tissues exposed to sublethal doses of iron heavy metals in rats. In the 0.87 ppm, 3 ppm, 30 ppm and 300 ppm groups,  $p < 0.001 = ***$ , control and 0.87 ppm were compared and 0.8 ppm and 3 ppm  $p < 0.01$  were found to be significant (Figure 1.b). When the gene expression of Hspa4 in liver tissue was examined, it is seen that the differences between 0.87ppm and 30 ppm control are significant (0.87 ppm and 3 ppm:  $p < 0.05 = *$ , 30 ppm and 300 ppm:  $p > 0.05 = ns$ ) (Figure 1.c). When group comparisons in liver tissue of *Rattus norvegicus* were examined in general, the differences between gene expressions of all groups in relation to the control group were found to be significant 0.87 ppm and 3 ppm comparative and 0.87ppm and 30ppm comparative  $p > 0.05 = ns$ , 3ppm and 30ppm compared  $p < 0.05 = *$  with other groups except these, the change between the gene expression  $Fe^{3+}$  ion concentration was found statistically significant compared to the control.  $p < 0.001 = ***$  (Figure 1.d)



**Figure 1.** Gene expression levels of Hsp90, Hspa1a, Hsp4, Hspa5 in the liver are expressed as red stars, which are the p values obtained from Tukey's Multiple Comparison Test analysis. The number of stars varies from 1 to 3 in proportion according to the degree of importance. \* $p < 0.05 = *$ ,  $p < 0.01 = **$ ,  $p < 0.001 = ***$

While many studies have been done on HSP, these studies are mostly the effects of heavy metals, temperature, saltiness, stock intensity, competition or even calorie restriction on the expression of viable HSP genes. The effects of environmentally important heavy metals and organochlorines on the transcriptional profiling of genes encoding heat shock cognate 70 (Hsc70) and inducible heat shock protein 70 (Hsp70) in the tubercle fibroblast cell line were investigated. Specific reverse transcriptase polymerase chain reaction (RT-PCR) was used to test the effects of heavy metals (Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> and Ni<sup>+2</sup>) and organochlorines (aroclor 1254, hexachlorobenzene and 2-4-dichloroaniline) on the cell stress response. Hsp70 expression was induced in fibroblasts when exposed to concentrations of heavy metals as low as 0.01 µM, whereas expression of Hsc70 expression was induced when exposed to concentrations as low as 0.001 µM organochlorine. These studies show that gene members of the Hsp70 family are sensitive to environmental considerations (Deane et al., 2006). The distribution of heavy metals in various tissues of *Chanos chanos* collected from dirty regions and the associated oxidative stress have been studied comparatively to the fish collected from the less polluted regions of Kaattuppalli Island. Concentrations of copper, lead, zinc, cadmium, manganese and iron were measured in gills and liver. It is a highly injured work to prevent the detection of Hsp70 biomarkers for heavy metal induced oxidative stress and the heavy metal pollution that may accumulate in the future (Sivakumar et al., 2013). In our study, we tried to determine the effect of HSP gene expression in *S. dawley* rabbits exposed to Fe<sup>+3</sup> ion. It has been reported that HSP gene expression changes in response to heat shock depending on age and season (Murtha et al., 2003). As a matter of fact, in summer and winter the level of Hsp70 is high in the liver and in the spring (May) this level has fallen and the water has been exposed to various pollutants (Köhler et al. 2001). In a study conducted on oysters, it was reported that Hsp70 was more expressed in the autumn months (Encomio et al., 2005). The effects of heat shock and heavy metals have been extensively studied in all studies with this gene. Due to the various metabolic functions of different organs under the influence of heat stress, the level of Hsp 70 mRNA expression varies significantly in different tissues. Hsp 70 mRNA expression is higher in tissues such as heart and liver. Because these tissues have high metabolic

activity, oxidative stress produces free radicals. Oxidative stress increases the expression of Hsp 70 due to damage of liver cells. There are cases where heavy metal application reduces Hsp 70 level. For example, in a study of broiler chickens, the supplementation of the organic form of Se, Cr and Zn resulted in low Hsp 70 mRNA expression levels (Yahav 2009). Different temperatures were applied to different fish species, and in general, an increase in the exoplasmicity of this HSP family was recorded (Krone et al., 1997; Palmisano et al., 2000; Mesa et al., 2002; Murtha et al., 2003; Bowen et al., 2006). Another criterion applied to investigate the expression of the HSP group is heavy metals and various pollutants, and various concentrations were examined by applying to fish groups (Ait-Aissa et al., 2000; Boone and Vijayan 2002; Feng et al., 2003) and the increase in HSP expression was recorded in all of the applied doses.

In a study with mature zebrafish, the fish were exposed to 37 ° C temperature and RNA was isolated from different tissues and compared with Hsp expression using RT-PCR. Although Hsp70 expression showed a steady increase in brain, liver, and muscle, Hsp47 increased only in the brain, Hsp90 α-β and heat shock factor 1 (Hsf1a) were prominent in all three tissues, but the temperature did not increase in response to stress. In comparison with HSP expression, they observed an increase in basal Hsp70 and Hsf1a levels compared with younger adults. They also noted that there may be age differences in response to heat shock and mature zebrafish are suitable models for the aging process for Hsp studies (Murtha et al., 2003)

In our study, iron ions (0.87 ppm, 3 ppm, 30 ppm, 300 ppm) were given to Sprague-Dawley male rats of the male *Rattus norvegicus* strain and the HSP gene was monitored for exoplasm and an increase in HSP expression of iron ion was observed at different concentrations. Densities of the resulting bands were measured and an increase in HSP expression was observed due to the increase in iron concentration. According to the obtained results, changes in the expression levels of the Hsp70 (Hspa1a, Hspa4, Hspa5) and Hsp90 (Hsp90aa1) genes were detected by Real Time PCR method. HSP90aa1 and Hspa1a expression levels of HSP at 30 ppm and 300 ppm in the gene expression levels were significantly increased compared to the control (p<0.001=\*\*\*). There was

an increase in Hspa5 and Hspa4 gene expression levels when 3 ppm iron concentration was applied. When group comparisons in liver tissue of *Rattus norvegicus* were examined in general, differences between gene expressions of all groups were found to be significant according to the control group. The changes in Hspa5 and Hsp90aa1 gene expression levels between 0.87ppm and 3ppm iron ion exposure groups were compared between 0.87ppm and 30ppm iron ion exposure groups ( $p > 0.05 = ns$ ). A significant correlation was found between the results of 3ppm and 30ppm concentration application ( $p < 0.05 = *$ ). The other groups were statistically significant ( $p < 0.001 = ***$ ) compared to the control group between the 30 ppm and 300 ppm iron ion-treated Hspa4 gene expression levels compared to the other groups. Expression of these stress proteins can vary with many psychological, pathological, and age factors (Murtha et al., 2003). The work done by these stress proteins, which are molecular protectors in all organisms, is not limited to fish only, but has been tested in all organisms from man to mouse.

Mice exposed 4-7 and 22-28 month old mice to temperature stress at 42.5 ° C for 30 minutes and HSP70 expression was found to be 40-50% less than in young mice in the elderly. In another study with mice, temperature exposure observed increases in HSP and protein expression with age in neurons (Pardue et

al., 1992), liver and heart (Locke and Tanguay, 1996). Considering the physical and chemical conditions that are effective in HSP expression, it is necessary to better adjust the ambient conditions to remove the stress factors of the fish from the single environment. We studied how iron stress applied on mice affected the expression of heat shock proteins. As a result, we have examined comparatively which iron concentration influences which of the HSP genes we work most.

## CONCLUSION

As a result, we observed that among the genes that we examined expression change, the highest increase and change in the mice exposed to 300 ppm iron iodine occurred in the expression of Hspa1a gene. This study is an important study in determining the effect of stress on the expression of HSP genes in living organisms.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank the Center for Medical Experimental Application and Research (ATADEM) affiliated to Atatürk University's Rectorate, which ensures that animal experiments are carried out in accordance with the applicable national guidelines for the use and care of laboratory animals and approved by the Local Animal Ethics Board of Ataturk University.

## REFERENCE

- Ait-Aissa S, Porcher J, Arrigo A, Lambre C, 2000. Activation of the hsp70 promoter by environmental inorganic and organic chemicals: relationships with cytotoxicity and lipophilicity. *Toxicology*, 145:147–157.
- Anonym ,2012. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>. (Erişim tarihi: 18 Eylül, 2012).
- Anonym, 2012. [http://frodo.wi.mit.edu/cgi-bin/primer3/primer3\\_www.cgi/](http://frodo.wi.mit.edu/cgi-bin/primer3/primer3_www.cgi/).(Erişim tarihi: 18 Eylül, 2012).
- Anonym, 2012. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST/> . (Erişim tarihi: 18 Eylül, 2012).
- Boone AN, Vijayan MM, 2002. Constitutive heat shock protein 70 (HSC70) expression in rainbow trout hepatocytes: effect of heat shock and heavy metal exposure. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* , 132(2):223-33.
- Bowen ID, Mullarkey K, Morgan SM, 1996. Programmed cell death in the salivary gland of the blow fly *Calliphora vomitoria*, *Microsc. Res. Techniq*, 34:202–217.
- Deane EE, Zhou L, Woo NY, 2006. Cortisol can be pro- or anti-apoptotic in sea bream cells: potential role of HSP70 induction for cytoprotection. *Mol Cell Endocrinol*, 259:57–64.
- Eddie E, Deane EE , Woo NY, Norman YS, 2006. Impact of heavy metals and organochlorines on *hsp70* and *hsc70* gene expression in black sea bream fibroblasts. *Aquatic Toxicology Amsterdam, Netherlands*, 79(1):9-15.
- Encomio VG , Stickler SM, Allen SK And Chu FL, 2005. Performance of “natural dermo-resistant” oyster stocks – survival, disease, growth, condition and energy reserves. *Journal of Shellfish Research*, 24: 143- 155.
- Heydari AR, Wu B, Takahashi R, Strong R, Richardson A, 1993. Expression of heat shock protein 70 is altered by age and diet at the level of transcription. *Mol Cell Biol*, 13: 2909–2918.
- Jolly C, Morimoto RI, 2000. Role of the heat shock response and molecular chaperones in oncogenesis and cell death. *Journal of the National Cancer Institute*, 92: 1564–1572.
- Keller JM, Escara Wilke F, Keller ET, 2008. Heat stress-induced heat shock protein 70 expression is dependent on ERK activation in zebrafish (*Danio rerio*) cells. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 150: 307-314
- Köhler HR, Triebskorn R, Stöcker W, Kloetzel PM, Alberti G, 1992. The 70 kD heat shock protein (hsp 70) in soil invertebrates: a possible tool for monitoring environmental toxicants. “*Arch Environ Contam Toxicol*”, 22: 334–338.

- Krone PH, Lele Z, 1997. Hsp47 and Hsp70 gene expression is differentially regulated in a stress-and tissue-specific manner in zebrafish embryos. *Cell. Mol. Life Sci* Locke M, Tanguay RM ,21(2):123-33.
- Lindquist S, Henikoff S, and Meselson M, 1975. Localization of RNA from heat-induced polysomes at puff sites in *Drosophila melanogaster*. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 72: 1117-1121.
- Livak KJ, Schmittgen TD., 2001. Analysis of Relative Gene Expression Data Using Real-Time Quantitative PCR and the 2<sup>-ΔΔC<sub>t</sub></sup> Method. *Elsevier Science (USA)*, 25(4):402-8.
- Marius L, Robert M,1996. Tanguay Increased HSF activation in muscles with a high constitutive HSP 70 expression. *Cell Stress Chaperones*,1: 189–196
- Mathew A, Morimoto RI, 1998. Role of the heat-shock response in the life and death of proteins. *Ann NY Acad Sci*, 851:99-111.
- Mesa MG, Weiland LK, Wagner P, 2002. Effects of acute thermal stress on the survival predator avoidance, and physiology of juvenile fall Chinook salmon. *Northwest Sci*, 76: 118–128.
- Mezquita B, Mezquita J, Durfort M, 2001. Constitutive and heat-shock induced expression of Hsp70 mRNA during chicken testicular development and regression. *J. Cell. Biol*, 82 (3): 480-490.
- Murtha JM, Keller ET, 2003. Characterization of the heat shock response in mature zebrafish (*Danio rerio*). *Exp Gerontol*, 38:683–691.
- Palmisano AN, Winton JR, Dickhoff W.W, 2000. Tissue specific induction of Hsp90 mRNA and plasma cortisol response in chinook salmon following heat shock, seawater challenge, and handling challenge. *Marine Biotechnology*, 2: 329-338.
- Pardu ML, Ballinger DG, Hogan NC, 1992. The heat shock response. Cells coping with transient stress. *Annals of the New York* 125–138 p.
- Sivakumar R, Jayprakash M , Natesan M, 2013. Effects of heavy metals on antioxidants and expression of HSP70 in different tissues of Milk fish (*Chanos chanos*) of Kaattuppalli Island, Chennai, India. *Ecotoxicol Environ Saf*, 98:8-18.
- Sreedhar AS, Csermely P, 2004. Heat Shock Proteins In The Regulation Of Apoptosis: New Strategies In Tumor Therapy. *A Comprehensive Review.Pharmacology And Therapeutics*, 101: 227-257.
- Yan LJ, Christians ES, Liu L, Xiao X , Sohal R.S , Benjamin IJ , 2002. Mouse Heat Shock Transcription Factor 1 Deficiency Alters Cardiac Redox Homeostasis And Increases Mitochondrial Oxidative Damage. *The Journal of Embo*, 21: 5164-5172.
- Yahav S, 2009. Alleviating heat stress in domestic fowl: different strategies. *World's Poult Sci J*, 65:719–732.
- Zuhal U, 2009. *Pseudomonas Sp. Suslarında Cold Shock Protein İzolasyonu Ve Sds–Page Analizi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 80s.



## Use of Green Spaces for Liveable and Sustainable Cities; Urban Allotment Gardens

Neslihan DEMİRCAN<sup>1</sup>, Işık SEZEN<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** Urban green spaces contributing to sustainable development of cities are of the characteristics of increasing human quality of life. It is a requirement for more comfortable physical and psychological life to predict the needs in a place resulting from its physical, physiological, psychological and social structures and to shape such environment consisting of open spaces according to such needs. Today's cities have turned out to be the clusters of concrete structures due to rapid human population and distorted and dense urbanisation. Urban human quality of life is also negatively affected by environmental problems such as air, water, soil and noise pollution and the use of arable lands out of their main aims. Excessive building density in cities due to various reasons increases rents on lands and confines the ratio of public areas like green spaces. Main material of the study is urban small gardens, a type of community gardens which can be evaluated to be alternative green space sources in urban design works, several examples of which can be seen abroad from old days to present. Such garden types are known in Turkey in the names of small gardens, public gardens, urban gardens, hobby gardens and urban allotment gardens. As study method, related literature review was performed from Turkey and abroad and required etude, analysis and synthesis methods were used. As a conclusion, large cities lack of green spaces and recreation areas. In the present study, the role and importance of urban gardens, a type of allotment gardens seen for a long time in the world, in liveable and sustainable urban design is focused by considering that in urban design studies, urban gardens can be evaluated as an alternative green space use. Positive contributions of urban small gardens were put forward on humans and the increase of green area rate.

**Key Words:** City, green spaces, liveability, sustainability, urban allotment garden

## Sürdürülebilir ve Yaşanabilir Kentler İçin Yeşil Alanların Kullanımları; Kişiy Tahsisli Kent Bahçeleri

**ÖZET:** Kentsel alanların sürdürülebilir gelişmesine katkıda bulunan kentin yeşil alanları kentsel yaşam kalitesini arttırmada önem taşımaktadır. Hayatı fiziksel ve psikolojik olarak daha yaşanabilir kılmak ve ihtiyaçlara daha uygun ortamlar oluşturmak için, kullanıcıların fiziksel, fizyolojik, psikolojik ve sosyal yapısından kaynaklanan ihtiyaçlarını önceden kestirmek ve açık mekanlardan oluşan çevreyi bu ihtiyaçlara göre şekillendirmek gereklidir. Günümüz kentleri hızlı nüfus artışı, çarpık kentleşme, yoğun yapılaşma ile beton yığını durumuna gelmiştir. Hava, su, gürültü, toprak kirliliği, tarım arazilerinin amaç dışı kullanımı gibi çevre sorunları da kentlerdeki yaşam kalitesini olumsuz etkilemektedir. Kent yakınındaki verimli arazilere sanayi ve yerleşim alanları kurulmaktadır. Gecekondu ve çöküntü alanları kent imajını değiştirmektedir. Kentlerimizin çeşitli nedenlerle aşırı yoğunlaşması, arsa rantlarını artırarak, yeşil alan gibi kamusal alanlara ayrılması gereken bölgeleri sınırlandırmaktadır. Çalışmanın ana materyali, kentsel tasarım çalışmalarında alternatif yeşil alan kaynakları olarak değerlendirilebilen, bir takım topluluk bahçeleri olan kentsel küçük bahçelerdir. Bu bahçelerin birçok örneği geçmişten günümüze yurtdışında görülebilmektedir. Türkiye'de ise bu bahçeler; küçük bahçeler, halk (topluluk) bahçeleri, kent bahçeleri, hobi bahçeleri ve kişiy tahsisli kent bahçeleri olarak bilinmektedir. Çalışma metodu olarak, yurtiçi ve yurtdışından ilgili literatür taraması yapılmış ve gerekli etüt, analiz ve sentez yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçta büyük kentlerimiz yeşil alan ve rekreatif alanlardan yoksun kalmaktadır. Çalışmada; Kentsel tasarım çalışmalarında, yurt dışında tarih boyunca var olan günümüzde de örnekleri olan toplum bahçelerinin bir türü olan kişiy tahsisli kent bahçelerinin alternatif yeşil alan kullanımı olarak değerlendirilebileceği düşünülerek yaşanabilir ve sürdürülebilir kent tasarımlarında kişiy tahsisli kent bahçelerinin rolü ve önemi vurgulanmaya çalışılmıştır.

<sup>1</sup> Neslihan DEMİRCAN (0000-0001-5197-6220), Atatürk Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Mimarlık, Erzurum, Turkey

<sup>2</sup> Işık SEZEN (0000-0003-0304-9072), Atatürk Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı, Erzurum, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Neslihan DEMİRCAN, neslihan\_demircan@hotmail.com

## INTRODUCTION

Sustainable cities are also liveable cities targeting the conservation of socioeconomic interests and natural resources in ecological design approaches in order to sustain change and development.

The report *Our Common Future*, prepared by World Commission on Environment and Development in 1987 defines sustainable development to be “the development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs”. Such a definition is expected to have played an effective role in the redefinition of the functional identities and spatial qualities of urban land uses (Anonymous, 1987). In the scope of the debates of creation of ecologically sensitive sustainable cities, this role involves the various spatial – functional qualities from the completion of urban green system infrastructure, definition of urban density zones, effectiveness of different age groups on social – psychological behaviour shapes, democratic participation and negotiation process, increase in urban ecological quality of life and conditions to setting up liveable urban sites (Thompson, 2002; Chiesura, 2004; Antrop, 2004; Yenice, 2012)

Green spaces bear great importance in urban areas for human life and needs. Such areas have the various physical and ecological functions like the provision of circulation between various urban uses and physical comfort, giving city aesthetical value and recreational possibilities. Green spaces may filter air, remove pollution, attenuate noise, cool temperatures, infiltrate storm water, and replenish groundwater; moreover, it can provide food (Escobedo et al, 2011; Groenewegen et al, 2006). In order to complete such functions exactly, these areas should be planned by considering urban planning principles and standards in a definite system (Manavoğlu ve Ortaçesme, 2007).

As it does all over the world, in Turkey, urbanisation continues very fast. Even though urban areas are living areas which human beings created for themselves, they gradually turned out to be unhealthy, problematic and hard – to – live areas remaining away from nature. As the settlements develop and their population densities increase, environmental pollution increases, ratio of green spaces decreases and the urban balance between functional and natural areas of cities can be spoiled (Gül ve ark., 2007). As the result of

such a negative development, distorted urbanisation develops incessantly with its surrounding in the lack of infrastructure, without landscape design, planned and unplanned concrete flocks. Based on this rapid urbanisation, environment pollution increases, green area per capita decreases in and around city centres, physical and physiological health of people is affected negatively. Rapid physical growth in cities due to different reasons increases rant from lands and limits the rate of green and public areas needed for common use. Therefore, beginning from the grand cities settlement areas remain to be in the lack of green and recreational areas (Sandal ve Karademir, 2013).

In addition, urban green spaces are attractive parts of cities with their recreational potentials and regulatory effects on urban ecology (Doygun ve Ok, 2006) and offering more liveable environmental conditions to urban dwellers regardless of the sex, age and socioeconomic conditions of the users (Grahn and Stigsdotter, 2003). Green areas enable people to develop healthily through recreation and sportive activities (Aksoy ve Akpınar, 2011; Ersoy, 2015; Kabisch et al., 2016).

General characteristics of a city is defined by architectural structures, open – green spaces and entire of the relationship between them. Green areas have important roles in the improvement of urban living conditions and balancing spoilt relationship between humans and nature. In this respect, it is crucially important for today’s people to benefit from nature and its parts, green areas. Therefore, in developed countries, quality and quantity of green areas are accepted to be the indicator of civilisation and quality of life. In this scope, several of these countries are in challenges to plan and create urban areas and ecology suitable for human life considering physical and mental needs of humans (Gül and Küçük, 2001; Sandal and Karademir, 2013).

Legal framework of green area planning is based on development laws in Turkey. In this framework, approaches to green areas consider the amount of green areas per capita (m<sup>2</sup>). In Code 3194 acted in 1985 and is in still force, per capita green area rate is 7m<sup>2</sup>. This rate increased to 10 m<sup>2</sup> with a regulation declared in official paper 23 804 on 2<sup>nd</sup> September 1999 related to the principles of preparation and changes of development plans. Beyond these figures, there is no forecast to



direct green area planning.

Among the active open and green spaces which society benefits from directly and where urban people can spend their time out of work by performing different and joyful activities (Özgüç, 2011) meet their recreational needs in their daily life are parks (pocket parks, neighbourhood parks, district parks, city parks etc.), sports and play grounds; school and public institution yards, roads, squares and pedestrian zones; urban forests, graveyards and house gardens (Özkan ve ark., 1996) zoos and botanical gardens (Aydemir, 2004). Quantity and quality of these areas should be increased and they should offer larger recreational areas and possibilities.

City small gardens are important areas for urban people with different open green area recreation possibilities and their examples can be seen in the last years.

The aim of present study is to give information about the appearance and development (place and time) of small city garden (SCG) parks in addition, define the quality and efficiency of these areas and make larger scientific groups discuss the matter. Additionally, it was aimed to make a research platform and movement for Urban Allotment Gardens (UAGs) understanding in Europe related to sustainable urban development and contributing urban planning from social and ecological aspects.

## MATERIAL AND METHOD

Main material of the study is small city garden which will be evaluated in urban design works as alternative green area source, is a type of community gardens frequently seen in many countries from past to present. Method of the study is composed of review of the previous national and international studies related to the topics, data collection, observation, analysis and assessment stages.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Urban Allotment Garden Concept and Its Historical Development

SCGs were first called different names depending on the countries and periods and which were introduced

100 years ago for the first time in Germany (Gröning and Schmitt, 1975). At first in Germany, they were called *Armen garten* (gardens of the poor), *Schreber garten*, *Arbeiter garten* (worker gardens) and today *Kleingarten* (Richter, 1981). In UK, they are called *Guinea Garden*, *Allotment Garden* (gardens allotted to a person) and *Hobby Garden* while in the US *Street Garden* and *Community Garden* (Alaimo et al, 2008; Oğuz, 2000; Özkan, 1994; Özkan ve ark., 1996). However, the concepts of community gardens and allotment gardens need to be clarified. Community gardens can use even a very small part of a city for cultivating purpose in a collective understanding with the combination of more than one user while allotment gardens are delivered to users by dividing larger areas into plots. Examples in Turkey resemble much allotment gardens which are called urban allotment gardens, public gardens, urban gardens and hobby gardens. Urban allotment gardens and modern forms of urban gardens (such as community gardens) are confronted with challenges arising from the processes of societal transformation. The demographic change, a pluralisation of lifestyles and changing values lead to consideration of how urban gardens have capacities to adapt to new needs of users and new forms of use (Steffenhagen and Sondermann, 2017)

### Characteristics of Urban Allotment Gardens

UAGs are seen to be the green area use of worker and poor families (Szumilas, 2014) who challenge to survive coming from rural to industrialising cities in Europe. These gardens are land parts given by central or local governments to people to make agricultural production and meet their food needs. Allotment period covers very long periods. The areas bordered in different ways can also contain parking lots. A single – storey small building is allowable in the plots, annual or perennial grassy or woody plants can be produced, and some landscape design can be allowed in them. Allotment conditions can be cancelled when they are used out of aims (Özkan ve ark., 1996).

Allotment gardens are characterized by a concentration in one place of a few or up to several hundreds of land parcels that are assigned to individual families. In allotment gardens, the parcels are cultivated individually, contrary to other community garden types where the entire area is tended collectively by a group of people (Macnair, 2002). The individual size of a

parcel ranges between 200 and 400 m<sup>2</sup>, and often the plots include a shed for tools and shelter. The individual gardeners are organized in an allotment association which leases the land from the owner who may be a public, private or ecclesiastical entity, provided that it is only used for gardening (i.e. growing vegetables, fruits and flowers), but not for residential purposes. The gardeners have to pay a small membership fee to the association, and have to abide with the corresponding constitution and by-laws. On the other hand, the membership entitles them to certain democratic rights (Drescher, 2001; Drescher et al., 2006).

### **Functions of Urban Allotment Gardens in Sustainable Cities**

UAGs (SCGs, Hobby gardens etc.) constitute one of the ecology based sources of structure – plant balance in urban open green space system while at the same time they are important to meet the recreational needs of urban dwellers. Need for these areas enlivening nature in city has rapidly increased in recent years. An important reflection of this increase is seen in the interest of people in plant production as hobby and their sought for ways of meeting this need.

Users of hobby gardens escaping from density and complexity of cities through the occupations related to soil and plant can perform sowing, planting, pruning and hoeing works and also recreational activities (Erduran, 2008).

Through these gardens, surface area of urban active green areas increases and urban lung expands with the multi – facet plant cover they contain and urban climate is affected positively. In addition, urban view turns out to be flexible and aesthetic (Kılıç, 1995)

Masashi et al., (2017), First, allotments, along with other types of urban greenspace, provide people with an opportunity to interact directly with nature. Indeed, exposure to nature benefits psychological health through mechanistic pathways that are now well established, namely attention restoration theory (Kaplan, 1995) and stress reduction theory (Ulrich, 1991).

Wood et al., (2015) indicated by conducting t-test on 136 urban allotment garden users and 133 allotment garden nonusers that one session of allotment gardening can result in significant improvements in self-esteem and mood via reductions in tension, depression, anger and confusion. These findings are supported by previous

research demonstrating the health and well-being benefits of participating in green exercise activities. With an increasing number of people residing in urban areas, a decline in the number of homes with gardens, and the increased risk for mental ill health associated with urban living; these findings are particularly important and suggest that allotment gardening might play an important role in promoting mental well-being in people residing in urban areas.

Camps Calvet et al., (2016) assess ecosystem services provided by urban gardens in Barcelona, Spain, to urban resilience and the results showed that ecosystem services from garden are related to a number of policy challenges in the city, such as lacking awareness and stewardship of urban ecosystem and biodiversity, lacking opportunities for recreation and the need for social integration and environmental justice in cities. Urban allotment gardens as part of the urban green infrastructure network can play a significant role (Breuste, 2010; Matos and Batista, 2013) in tackling these challenges when acknowledged in urban policies. The natural conservation in cities which have benefits for humans have a combination of systemic approach and allotments to fit intensively into the urban green infrastructure (Carrus et al, 2015).

Urban gardens (Camps Calvet et al., 2016) and roadside vegetation (Saumel et al., 2016) are discussed as green network elements to provide ecosystem services and to counteract challenges from ongoing urbanization.

Urban allotment and community gardens provide important ecosystem services to city (Wolch et al, 2014) dwellers sustaining human well-being and providing habitats for plants and animals. They also promote the conservation of soil-water plant systems and improve resilience to weather extreme events. Thus, the concept of an environmentally-friendly garden integrates sustainability with multifunctionality, from ecological to socio-economic activities (Voigt and Leitao, 2016)

Community gardens paved the ways of evaluating abandoned urban and industrial areas, avoiding population losses and effective use of extended urban open spaces and were produced as a solution tool for problems caused by migration and unsuccessful urban reformation (Vitiello and Nairn, 2009). These gardens play important roles in the reduction of the extent of

urban environmental problems. Mainly European countries and other developed ones try to implement projects today to transfer the gardens as a part of urban culture from past to present and future.

Urban green areas can give organic characteristics to cities by mitigating solid structure acquired by formal buildings (Tankut ve ark., 1988; Şahin ve Barış 1988; Emür ve Onsekiz, 2007). These areas also can contribute with their ecological functions to air cleaning by removing dust and harmful gases released from motor – vehicles and industrial plants and producing oxygen causing air pollution (Ersoy, 2015).

AG make significant contributions to urban greening and life. These areas offer the opportunities for people living in apartments away from natural environment to be together with nature and recreate

(DeSilvey, 2003; Dus, 2014) themselves. These gardens can contribute positively human health by allow people to relax psychologically as well as physically through the activities they perform in the gardens. UAGs are also taken into consideration in urban agriculture practices.

For especially the elderly, these gardens have several social, cultural and economic functions. In addition to being an occupation for the elderly in pensioner periods, these gardens enable them to consume cheaper vegetables (Tei et al., 2009).

**Examples of UAGs from The World and Turkey**

Community garden, modern form of UAGs, has been used since 19<sup>th</sup> century in several European countries, especially Germany, and in 1970s, in USA, New York City, some of which are given in Figure 1.



**Figure 1.** Examples of UAGs

In Turkey, UAG samples are seen to be hobby gardens, the first examples of which were seen in Bursa in 1986 and then in Izmir in 1999 followed by 15 such gardens in 10 new cities (Balkan, 2004). Bursa Küçük Gardens were constituted in an area of totally 26 500 m<sup>2</sup>. The number of gardens, 24 at the beginning, increased to 86 by adding new ones. Izmir Urban Gardens were constituted in an area of totally 13 950 m<sup>2</sup>. The number

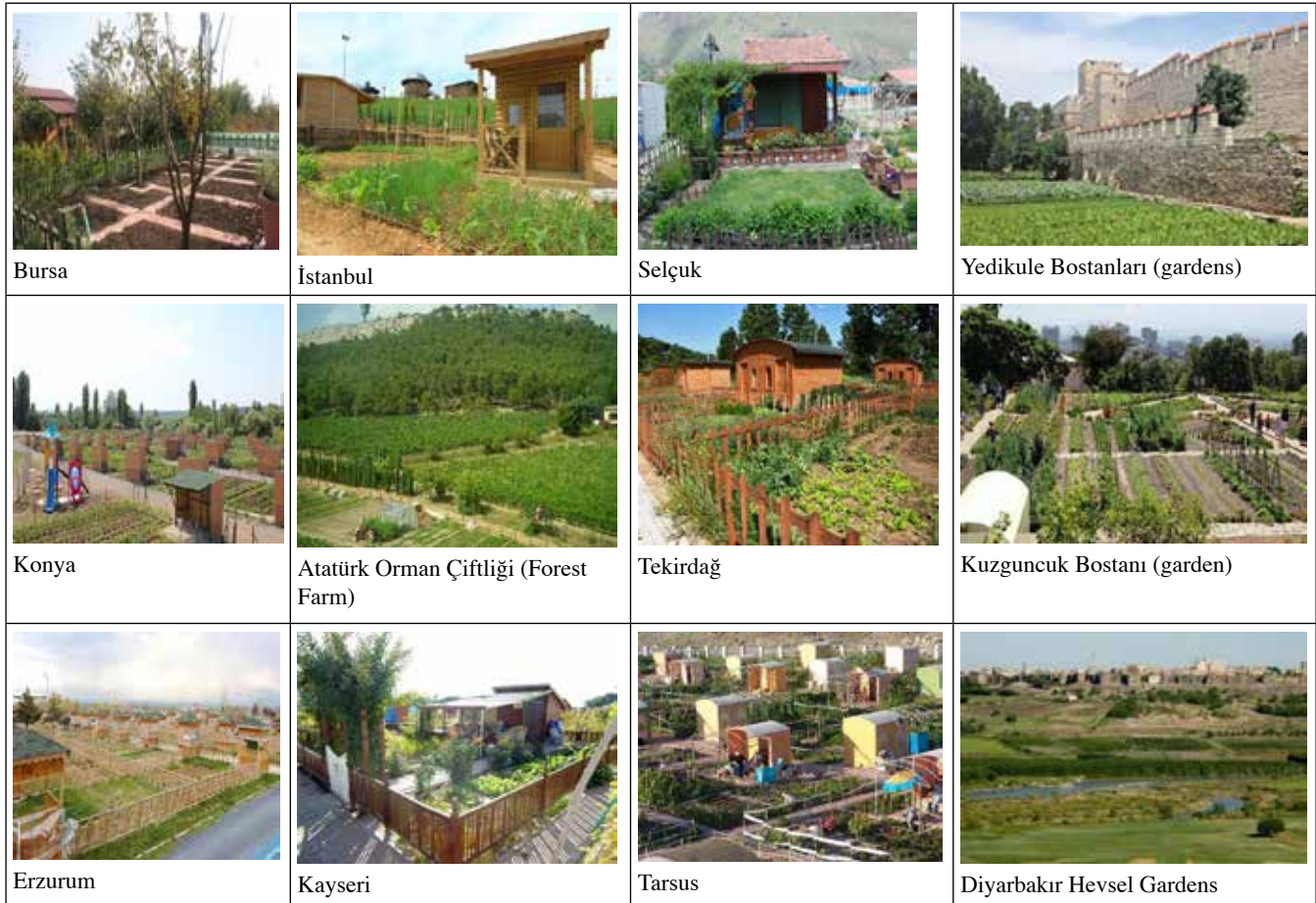
of plots in the area is 44 and their sizes are between 140 and 160 m<sup>2</sup>. Plots do not contain garden houses. These plots are rent to only pensioners for a year (Kılıç, 1995). In Ankara, in 2000, Atatürk Forest Farm hobby gardens were constituted. Surface area of the gardens is 60 000 m<sup>2</sup> and contain 520 plots with a size of 200 m<sup>2</sup>. They are rent for four years (Erduran, 2006). Atatürk University Hobby Garden was constructed by the rectorate of the

university in 2011, in the west part of Ata Botanical Garden containing 96 plots with the size of 88 m<sup>2</sup>. In addition, there are some other similar examples in the cities of Istanbul, Ankara, Gaziantep, Kayseri, Manisa, Eskişehir, Tekirdağ and others (Figure 2).

In addition, in Turkey, there are some other uses with the function of UAG in the scope of urban agriculture. The first example of which is Yedikule

Gardens from Ottoman and Byzantine periods, 1500 – year urban agriculture land (Anonim 2013; Koca 2014) (Figure 2).

The area, just adjacent to the conservation line of Istanbul City Walls in UNESCO World Heritage List was rescued from demolition through a court decision on 06<sup>th</sup> July 2013 by 2<sup>nd</sup> Administrative Court (Anonymous, 2016a).



**Figure 2.** Examples of UAGs in Turkey

Boğazköy Kuzguncuk Bostanı (garden) has a 700-year-old history in Istanbul and been evaluated for year as urban garden site (Figure 2). This site has been under the pressure of housing since 1990s and desired to be opened to housing in every 10 – year period. The site first entered the agenda in 2011 through a private school project. Dwellers in Kuzguncuk rejected the project since the site is agriculture area, green space, meeting and sharing point, playground for kids, recreational and social area for the elders. Ministry of Environment and Urbanism Board for the Conservation of Nature declared that project was abandoned since it

is not suitable with the characteristics and architecture of built structure in Kuzguncuk (Koca, 2014).

Another important example having been used for ages in Turkey as UAG is Diyarbakır Fortress and Hevsel Gardens, declared to be included in 2015 in UNESCO World Heritage List (Figure 2). These gardens, which were once the topics of legends and folk songs lie extensively between Diyarbakır walls and the river Tigris. It is likely to be the oldest grain store of Mesopotamia, home of agriculture. Hevsel gardens exhibit unique value as an example of civil gardens always open to public use along a geography

where garden culture is very important. Since the area has been functioning as garden for more than an eight – year period in a region, bearing the traces of more than 30 civilisations, it has a unique historical and cultural place away from its agricultural value (Anonim, 2016 b).

## CONCLUSION

As the result of the study, practice of UAGs is suggested in also Turkey, which existed in any countries ages ago for the purposes of meeting food at the beginning and then recreational needs of poor people especially as vegetables, increase green space rate, harbour organic agriculture practices and the examples of which are seen today.

It is thought that with the rapid increase in the amount of distorted and irregular housing areas in cities due to urban population increase, amount of green space

systems decreases. In this respect, urban allotment garden practices can be evaluated as alternative green land use. UAGs can also create positive physical and physiological effects on humans in every age group by contributing to sociocultural development of individuals as well as creating feelings such as curiosity, creativeness, excitement, discovery of nature.

UAG can increase the value of urban land uses by preventing land misuse. Such areas also positively affect urban ecologic systems with their effects like increasing urban biodiversity, sustaining hydrological cycle, constituting microclimatic environment, moderating climatic elements, mitigating urban heat island effect. They can also contribute to urban green network and green infrastructure.

UAGs not only affect urban landscape with their recreational potentials but also offer opportunities for urban agriculture in metropolitan regions.

## REFERENCES

- Aksoy Y, Akpınar A, 2011. Yeşil Alan Kullanımı ve Yeşil Alan gereksinimi Üzerine Bir Araştırma. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Sayı:20, Cilt:10.
- Alaimo K, Packnett E, Miles RA, Kruger DJ, 2008. Fruit and vegetable intake among urban community gardeners. *J Nutr Educ Behav* 40: 94–101
- Anonim 2013. Arkeologlar Derneği İstanbul Şubesi Bülteni, Eylül-Kasım 2013, Sayı:01.
- Anonim 2016a. Tarihi Yedikule Bostanları. <http://yedikulebostanlari.tumblr.com/> (Erişim tarihi: 9 Mayıs, 2016)
- Anonim 2016 b. T.C. Kültür Ve Turizm Bakanlığı Kültür Varlıkları Ve Müzeler Genel Müdürlüğü, Diyarbakır Kalesi ve Hevsel Bahçeleri. <http://www.kulturvarliklari.gov.tr/TR,44403/diyarbakir-kalesive-hevsel-bahceleri-diyarbakir.html> (Erişim tarih: 9 Mayıs, 2016)
- Anonymous 1987. World Commission on Environment and Development, Our Common Future: The Brundtland Report. Oxford University Press, Oxford
- Antrop M, 2004. Landscape change and the urbanization process in Europe. *Landscape and Urban Planning* 67, 9-26
- Aydemir S, 2004. Kentsel Açık ve Yeşil Alanlar “Rekreasyon”, Kentsel Alanların Planlanması ve Tasarımı, Trabzon
- Balkan DS, 2004. Ülkemizdeki Kent Küçük Bahçe Parklarının Yeterlilikleri ve Olanakları Üzerine Bir Araştırma. Ege Üniv. Ziraat Fak. Peyzaj Mim. Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi. İzmir.
- Breuste J, 2010. Allotment gardens as part of urban green infrastructure: actual trends and perspectives in Central Europe. In: Müller N, Werner P, Kelcey JG (eds) *Urban biodiversity and design*. Wiley Blackwell Publishing, Oxford, pp. 463–476
- Camps-Calvet M, Langemayer J, Calvet-Mir L, Gomez-Baggethun E, 2016. Ecosystem services provided by urban gardens in Barcelona, Spain: insights for policy and planning. *Environmental Science and Policy*. 62,14-23.
- Carrus G, Scopelliti M, Laforteza R, Colangelo G, Ferrini F, Salbitano F, Agrimi M, Portoghesi L, Semenzato P, Sanesi G, 2015. Go greener, feel better? The positive effects of biodiversity on the well-being of individuals visiting urban and peri urban green areas. *Landscape Urban Planning* 134:221–228
- Chiesura A, 2004. The role of urban parks for the sustainable city. *Landscape and Urban Planning* 68, 129-138.
- DeSilvey C, 2003. Cultivated histories in a Scottish allotment garden. *Cultural Geographies*, 10:442-468
- Doygun H, Ok T, 2006. “Kahramanmaraş kenti açık-yeşil alanlarında ağaçlandırma çalışmalarının değerlendirilmesi ve öneriler”. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9 (2): 94-103.
- Drescher W, 2001. The German Allotment Gardens-A Model for Poverty Alleviation and Food Security in Southern African Cities? *Urban Agriculture Notes*: <http://www.cityfarmer.org/germanAllot.html> (Erişim tarih: 20 Mart, 2017)
- Drescher AW, Holmer RJ, Laquinta DL, 2006. Urban Homegardens and Allotment Gardens for Sustainable Livelihoods: Management Strategies and Institutional Environments. *Tropical Homegardens*, 3:317-338.
- Duś E, 2014. Recreational use and health functions of allotments gardens in the Katowice conurbation, Poland. *Environ Socio Econ Stud* 2(2):16–25
- Emür SH, Onsekiz D, 2007. Kentsel Yaşam Kalitesi Bileşenleri Arasında Açık ve Yeşil Alanların Önemi Kayseri-Kocasinan İlçesi Park Alanları Analizi, *Sosyal Bilimler Dergisi*, Sayı:22, Yıl:2007/1, 365-396.

- Erduran F, Sülüoğlu M, 2006. Hobi Bahçelerinin Kent Ekolojisinde ve Gelişiminde Önemi ve Kocaeli-İzmit Örneği. VI. Ulusal Ekoloji Sempozyumu. Diyarbakır.
- Erduran F, Kabaş S, Ayhan Ç, Kelkit A, 2008. Çanakkale Kentinde Hobi Bahçesi Amaçlı Kullanılan Alanların Peyzaj Mimarlığı Açısından Değerlendirilmesi. Çanakkale Kenti Çevre Sorunları Sempozyumu. Çanakkale.
- Ersoy M, 2015. Kentsel Planlamada Standartlar. Ninova Yayınları, 335s.
- Escobedo FJ, Kroeger T, Wagner JE, 2011. Urban forests and pollution mitigation: Analyzing ecosystem services and disservices. *Environmental Pollution*, 2011, 159 (8) 2078-2087
- Grahn P, Stigsdotter UA, 2003. Landscape Planning and Stress, *Urban Forestry and Urban Greening*, 2:1-18.
- Groenewegen P, van den Berg A, de Vries S, Verheij R, 2006. Vitamin G: Effects of green space on health, well-being, and social safety. *BMC Public Health*, 2006, 6 (1), 149.
- Grönig G, Und Schmitt V, 1975. Entwicklung von Zielvorstellungen zur Eingliederung Städtischer Kleingarten. *Das Garten*, 24, 1975/9
- Gül A, Nayır O, Eraslan G, 2007. "Kent kimliği üzerinde kent ormanlarının rolü ve etkisi", SDU. 15. Yıl Mühendislik Mimarlık Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 14-16 Kasım 2007, 304-311, Isparta
- Gül A, Küçük V, 2001. "Kentsel Açık-Yeşil Alanlar ve Isparta Kenti Örneğinde İncelenmesi", SDÜ Orman Fak. Dergisi, Seri A 2, 27-48.
- Kabisch N, Strohbach M, Haase D, Kronenberg J, 2016. Urban green space availability in European cities. *Ecological indicators*, 2016, 70:568-596.
- Kaplan S, 1995. The restorative benefits of nature: Toward an integrative framework. *J. Environ. Psychol.* 15,169-182.
- Kılıç H, 1995. İzmir Kenti Örneğinde Kent Küçük Bahçeleri Planlama Olanakları Üzerine Araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Peyzaj Mimarlığı Ana Bilim Dalı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 102s (Yayınlanmamış).
- Koca A, 2014. İstanbul'un Yaşayan İki Bostanı Neden Yok Edilmek İsteniyor? *Yapı* 386, 58-63.
- Macnair E, 2002. *The Garden City Handbook: How to Create and Protect Community Gardens in Greater Victoria*. Polis Project on Ecological Governance. University of Victoria, Victoria BC, Canada
- Manavoğlu E, Ortaçesme V, 2007. Konyaaltı Kentsel Alanında Bir Yeşil Alan Sistem Önerisi Geliştirilmesi. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(2), 261-271.
- Matos RS, Batista DS, 2013. Urban agriculture: the allotment garden as structures of urban sustainability. *Advances in Landscape Architecture*. doi:10.5772/55892 Accessed 18 October 2017
- Oğuz D, 2000. Hobi bahçeleri ve Avrupa ülkelerinden örnekler. *Türk-Koop Ekin Dergisi*, 14
- Özkan B, 1994. Kentsel Rekreasyon Alan Planlaması Ders Notları (Basılmamış) E. Ü. Z. F. Peyzaj Mimarlığı Bölümü, İzmir.
- Özgüç N, 2011. *Turizm Coğrafyası*, İstanbul: Çantay Kitabevi.
- Richter G, 1981. *Handbuch Stadtgrün*, München, Wien, Zürich.
- Sandal EK, Karademir N, 2013. Kahramanmaraş'ta Yeşil Alanların Yeterliliği İle Halkın Beklentilerinin Ve Bilinç Düzeyinin Belirlenmesi. *Doğu Coğrafya Dergisi* – 29, 155-176.
- Saumel I, Weber F, Kowarik I, 2016. Toward liveable and healthy urban streets; roadside vegetation provides ecosystem services where people live and move. *Environmental Science and Policy*. 62, 24-33.
- Soga M, Cox DTC, Yamaura Y, Gaston KJ, Kurisu K, Hanaki K, 2017. Health Benefits of Urban Allotment Gardening: Improved Physical and Psychological Well-Being and Social Integration. *Int J Environ Res Public Health*. 2017 Jan; 14(1): 71.
- Steffenhagen P, Sondermann M, 2017. Adaptive Capacities Of Urban (Allotment) Gardens. Case Study Germany. <http://www.urbanallotments.eu/case-studies/germany.html> (Erişim tarihi: 18 Ekim, 2016)
- Szumilas H, 2014. Allotment gardens in former Eastern Bloc countries – a comparative study of spatial policy in Tallinn and Warsaw. *Horticulture and Landscape Architecture* No 35, 2014: 39-51
- Şahin Ş, Barış M, 1998. Kentsel Doku İçerisinde Açık Yeşil Alan Standartlarını Belirleyen Etmenler, *Peyzaj Mimarlığı Dergisi*, s.10, İstanbul.
- Tankut G, Göksu Ç, Ersoy M, 1988. Kentsel Planlama Standartları Araştırması. (Özet Rapor), Bayındırlık ve İskan Bakanlığı için hazırlanan Araştırma Raporu Özeti, Ankara.
- Tei F, Benincase P, Farneselli M, Caprai M, 2009. Allotment Gardens For Senior Citizens In Italy: Current Status And Technical Proposals, II International Conference on Landscape and Urban Horticulture.
- Thompson CW, 2002. Urban open-space in the 21st century. *Landscape and Urban Planning* 60, 59-72.
- Ulrich RS, Simons RF, Losito BD, Fiorito E, Miles MA, Zelson M, 1991. Stress recovery during exposure to natural and urban environments. *J. Environ. Psychol.* 11, 201-230.
- Vitiello D, Nairn M, 2009. "Community Gardening in Philadelphia: 2008 Harvest Report." Penn Planning and Urban Studies, University of Pennsylvania, <http://sites.google.com/site/urbanagriculturephiladelphia/home>. (Erişim tarih: 20 Mart, 2017)
- Voigt A, Leitão TE, 2016. Lessons Learned Indicators and good practice for an environmentally-friendly urban garden. *Urban Allotment Gardens in Europe*. Chapter 7, Page 165.
- Welch JR, Byrne J, Newell JP, 2014. Urban green space, public health, and environmental justice: The challenge of making cities 'just green enough. *Landscape and urban planning*, 2014, 125; 234-244.
- Wood CJ, Pretty J, Griffin M, 2015. A case-control study of the health and well-being benefits of allotment gardening. *Journal of Public Health*, Vol. 38, No:3, pe 336-e344.
- Yenice MS, 2012. Kentsel yeşil alanlar için mekânsal yeterlilik ve erişebilirlik analizi; Burdur örneği, *Türkiye. SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 2012, 13:41-47.

## Mersin İlinde Çiftçilerin Tarımsal Kredi Kullanım Kararlarını Etkileyen Faktörler

Seyit HAYRAN<sup>1</sup>, Aykut GÜL<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu araştırmanın amacı Mersin İli'nde çiftçilerin tarımsal kredi kullanım kararlarına etki eden faktörleri belirlemektir. Araştırma verileri çok aşamalı rastgele örnekleme tekniği ile belirlenen 239 çiftçiden toplanmıştır. Araştırma verileri tanımlayıcı istatistikler ve ikili lojistik regresyon analizi ile değerlendirilmiştir. Bu çalışmada çiftçilerin bazı sosyoekonomik özelliklerinin ve bilgi arama davranışlarının kredi kullanma kararlarını etkilediği belirlenmiştir. Aile genişliği, işlenen arazi miktarı, kooperatif ortaklığı ve yazılı materyal okuma değişkenleri çiftçilerin tarımsal kredi kullanımlarını pozitif; çiftçinin yaşı, serbest tarım danışmanlığı hizmeti alıp almama ve son bir yılda katıldığı tarımsal eğitim programı sayısı değişkenleri ise negatif yönde etkilemektedir.

**Anahtar Kelimeler:** İkili lojistik regresyon, kredi, Mersin, tarım.

## Factors Affecting Farmers' Decisions on Agricultural Credit Usage in Mersin Province

**ABSTRACT:** The purpose of this study was to determine the factors affecting farmers' decisions on the use of agricultural credit in Mersin Province. The research data were collected from 239 farmers selected by multistage random sampling technique. The research data were evaluated by descriptive statistics and binary logistic regression analysis. In this study, it was determined that farmers' some socioeconomic characteristics and information seeking behaviors affected their decisions on credit usage. Family size, farmland size, cooperative partnership, and printed material reading variables affected farmers' use of agricultural credits positively; age of farmers, whether or not they receive free agricultural counseling service, and the number of agricultural training programs attended in the last year affected it negatively.

**Keywords:** Binary Logistics Regression, credit, Mersin, agriculture.

<sup>1</sup> Seyit HAYRAN (0000-0002-0223-8034), Aykut GÜL (0000-0002-8708-8433), Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi, Adana, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author Seyit HAYRAN, shayran@cu.edu.tr

## GİRİŞ

Sahip olduğu tarımsal arazinin hem miktar hem de toplam yüzölçümüne oranı bakımından Türkiye, dünyanın en geniş ülkelerinden birisidir. Ülke topraklarının yaklaşık %35.50'si işlenebilir arazilerden oluşurken, yaklaşık %15.00'i de orman arazilerinden oluşmaktadır. Türkiye sahip olduğu toplam 23.630.000 ha tarla ve bahçe arazisi ile bu alanda dünyanın en geniş 14. ülkesidir (İzmir Ticaret Borsası, 2014). Yaklaşık 24 milyon hektar tarım arazisine sahip olan Türkiye, 2016 yılı itibariyle toplam gayrisafi yurt içi hasılasının yaklaşık %8.00'ünü tarımdan elde etmiş ve toplam ihracatının da yaklaşık %11.50'sini tarımdan gerçekleştirmiştir. Türkiye'de istihdamın yaklaşık %20 .00'si de tarım sektörü tarafından oluşturulmaktadır (Engürülü, 2017). Tarımsal potansiyeli oldukça yüksek olan Türkiye, başta küçük ve paçalı işletmeler, eğitim seviyesi düşük çiftçi yapısı ve modern tarımsal girdi, alet ve ekipmanlara ulaşmada yetersiz kalan finansman gibi karşı karşıya kaldığı çeşitli sorunlar nedeniyle bu potansiyelini tam olarak kullanamamaktadır (Doğan ve ark., 2015).

Türkiye tarımının en önemli sorunlarından birisi çiftçilerin gerekli zamanda ve ihtiyaç duydukları miktarda krediye erişim imkanlarının zayıf olmasıdır (Özçelik ve ark., 2005). Tarımda kredi kullanımı üretim miktarının, verimliliğin, girdi kullanım etkinliğinin ve nihayetinde tarımsal gelirin artırılması için oldukça önemlidir (Bozoglu and Ceyhan, 2007; Terin ve ark., 2014). Her ne kadar iyi motive edilmiş ve eğitilmiş olursa olsun, yeterli finans kaynağından yoksun olan bir çiftçinin modern tarım yapma imkânı yoktur. Çünkü modern tarım verimli tohum/tohumluk, gübre, tarımsal ilaç, kesif hayvan yemi, belli konularda uzman işgücü gibi girdilerin kullanımını gerektirmektedir. Bunların uygun zaman ve yeterli miktarda temin edilebilmesi ise sürekli bir nakit çıkışına yol açmaktadır. Ancak tarımın yapısı nedeniyle, çiftçiler sürekli bir nakit çıkışı ile karşı karşıya olmalarına rağmen, hasat dönemine bağlı olarak yılda bir ya da birkaç kez gelir elde edebilmektedirler (Özçelik ve ark., 2005). Bu durum çiftçilerin tarımsal destekler, sübvansiyonlar ve kredi gibi çeşitli yollarla finanse edilmelerini zorunlu kılmaktadır. Çiftçilerin gerekli zaman ve yeterli miktarda krediye erişebilmeleri tarımsal aktivitelerini geliştirebilmelerine ve modern teknolojileri uygulayabilmelerine yardımcı olabilir (Bülbül, 2006).

Bu denli önemli olmasına rağmen Türkiye'de tarımsal kredilerin öncelikli olarak, tarımsal üretimin geliştirilmesi, uygun toprak hazırlığı, diğer işlemler için modern girdi ve makine/ekipman temini için ihtiyaç duyan ve bu konularda hassas çiftçilere yönlendirilmesi için uygulamalar oldukça yetersizdir. Bu nedenle çiftçilerin tarımsal kredi kullanımlarını etkileyen faktörlerin belirlenmesi hem kredi politikaları ile ilgili uygulayıcılar hem de kredi tedarikçileri için önemlidir. Ancak Türkiye'de çiftçilerin tarımsal kredi kullanımlarını etkileyen faktörlerin incelendiği literatür oldukça yetersizdir (Kizilaslan and Adiguzel, 2007; Aksoy ve ark., 2010; Gunes et al., 2016; Gunes and Movassaghi, 2017). Bu çalışmayla Mersin İlinde çiftçilerin sosyoekonomik özellikleri ve bilgi arama davranışlarını da tanımlayarak, kredi kullanım kararlarına etki eden faktörleri belirlemek amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Araştırmada kullanılan birincil veriler Mersin İli'nin Akdeniz, Anamur, Gülnar, Mezitli, Mut, Silifke, Tarsus, Toroslar ve Yenişehir ilçelerinden çok aşamalı rastgele örnekleme tekniği ile belirlenen 239 üreticiden anket yöntemi ile 2017 Yılı'nın Haziran ayında toplanmıştır. Araştırma toplam 40 köyde yürütülmüştür. Toplam köy sayısı ilçelere oransal olarak (Her ilçedeki köy sayısının toplam köy sayısına oranı baz alınarak) dağıtılmış ve her köyde 6'şar anket yapılarak toplam 240 üreticiye ulaşılmıştır. Ancak bir ankette elde edilen cevapların eksikliği nedeniyle değerlendirmeler toplam 239 üretici üzerinden yapılmıştır. Ayrıca araştırmada daha önce konu ile ilgili yapılmış bilimsel eserlerden de yararlanılmıştır.

### Yöntem

Bağımlı değişkenin yalnızca iki değer (1 – 0 gibi) aldığı durumlarda kullanılacak olan modeller sınırlıdır. Bu araştırmada istatistik yöntem olarak ikili lojistik regresyon analizi kullanılmıştır. Lojistik regresyon analizinin temel amacı en az değişkeni kullanarak, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemektir. Analizde bağımlı değişken kesikli bir değer almakta ve bu analiz ile bağımlı değişkenin alabileceği değerlerden birinin gerçekleşme olasılığı tahmin edilmektedir. Ayrıca lojistik regresyon analizi



çok değişkenli normal dağılım şartı da aramamaktadır (Hair et al., 1994; Kalaycı, 2008; Alpar, 2011).

Üreticilerin tarımsal kredi kullanım kararlarına etki eden faktörleri belirlemek için kurulan modele dâhil edilen değişkenler, bunların tanımları, ölçüm düzeyleri ve tanımlayıcı istatistikleri çizelge 1’de gösterilmiştir. Araştırmada üreticilerin 2016-2017 üretim döneminde kredi kullanım durumları bağımlı

değişken olarak alınmıştır. Bağımsız değişkenler olarak ise üreticinin yaşı, eğitimi, hane genişliği, işlenen arazi miktarı, kooperatif ortaklığı, tarım sigortası yaptırma durumu, serbest tarımsal danışmanlık hizmeti alıp almaması, son bir yılda katıldığı tarımsal eğitim sayısı, son bir ayda tarımsal kitap, broşür gibi yazılı materyal okuyup okumaması alınmıştır.

**Çizelge 1.** Lojistik regresyon analizinde kullanılan değişkenler

Değişken	Değişken Tanımı ve Ölçüm Düzeyi	En Düşük	En Yüksek	Ortalama	Std. Sapma
Kredi	Tarımsal kredi kullanımı (1 evet; 0 hayır)	0	1	0.31	0.47
Yaş	Çiftçinin yaşı (yıl)	18	81	47.77	13.35
Eğitim	Çiftçinin eğitim süresi (yıl)	0	17	7.85	3.39
Birey	Hane genişliği (kişi)	1	10	4.25	1.49
Arazi	İşlenen toplam arazi miktarı (da)	0.5	620	35.92	61.69
Kooperatif	Kooperatif ortaklığı (1 evet; 0 hayır)	0	1	0.27	0.45
Sigorta	Tarım sigortası yaptırma (1 evet; 0 hayır)	0	1	0.23	0.42
Danışman	Serbest tarımsal danışmanlık hizmeti alma (1 evet; 0 hayır)	0	1	0.10	0.30
Tarımsal Eğitim	Son bir yılda katıldığı tarımsal eğitim sayısı (adet)	0	5	0.32	0.82
Yazılı Materyal	Son bir ayda tarımsal kitap, broşür gibi yazılı materyal okuma durumu (1 evet; 0 hayır)	0	1	0.46	0.50

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Üreticilerin Sosyoekonomik Özellikleri ve Bilgi Arama Davranışları

Anket yapılan çiftçilerin tamamı erkektir. Araştırma anketlerinin işletme yöneticisi ile yapılmış olması ve işletme yönetici konumunda bulunan az sayıda kadın çiftçinin de ankete katılmak istememesi nedeniyle sadece erkek üreticilerle anket yapılmış ve bunun neticesinde cinsiyet değişkeni araştırmanın bir sonraki bölümünde lojistik regresyon modeline dahil edilememiştir. Çiftçilerin yaş ortalamaları 47.77 yıl olup, 18 yıl ile 81 yıl arasında değişmektedir. Çiftçilerin eğitim seviyeleri orta düzeydedir. Çiftçilerin ortalama eğitim süreleri 7.85 yıl olup, 0 yıl ile 17 yıl arasında değişiklik göstermektedir. Araştırmada çiftçi ailesi genişliği de incelenmiştir. Araştırma bölgesinde

ortalama çiftçi ailesi genişliği 4.25 kişi olup, 1 kişi ile 10 kişi arasındadır. Anket yapılan işletmelerin arazi varlıkları 0.5 da ile 620 da arasında değişmekte olup, ortalama 35.92 da’dır. Çiftçilerin %27.20’si (n = 65) herhangi bir kooperatife ortaktır. Geri kalan %72.80’inin ise herhangi bir kooperatif ortaklığı yoktur. Çiftçilerin %31.40’ı (n = 75) son üretim döneminde kredi kullanmış, %68.60’ı ise (n = 164) kullanmamıştır. Çiftçilerin tarım sigortası yaptırma durumları incelendiğinde, üreticilerin %23.00’ünün (n = 55) tarım sigortası yaptırdığı, %77.00’sinin (n = 184) ise yaptırmadığı görülmektedir.

Üreticilerin %10.00’u (n = 24) serbest tarımsal danışmanlık hizmeti almakta, %90.00’i ise (n = 215) almamaktadırlar. Üreticilerin son bir yılda katıldıkları tarımsal eğitim sayısı da incelenmiştir. Üreticilerin

%82.80'i (n = 198) son bir yılda hiçbir tarımsal eğitime katılmamışken, %17.20'si ise (n = 41) 1 adet ile 5 adet arasında değişen sayıda eğitime katılmışlardır. Çiftçilerin %46.00'sı (n = 110) son bir ayda en az bir adet tarımsal kitap, broşür gibi yazılı materyal okumuş, %54.00'si ise (n = 129) okumamıştır.

### Çiftçilerin Kredi Kullanımlarına Etki Eden Faktörler

Araştırma verilerine yönelik yapılan analiz sonucu elde edilen sonuçların yorumlanmasına geçilmeden önce, sonuçların yorumlanmasına etki edebileceğinden lojistik regresyon ile çoklu regresyon arasındaki bazı farklılıklara değinmek faydalı olacaktır. Çoklu regresyonda model kestiriminde en küçük kareler yöntemi (ordinary least square) kullanırken, lojistik regresyonda en çok olabilirlik (maximum likelihood) yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca model uyumu için kullanılan göstergelerde de farklılık bulunmaktadır.

Lojistik regresyonda  $R^2$  değeri bulunmazken, bu değere karşılık gelebilecek göstergeler bulunmaktadır. Bunun yerine bir model uyumu katsayısı olan LogLikelihood - olabilirlik değeri, çoklu regresyondaki  $R^2$  değeri gibi düşünülebilmektedir. Ayrıca modele yönelik Cox&Snell  $R^2$  ve Nagelkerke  $R^2$  değerleri,

model tarafından bağımlı değişkende açıklanan varyansın iki farklı yoldan kestirilmesini temsil etmesi açısından önemli olup, değer karşılığı olmamakla birlikte yorumlama açısından çoklu regresyondaki  $R^2$  ile benzer şekilde yorumlanabilir (Hair et al., 1994; Alpar, 2011).

Çözümlenen modele ilişkin sonuçlara göre ki-kare değeri 111.580 olarak saptanmıştır ve elde edilen lojistik regresyon modeli istatistiki olarak anlamlıdır ( $p < 0.000$ ). Modelin Loglikelihood değeri 185.790, Cox&Snell  $R^2$  değeri 0.373 ve Nagelkerke  $R^2$  değeri ise 0.523 olarak hesaplanmıştır.

Çiftçilerin tarımsal kredi kullanım kararlarına etki eden faktörlerin analiz edilmesi için kurulan ikili lojistik regresyon modelinin çözümlenmesi sonucu sabit terim başta olmak üzere, çiftçinin yaşı, hane genişliği, işlenen arazi miktarı, kooperatif ortaklığı, serbest tarım danışmanlığı alıp almama, son bir ayda tarımsal kitap, broşür gibi yazılı materyal okuma, son bir yılda katıldığı tarımsal eğitim programı sayısı ve sigorta yaptırmaya değişkenleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Çiftçilerin eğitim seviyeleri ise tarımsal kredi kullanımlarıyla doğru orantılı ancak istatistiksel olarak anlamsızdır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Lojistik regresyon analizi sonuçları

Değişken	B	S.E.	Wald	df	Sig.	Exp(B)
Yaş	-0.035	0.016	4.520	1	0.033	0.966
Birey	0.364	0.136	7.195	1	0.007	1.440
Arazi	0.024	0.006	16.184	1	0.000	1.025
Kooperatif	1.108	0.416	7.100	1	0.008	3.027
Danışman	-1.331	0.684	3.784	1	0.052	0.264
Yazılı Materyal	0.860	0.418	4.234	1	0.040	2.363
Tarımsal Eğitim	-0.435	0.241	3.274	1	0.070	0.647
Eğitim	0.100	0.061	2.651	1	0.104	1.105
Sigorta	2.754	0.475	33.674	1	0.000	15.711
Sabit	-3.594	1.228	8.566	1	0.003	0.027

Çiftçilerin yaşı ile kredi kullanımları arasında istatistiksel olarak anlamlı ve negatif bir ilişki mevcuttur. Yaş değişkenine ait katsayı -0.035 olarak hesaplanmıştır. Buna göre çiftçilerin yaşı arttıkça kredi kullanma olasılıkları azalmaktadır. Diğer bir deyişle genç çiftçilerin kredi kullanma olasılıkları daha yüksektir. Bunun başlıca sebebi araştırma bölgesinde yaşlı çiftçilerin belli bir sermaye birikimine sahip olmalarından dolayı, tarım işletmesi için gerekli masrafları öz sermayeleri ile karşılayabiliyor olmalarıdır. Buna karşılık tarımsal üretime henüz yeni başlamış olan genç çiftçiler bir yandan tarım işletmesinin masraflarını karşılamak, bir yandan da henüz yeni bir aile kurmalarından dolayı aile giderlerini karşılamak durumundadırlar. Ayrıca genç çiftçiler daha yenilikçi olma eğilimindedirler (Sezgin ve ark., 2010). Yeni teknolojilerin takip edilerek, bunların uygulamaya geçirilmesi de belli bir yatırım gerektirmektedir. Henüz yeterli sermaye birikimine sahip olmayan bu genç çiftçiler, tarım işletmeleri için gerekli yatırımları yapmak ve işletme masraflarını karşılamak amacıyla tarımsal krediye başvurumaktadırlar. Bu sonuç Agbo et al. (2015) tarafından desteklenmektedir. Ancak daha önce yapılan bazı çalışmalarda farklı sonuçlar da bildirilmiştir. Aksoy ve ark. (2010) araştırmalarında çiftçilerin kredi kullanımları ile yaşları arasında anlamlı bir ilişki bulunmadığını, Filli et al. (2015) ise balık üreticilerinin yaşları ile kredi kullanımları arasında pozitif bir ilişki bulunduğunu bildirmişlerdir.

Araştırma sonuçlarına göre çiftçi ailesi genişliği ile tarımsal kredi kullanımı arasında pozitif ve istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki vardır. İşlenen araziden yararlanan çiftçi ailesinin genişliği arttıkça, çiftçilerin aile ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla daha fazla üretim yapması için tarımsal kredi kullanımı da artmaktadır. Diğer bir deyişle birey sayısı az olan küçük aileler, finansal ihtiyaçlarını kendi tarımsal gelirleri ve sermaye birikimleriyle karşılayabilmektedirler. Çiftçi ailesi genişliği ile kredi kullanımı arasındaki pozitif ilişkinin bir diğer sebebi de, çiftçi ailesi genişledikçe tarımsal aktiviteler de genişlemekte ve çeşitlenmektedir. Birey sayısı artan aile hayvansal üretim, meyve ve sebze üretimi ile diğer tarımsal faaliyetlere de daha fazla yönelebilmektedir. Bu durum ise birey sayısı artan ailenin sermaye ihtiyacını ve dolayısıyla kredi kullanımını artırmaktadır. Bu araştırma bulgusu daha önce çiftçi ailesinin genişliği ile tarımsal kredi kullanımı arasındaki ilişkinin incelenmesi amacıyla yapılan bazı

araştırma sonuçları ile örtüşmektedir (Aksoy ve ark., 2010; Agbo et al., 2015; Saqip et al., 2017). Ancak Hananu et al (2015) çiftçi ailesi genişliği ile tarımsal kredi kullanımı arasında negatif bir ilişki bildirmiştir.

Bir diğer önemli araştırma bulgusu işlenen arazi miktarı ile kredi kullanımının pozitif ve istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki içerisinde olduğudur. Arazi Türk toplumunda bir sosyal statü unsuru olarak görülmektedir (Demirci ve ark., 2007). İşlenen arazi miktarına bağlı olarak çiftçinin üretim masrafları da artmaktadır. Ayrıca işlediği arazi miktarı artan çiftçi, yeni ve ileri teknolojileri de uygulamaya geçirmek imkanına sahip olmaktadır. Daha ileri teknolojileri ve tarımsal yöntemleri uygulama şansı olan çiftçilerin, masraflarında da artış eğilimi görülmekte ve bu durum çiftçinin finansal ihtiyaçlarını da artırmaktadır. Bunun sonucu olarak da arazi miktarı artan çiftçilerin kredi kullanma olasılıkları da artmaktadır. Literatürde bu bulguyu destekleyen çalışmalar mevcuttur (Baffoe and Matsuda, 2015; Gunes et al., 2016; Saqip et al., 2017). Ancak literatürde bu çalışmada bulunan sonuçla çelişen bildirimler de vardır (Dzadze et al., 2012).

Çiftçilerin tarımsal kredi kullanımını belirleyen bir diğer faktör de çiftçilerin kooperatif ortaklığıdır. Araştırma bulgularına göre herhangi bir kooperatife ortak olan çiftçilerin kredi kullanma olasılıkları, diğer çiftçilere göre daha yüksektir. Bu durumun birinci sebebi üreticilerin kooperatif ortaklığı ile sağladıkları teknik bilgi ve becerileri uygulamaya geçirme istekleri sonucu sermaye ihtiyaçlarının artması olarak görülmektedir. Ayrıca bazı çiftçilerin ortak oldukları kooperatif, hali hazırda kredi ihtiyaçlarını da karşıladıkları tarım kredi kooperatifleridir. Bu araştırma bulgusu Hananu et al. (2015) tarafından desteklenmektedir.

Serbest tarımsal danışmanlık hizmeti Türkiye için henüz yeni bir uygulamadır ve halen çiftçiler tarafından yeterince tanınmamaktadır. Bundan dolayı zaten yeterli sermaye birikimine sahip olmayan çiftçiler serbest tarımsal danışmanlık hizmetine sıcak yaklaşmamaktadırlar. Araştırma bölgesinde serbest tarımsal danışmanlık hizmeti alan çiftçilerin sermaye birikimi olarak kendine yeter bir düzeyde bulunması nedeniyle, bu çiftçiler kredi ihtiyacı duymamaktadırlar. Buna bağlı olarak da yapılan analiz sonucunda çiftçilerin serbest tarımsal danışmanlık hizmeti almaları ile tarımsal kredi kullanımları arasında negatif ve istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir. Bu

bulguya göre Mersin’de serbest tarımsal danışmanlık hizmeti alan çiftçilerin, diğer çiftçilere göre tarımsal kredi kullanma ihtimalleri daha düşüktür.

Çiftçilerin son bir ay içerisinde tarımsal kitap, broşür gibi yazılı materyal okumaları ile tarımsal kredi kullanımları arasında pozitif ve istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki vardır. Yani son bir ay içerisinde tarımsal konularda yazılı materyal okuyan çiftçilerin, diğer çiftçilere göre kredi kullanma olasılıkları daha yüksektir. Araştırmada çiftçilerin son bir yılda katıldıkları tarımsal eğitim programı sayısı ile kredi kullanımları arasında ters yönlü ve istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir. Buna göre araştırma bölgesinde çiftçilerin son bir yılda katıldıkları tarımsal eğitim programı sayısı arttıkça tarımsal kredi kullanma olasılıkları azalmaktadır.

Araştırma sonuçlarına göre çiftçilerin eğitim seviyeleri ile tarımsal kredi kullanımları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilememiştir ( $p = 0.104$ ). Ancak eğitim seviyesi ile tarımsal kredi kullanımı arasındaki ilişkiye dair katsayı pozitif bulunmuştur. Bu durum çiftçilerin eğitim seviyeleri arttıkça kredi kullanma olasılıklarının da artma eğiliminde olacağı şeklinde yorumlanabilir. Konu ile ilgili daha önce gerçekleştirilen bazı araştırmalarda çiftçilerin eğitim seviyesi ile tarımsal kredi kullanımları arasında pozitif bir ilişki bildirilmiştir (Hananu et al., 2015).

Çiftçilerin sigorta yaptırmaları ile tarımsal kredi kullanımları arasında pozitif ve istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki vardır. Buna göre tarım sigortası yaptıran çiftçilerin tarımsal kredi kullanma olasılıkları, tarım sigortası yaptırmayan çiftçilere göre daha yüksektir. Bunun sebebi kredi kuruluşlarının kredilerinin geri dönüşünü garanti altına almak için tarımsal kredi sağladıkları çiftçiden ürünlerini tarım sigortaları kapsamına aldıklarını istemeleridir. Bu sonuç Filli et al. (2015) tarafından da desteklenmektedir.

## KAYNAKLAR

- Agbo FU, Iroh II, Ihemezie EJ, 2015. Access to credit by vegetable farmers in Nigeria: A case study of Owerri Agricultural Zone of Imo State, Nigeria. *Asian Journal of Agricultural Research*, 9(4): 155 - 165.
- Aksoy A, Işık HB, İkikat Tümer E, 2010. Antepfıstığı işletmelerinde tarımsal kredi kullanımına etki eden faktörlerin analizi. Türkiye 9. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 22 – 24 Eylül 2010, Şanlıurfa.

## SONUÇ

Kredi üretim, pazarlama ve diğer tarımsal faaliyetlerin geliştirilebilmesi için önemli bir unsurdur. Bu araştırmada çiftçilerin bazı sosyoekonomik özelliklerinin ve bilgi arama davranışlarının kredi kullanma kararlarını etkilediği belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre aile genişliği, işlenen arazi miktarı, kooperatif ortaklığı ve yazılı materyal okuma değişkenleri çiftçilerin tarımsal kredi kullanımlarını pozitif; çiftçinin yaşı, serbest tarım danışmanlığı hizmeti alıp almama ve son bir yılda katıldığı tarımsal eğitim programı sayısı değişkenleri ise negatif yönde etkilemektedir. Çiftçilerin eğitim seviyeleri ile kredi kullanım kararları arasında ise anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.

Araştırma sonuçlarına göre çiftçilerin kooperatif ortaklığı ve yazılı materyal okuma durumları ile kredi kullanımları arasında pozitif bir ilişki vardır. Bu sebeple kredi kullanımının geliştirilmesi ve kredinin uygun alanlara yönlendirilebilmesi için araştırma bölgesinde tarımsal kooperatif ve çiftçilerin tarımsal kitap, broşür gibi yazılı materyal okumaları teşvik edilmelidir. Ayrıca kooperatifler aracılığıyla yürütülecek programlarla tarımsal kredilerin en uygun alanlara yönlendirilmesi de sağlanabilir.

Çalışmada çiftçilerin işledikleri arazi miktarı arttıkça kredi kullanma olasılıklarının da artacağı tespit edilmiştir. Bu kapsamda arazi toplulaştırması çalışmaları ve arazi bölünmesinin önüne geçebilmek için alınan önlemler, tarımsal kredi piyasalarının da hareketlenmesine katkı sağlayabilir.

Benzer araştırmaların Türkiye’nin diğer bölgelerinde de yapılması ile bu araştırmanın sonuçlarının geçerliliği artırılabilir ve bu durum mevcut araştırma sonuçları ile birlikte özel ve kamu bankaları gibi kredi kuruluşlarının hedef kitlelerini belirlemede yardımcı olabilir.

- Alpar R, 2011. Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Yöntemler. Üçüncü Baskı, Ankara, Türkiye. 599 – 611 s.
- Baffoe G, Matsuda H, 2015. Understanding the Determinants of Rural Credit Accessibility: The Case of Ehiaminchini, Fantekwa District, Ghana. *Journal of Sustainable Development*, 8(6): 183 - 195.
- Bozoglul M, Ceyhan V, 2007. Measuring the technical efficiency and exploring the inefficiency determinants of vegetable farms in Samsun province, Turkey. *Agricultural Systems*, 94: 649 - 658.

- Bülbül M, 2006. Tarımsal İşletmelerin Finansmanı. Ankara, Türkiye. 1 – 20 s.
- Demirci R, Tanrıvermiş H, Aliefendioğlu Y, 2007. Türkiye’de arazi yönetimi ve piyasası: temel özellikleri, yasal ve kurumsal düzenlemeler, sorunlar ve değerlendirme çalışmaları üzerine etkileri. Üçüncü Sektör Kooperatifçilik, 4(42): 38 - 63.
- Doğan Z, Arslan S, Berkman AN, 2015. Türkiye’de tarım sektörünün iktisadi gelişimi ve sorunları: Tarihsel bir bakış. Niğde Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 8(1): 29 - 41.
- Dzadze P, Aidoo R, Nurah GK, 2012. Factors determining access to formal credit in Ghana: A case study of smallholder farmers in the Abura-Asebu Kwamankese district of central region of Ghana. Journal of Development and Agricultural Economics, 4(14): 416-423.
- Engürülü B. 2017. Dünyada ve Türkiye’de tarım. Tarım Reformu Genel Müdürlüğü, Tarım Sigortaları ve Doğal Afetler Daire Başkanlığı (Basılmamış Sunum).
- Filli FB, Onu JI, Adebayo EF, Tizhe I, 2015. Factors influencing credits access among small scale fish farmers in Adamawa State, Nigeria. Journal of Agricultural Economics, Environment and Social Sciences, 1(1): 46 - 55.
- Gunes E, Movassaghi H, 2017. Agricultural Credit Market and Farmers’ Response: A Case Study of Turkey. Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology, 5(1): 84 - 92.
- Gunes E, Movassaghi H, Ozer OO, 2016. Determinants of credit use in Turkish agriculture. International Journal of Research in Agricultural Sciences, 3(4): 216 - 222.
- Hair FJ, Anderson JR, Tatham RZ, Black WC, 1994. Multivariate Data Analysis. Third Edition, New York, USA. 413 – 434 p.
- Hananu B, Abdul-Hanan A, Zakaria H, 2015. Factors influencing agricultural credit demand in Northern Ghana. African Journal of Agricultural Research, 10(7): 645 - 652.
- İzmir Ticaret Borsası, 2014. Rakamlarla Türkiye Tarımı. İzmir Ticaret Borsası Ar-Ge Müdürlüğü, İzmir, Türkiye. 6 s.
- Kalaycı Ş, 2008. SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri. İstanbul, Türkiye. 62 – 78 s.
- Kizilaslan H, Adiguzel O, 2007. Factors affecting credit use in agricultural business concerns in Turkey. Res. J. Agric. Biol. Sci, 3(5): 409-417.
- Özçelik A, Güneş E, Artukoğlu MM, 2005. Türkiye’de tarımsal kredi: sözleşmeli tarım ve üretici örgütleri üzerinden kredi uygulamaları. Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3- 7 Ocak 2005, Ankara.
- Saqip SE, Kuwornu JKM, Panezia S, Ali U, 2017. Factors determining subsistence farmers’ access to agricultural credit in flood-prone areas of Pakistan. Kasetart Journal of Social Sciences. <https://doi.org/10.1016/j.kjss.2017.06.001>
- Sezgin A, Kaya Erem T, Külekçi M, Kumbasaroğlu H, 2010. Tarımsal Yeniliklerin Benimsenmesinde Etkili Olan Faktörlerin Analizi: Erzurum İli örneği, Türkiye 9. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 22 – 24 Eylül 2010, Şanlıurfa.
- Terin M, Güler İO, Aksoy A. 2014. Türkiye’de tarımsal üretim ile tarımsal kredi kullanımı arasındaki nedensellik ilişkisi. Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der. / Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech., 4(1): 67 - 72.



## Farklı Sulama Suyu Tuzluluk Seviyelerinin Bazı Silajlık Sorgum (*Sorghum sp.*) Çeşitleri Üzerine Etkileri\*

İbrahim ARAS<sup>1</sup>, Bilal KESKİN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Araştırma 2015 yılında İğdır Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezi denem alanlarında faktöriyel deneme desenine göre 4 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Araştırma seralarda saksılarda yetiştirilen 3 Sorgum (Rox, Early Sumac, Leoti), 2 sorgum-sudan otu melezi (Nutri Honey, Hayday) ve 1 Sudan otu (Gözde 80) çeşitlerinin bitki boyu, bitki yaş ağırlığı, bitki kuru oranı, bitki kuru ağırlığı, tuza tolerans yüzdesi, yaprak oranı, sap oranı, salkım oranına 7 farklı sulama suyu tuzluluk oranlarının (0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 dS m<sup>-1</sup>) etkilerini belirlemek amacıyla kurulmuştur. Sulama suyu tuzluluğu arttıkça, bitki boyu, bitki yaş ağırlığı, bitki kuru ağırlığı, tuza tolerans yüzdesi ve salkım oranı düşmüş, bitki kuru oranı, yaprak oranı ve gövde oranı ise artmıştır. En yüksek tuzlu su uygulamasına en dayanıklı sorgum çeşitlerinin sırasıyla Early sumac, Rox ve Nutri honey, en hassas çeşitlerin ise sırasıyla Leoti, Gözde-80 ve Hayday olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Sorgum, tuzlu su, verim, tuza tolerans yüzdesi

## The Effects of Different Irrigation Water Salinity Levels on Some Silage Sorghum (*Sorghum sp.*) Varieties

**ABSTRACT:** The research was established with 4 replications according to the factorial experiment design in the research areas of the Agricultural Research and Application Center of Iğdır University in 2015 year. The study was set up to determine the effects of plant height, plant fresh weight, plant dry rate, plant dry weight, salt tolerance percentage, leaf ratio, stem ratio and bunch rate of sorghum of 7 different irrigation water salinity (0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 dS m<sup>-1</sup>) on 3 sorghum (Rox, Early Sumac, Leoti) 2 sorghum-sudangrass hybrids (Nutri Honey, Hayday) and 1 Sudangrass (Gözde-80) grown in pots in greenhouses. As the irrigation water salinity increased, the plant height, plant fresh weight, plant dry weight, salt tolerance percentage and bunch rate decreased, plant dry ratio, leaf ratio and stem ratio increased. The most resistant varieties of sorghum to the highest saline application were Early Sumac, Rox and Nutri Honey, respectively and the most sensitive varieties were Leoti, Gözde-80 and Hayday, respectively.

**Keywords:** Sorghum, salinity water, yield, salt tolerance percentage

<sup>1</sup> İbrahim ARAS (0000-0001-7078-7097), Aralık İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü, İğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Bilal KESKİN (0000-0001-6826-9768), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri, İğdır, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Bilal KESKİN, bilalkeskin66@yahoo.com

\* Bu çalışma İbrahim ARAS'ın Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

## GİRİŞ

Kaba yem açığının karşılanması amacıyla, son yıllarda gerek su isteği gerekse toprak yapısı bakımından kısıtlı imkânları daha iyi bir şekilde kullanarak daha tatmin edici üretime olanak tanıyan bitkiler gündeme gelmektedir. Bu anlamda hayvan besleme ve endüstri alanındaki öneminin her geçen gün artması, yüksek verimli ve daha kaliteli melez çeşitlerin geliştirilmesi ve adaptasyon sınırlarının genişliği nedeniyle diğer ülkelerde önem kazanmaya başlayan sorgumlar bu noktada yazlık olarak yetiştirilebilecek diğer bir kaba yem kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Birçok serin ve ılık mevsim yem bitkilerinin yüksek sıcaklıklar ve yetersiz yağışlar nedeniyle dormant olduğu ve sararıp kurduğu yaz aylarında kaliteli ve besleme değeri yüksek yemler üretmektedirler (Fribourg et al., 1976). Sorgum x sudan otu melezleri hayvancılığı gelişmiş ülkelerde süt sığırı işletmelerinin en önde gelen yem bitkilerinden biridir (Skerman and Riveros, 1990; Sağlantimur ve ark., 1998).

Özellikle kurak ve yarı kurak iklim bölgelerinde, sulu tarım için doğal kaynakların azalması veya kirlenmesi, düşük kaliteli sulama suyu ile sulama yapmak zorunda kalınması, genellikle üretim yapılan bölgelerin tuzlanmasına ve üretim dışı kalmasına neden olmuştur. Dünyada tuzlu sular kullanılarak toprakta ve bitkide zarar meydana getirmeden yetiştiriciliğin yapılması amacıyla araştırmalar tüm hızıyla devam etmektedir. Sulama suyu ve toprak tuzluluğu bitkilerde büyüme ve gelişmeyi, olumsuz yönde etkilediği gibi ürünün kalitesini de önemli ölçüde düşürmektedir (Parlak ve Parlak, 2005).

Tuzluluk, özellikle kurak ve yarı-kurak alanlarda tarımsal üretimi kısıtlayan en önemli problemlerden birisidir. Dünya’da 831 milyon hektar alanda tuzluluk problemi söz konusuken (Beltran and Manzur, 2005), Türkiye’de 1.5 milyon hektar alanda hem tuzluluk hem de alkalilik problem oluşturmaktadır (Güngör ve Erözel, 1994).

Tuzlu toprakların iyileştirilmesi için uygulanan ıslah yöntemleri zaman alıcı ve oldukça pahalı olduğundan; bu alanlarda yetişebilen, tuzluluğa toleranslı, ekonomik olarak yetiştirilebilecek bitki tür

veya çeşitlerinin geliştirilmesi ve kullanımı önemli bir strateji olarak dikkate alınmaktadır (Shannon, 1978; Epstein, 1985; Ashraf, 1994; Temel et al., 2015). Sorgum (*Sorghum bicolor* L. Moench) tuzluluğun yoğun şekilde yaşandığı kurak ve yarı-kurak alanlara adapte olmuş, tuzluluğa orta derecede toleranslı bir C4 bitkisidir (Francois et al., 1984; Maas et al., 1986; Nawaz et al., 2010). Sorgum aynı zamanda kuraklığa ve yüksek sıcaklığa toleranslıdır (Pholsen et al., 1998; Berenguer and Faci, 2001; Khalili et al., 2008). Sorgumun bu özelliği, özellikle tuzluluğun potansiyel bir problem olduğu kurak ve yarı-kurak alanlarda ekim potansiyeli olduğunu göstermekte ve bu alanlarda yetiştirilebilecek sorgum çeşitlerinin tuzluluğa tepkilerinin bilinmesinin gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada, yedi farklı sulama suyu tuzluluğu (0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 dS m<sup>-1</sup>)’nun üç çeşit Sorgum (Rox, Early sumac, Leoti), 2 çeşit Sorgum x Sudan otu melezi (Nutri honey, Hayday) ve bir çeşit Sudan otu (Gözde 80)’nun verim ve verim komponentlerine etkileri araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma 2015 yılında Iğdır Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğüne bağlı çiftlik arazisindeki seralarda yürütülmüştür. Araştırmada Rox, Early sumac ve Leoti (Silajlık sorgum (*Sorghum bicolor* L.)), Nutri honey ve Hayday (Silajlık sorgum x Sudan otu melezi (*Sorghum bicolor* x *Sorghum sudanense*)) ve Gözde 80 (Sudan otu (*Sorghum sudanense*)) çeşitleri kullanılmıştır.

Araştırma Tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre 4 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Araştırmada 35 cm çapında ve 30 cm derinliğinde plastik ve siyah renkte saksılar kullanılmıştır. Drenajı sağlamak için saksıların dip kısımlarına ortalama 3-5 cm olacak şekilde kum konulmuş ve saksının üst kısmında 5 cm boşluk kalacak şekilde killi tınlı bünyeye sahip toprakla doldurulmuştur. Her saksıya 3 adet tohum gelecek şekilde toplam 168 saksıya tohum ekimleri 09.07.2015 tarihinde



gerçekleştirilmiştir. Bitki çıkışları 16.07.2015 tarihinden itibaren başlamıştır. Bitkiler 01.08.2015 tarihinde belirgin hale geldikten sonra yabancı ot mücadelesi ve daha sonra seyreltme işlemi yapılarak her saksıda sadece 1 adet bitki bırakılmıştır.

Saksılara konulan topraklar Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi Laboratuvarlarında analiz edilmiştir. Saksı toprağı killi-tınlı tekstüre sahip olup, pH 8.71, EC değeri 1.10 (dS m<sup>-1</sup>)'dir. Kireç %18.64, organik madde %1.04, kalsiyum 3254.67 ppm, potasyum 255.00 ppm, magnezyum 495.00 ppm, sodyum 259.33 ppm, azot %0.05, fosfor 34.67 ppm, tarla kapasitesi %29.13, solma noktası %12.82, faydalı su %16.31 olarak tespit edilmiştir.

Saksılardaki tohumlar çimlenip 5-6 cm boyuna ulaşana kadar normal kuyu suyuyla sulanmıştır. Daha sonraki sulamalar NaCl (sodyum klorür), CaCl<sub>2</sub> (Kalsiyum klorür) ve MgSO<sub>4</sub> (Magnezyum sülfat) tuzları birlikte kullanılarak 7 farklı sulama suyu tuzluluğu (0, 3, 6, 9, 12, 15, ve 18 dS m<sup>-1</sup>) elde edilmiştir. Tuzlu suların hazırlanması aşamasında, toprağın fiziksel özellikleri üzerine olan etkilerinin benzer olmasından ötürü Ca/Mg 1/1 oranında kullanılmıştır (Poonia and Pal, 1979). Sulama suyunun EC değerleri Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi Laboratuvarlarında ölçülmüştür.

Saksıların sulamaları Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan kuyulardan sağlanan suyla sulama yapılmıştır. Kuyu suyunun tuzluluk değeri Ziraat Fakültesi Laboratuvarlarında EC değeri olarak 1.043 (dS m<sup>-1</sup>) ölçülmüştür. Bitkilerin sulama zamanları "Toprak su potansiyeli ölçme cihazıyla" belirlenmiştir. Topraktaki kullanılabilir su düzeyi %50'ye düştüğünde sulamaya başlanılmıştır. Ekimle birlikte her bir saksıya dekara 8 kg azot (N) ve 8 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fosfor) gelecek şekilde gübre uygulanmıştır. Ayrıca bitkiler 30 günlük gelişme dönemlerinin sonunda dekara 8 kg azot (N) gelecek şekilde saksılara ilave azot gübresi uygulanmıştır. Gübre olarak amonyum nitrat ve triple süper fosfat kullanılmıştır. Saksılardaki bitkiler 90 (doksan) günlük gelişmelerinin ardından 06.10.2015 tarihinde hasat işlemlerine başlanılmıştır. Bitki boyu toprak yüzeyinden salkım ucuna kadar olan mesafesi cm olarak ölçülmüştür. Bitki yaş ağırlığı toprak

seviyesinden 5 cm yükseklikte biçilerek yaş olarak tartılmıştır. Bitki kuru ot oranı 70 °C ayarlı kurutma dolabında ağırlıkları sabitleşinceye kadar kurutulmuş ve bitki yaş ağırlığına oranlanarak belirlenmiştir. Bitki kuru ot ağırlığı bitki yaş ağırlığı ile bitki kuru ot oranı çarpılarak belirlenmiştir. Tuza tolerans yüzdesi (%) = Tuz uygulamasındaki bitki kuru ağırlığı / Kontrol uygulamasındaki bitki kuru ağırlığı x 100 formülüyle belirlenmiştir (Alsabbagh ve ark., 2016). Yaprak, sap ve salkım oranları hasat edilen bitkilerin yaprak, sap ve salkımlarına ayrıldıktan sonra tartılmış ve bitki yaş ağırlığına oranlanarak belirlenmiştir.

Denemede elde edilen veriler SPSS paket programına göre varyans analizleri yapılmış ve ortalamalar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre karşılaştırılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 1 ve 2 incelendiğinde farklı sulama suyu tuzluluklarının ortalaması olarak bitki boyu, bitki yaş ağırlığı, bitki kuru oranı, bitki kuru ağırlığı, tuza tolerans yüzdeleri, yaprak oranı, sap oranı ve salkım oranının sorgum çeşitleri arasında önemli derecede farklılıklar olduğu görülmektedir.

Buna göre; en yüksek bitki boyu 156.51 cm ile Gözde 80 çeşidinde, bitki yaş ağırlığı 265.39 g ile Hayday çeşidinde, bitki kuru oranı % 32.46 ve % 30.99 ile sırasıyla Gözde-80 ve Nutri Honey çeşitlerinde, bitki kuru ağırlığı 73.92, 73.67, 70.37 ve 70.09 g ile sırasıyla Rox, Hayday, Leoti ve Early Sumac çeşitlerinde, tuza tolerans yüzdeleri % 61.69, % 61.03, % 59.54 ve % 59.26 ile sırasıyla Rox, Early sumac, Gözde-80 ve Nutri honey çeşitlerinde, yaprak oranı % 24.23 ve % 24.11 ile sırasıyla Nutri honey ve Hayday çeşitlerinde, sap oranı % 79.99 ile Early sumac çeşidinde, salkım oranı % 10.51 ile Rox çeşidinde elde edilmiştir. Nitekim yapılan çalışmalarda sorgum çeşitlerinin verim ve verim öğeleri yönünden birbirlerinden önemli derecede farklılık gösterdiği ortaya konulmuştur (İptaş, 1993; Baytekin ve ark., 1995; Gül ve Başbağ, 1999; Akdeniz et al., 2002; Keskin et al, 2005a; Keskin ve ark., 2005b; Parlak ve Parlak, 2005; Çarpıcı et al., 2009; Atış, 2011).

**Çizelge 1.** Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitleri üzerine etkileri

Çeşit	Kontrol	3	6	9	12	15	18	Çeşit ort.
Bitki Boyu (cm)								
Rox	154.60	133.20	140.80	119.40	106.00	93.00	67.40	116.34 cd
Early sumac	158.00	171.20	141.20	135.60	107.20	91.20	122.00	132.34 b
Leoti	165.75	153.72	124.15	90.02	87.10	86.77	62.40	109.98 d
Nutri Honey	183.05	141.75	160.65	113.75	103.25	90.30	94.15	126.70 bc
Hayday	178.87	164.62	148.12	138.75	110.62	80.25	77.25	128.30 b
Gözde-80	213.90	181.80	193.20	161.10	141.00	121.50	83.10	156.51 a
EC ort.	175.69a	157.7b	151.3b	126.3c	109.2d	93.83 e	84.38 e	
Bitki Yaş Ağırlığı (gr bitki <sup>-1</sup> )								
Rox	407.49	351.09	308.67	257.76	192.24	149.15	97.42	251.97 b
Early sumac	436.40	385.92	291.60	219.45	159.92	118.45	101.32	244.72 b
Leoti	481.25	410.30	283.65	213.00	158.35	115.45	81.97	249.13 b
Nutri Honey	381.01	326.92	282.10	213.36	137.43	93.37	77.62	215.97 c
Hayday	510.42	417.53	316.46	269.08	162.36	108.10	72.79	265.39 a
Gözde-80	342.22	292.08	254.38	209.12	150.88	112.58	66.60	203.98 d
EC ort.	426.46a	363.9b	289.6c	230.2d	160.19e	116.18f	82.95 g	
Bitki Kuru Oranı (%)								
Rox	30.42	27.04	30.24	29.42	29.96	28.05	31.11	29.46bc
Early sumac	27.25	27.38	24.72	30.61	29.53	36.76	34.63	30.13 b
Leoti	27.25	28.70	29.32	29.06	29.05	27.96	24.19	27.93 c
Nutri Honey	28.94	24.86	31.03	33.72	31.08	34.13	33.18	30.99 a b
Hayday	28.28	24.63	26.35	27.90	27.91	32.92	40.09	29.72 b c
Gözde-80	33.42	30.04	33.24	32.42	32.96	31.05	34.11	32.46 a
EC ort.	29.26cd	27.11 d	29.15cd	30.52 bc	30.08 bc	31.81ab	32.89a	
Bitki Kuru Ağırlığı (gr bitki <sup>-1</sup> )								
Rox	124.03	95.01	93.35	75.80	57.22	41.63	30.41	73.92 a
Early sumac	119.05	105.68	72.28	67.29	47.43	43.93	35.00	70.09 ab
Leoti	130.96	117.50	82.99	62.28	46.37	32.19	20.31	70.37 ab
Nutri Honey	110.09	81.25	87.34	71.90	42.67	31.82	25.87	64.42 c
Hayday	144.31	103.18	83.67	75.12	45.13	35.16	29.19	73.67 a
Gözde-80	114.43	87.81	84.56	67.76	49.39	34.77	22.81	65.93 bc
EC ort.	123.81a	98.40b	84.03 c	70.02 d	48.03e	36.58f	27.26g	
Tuza Tolerans Yüzdesi (%)								
Rox	100.00	76.96	76.61	71.63	47.44	34.49	24.70	61.69 a
Early sumac	100.00	89.71	61.51	69.18	39.62	37.47	29.71	61.03 a
Leoti	100.00	90.09	63.20	52.10	35.78	24.82	15.80	54.54 b
Nutri Honey	100.00	74.41	79.23	69.40	39.19	29.16	23.44	59.26 a
Hayday	100.00	72.19	58.57	66.02	32.07	24.65	20.47	53.42 b
Gözde-80	100.00	77.11	74.94	69.51	44.26	31.02	19.99	59.54 a
EC ort.	100.00a	80.08b	69.01 c	66.30 c	39.73 d	30.27 e	22.37 f	

Aynı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir.

Sulama suyundaki tuzluluk miktarının artmasıyla sorgum çeşitlerinin bitki boyu, bitki yaş ağırlığı, bitki kuru ağırlığı, tuza tolerans yüzdeleri ve salkım oranında azalmalar olurken, bitki kuru oranı, yaprak oranı ve sap oranında ise artmalar görülmüştür (Çizelge 1, 2; Şekil 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).

**Çizelge 2.** Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitleri üzerine etkileri

Çeşit	Kontrol	3	6	9	12	15	18	Çeşit ort.
Yaprak Oranı (%)								
Rox	20.20	20.16	16.08	20.50	19.37	18.75	29.95	20.57 b
Early sumac	18.97	12.05	18.33	14.71	16.19	13.62	13.75	15.37 d
Leoti	16.31	13.94	14.90	16.58	15.62	18.12	16.67	16.02cd
Nutri Honey	17.10	20.36	23.91	25.68	25.53	28.20	28.83	24.23 a
Hayday	17.41	14.99	22.40	24.79	27.74	30.13	31.34	24.11 a
Gözde-80	16.28	16.23	12.67	16.19	15.55	15.18	23.93	16.57 c
EC ort.	17.71 c	16.29 d	18.05 c	19.7b	20.00 b	20.66b	23.9a	
Sap Oranı (%)								
Rox	67.86	67.22	69.19	65.77	72.36	74.48	65.41	68.90 e
Early sumac	72.67	78.84	78.90	81.85	79.96	84.09	83.61	79.99 a
Leoti	74.83	74.84	77.27	78.75	79.74	80.00	80.06	77.93 b
Nutri Honey	73.77	73.42	71.65	72.20	73.82	69.43	68.76	71.86 d
Hayday	70.66	71.39	69.51	69.91	69.23	67.13	66.28	69.16 e
Gözde-80	72.80	72.08	73.33	70.36	77.56	79.86	72.07	74.01 c
EC ort.	72.10 b	72.96b	73.31 b	73.14b	75.45 a	75.83 a	72.70b	
Salkım Oranı (%)								
Rox	11.92	12.61	14.72	13.72	8.25	6.75	5.63	10.51 a
Early sumac	8.35	9.11	2.76	3.43	3.84	2.29	2.64	4.63 d
Leoti	8.84	11.21	7.83	4.67	4.62	1.87	3.27	6.04 c
Nutri Honey	9.12	6.20	4.43	2.11	0.64	2.36	2.39	3.89 d
Hayday	11.92	13.61	8.08	5.29	3.01	2.73	2.37	6.71 c
Gözde-80	10.91	11.67	13.99	13.44	6.88	4.96	3.99	9.41 b
EC ort.	10.18 a	10.73a	8.63 b	7.11c	4.54d	3.49e	3.38e	

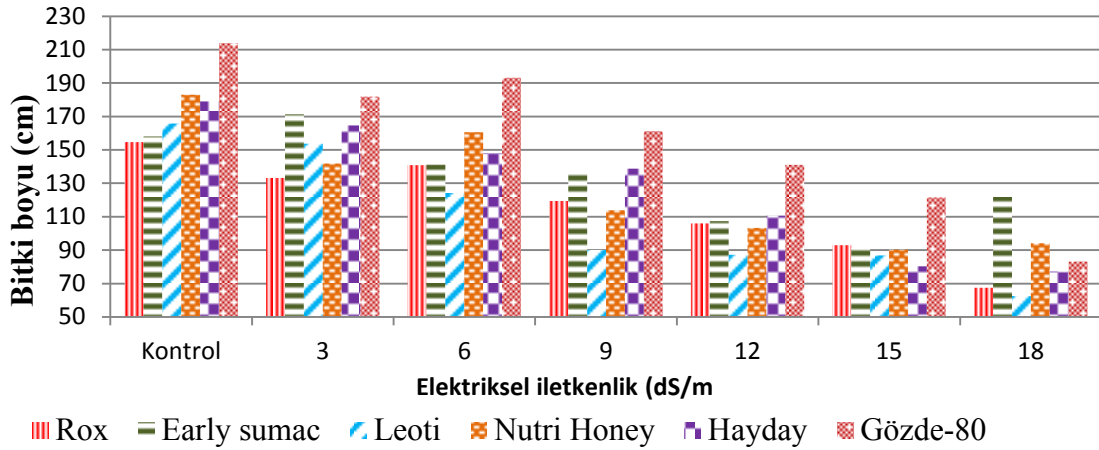
Aynı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir.

En uzun boya ulaşan çeşitlerin kontrol grubunda 213.90 cm ile Gözde-80 ve 193.20 cm'lik bitki boyu ile 6 EC değerinde tuzlu su uygulanan Nutri honey çeşidinde olduğu görülmektedir. Boyu en kısa olan bitkilerin ise 18 EC değerinde 62.40 cm ile Leoti ve 67.40 cm'lik bitki boyu ile Rox çeşidi olmuştur (Şekil 1). En çok bitki yaş ağırlığı tuzlu su uygulanmayan kontrol grubunda 510.42 g ile Hayday çeşidinde olduğu görülmektedir. En az bitki yaş ağırlığı ise 18 EC değerinde 66.60 g ile

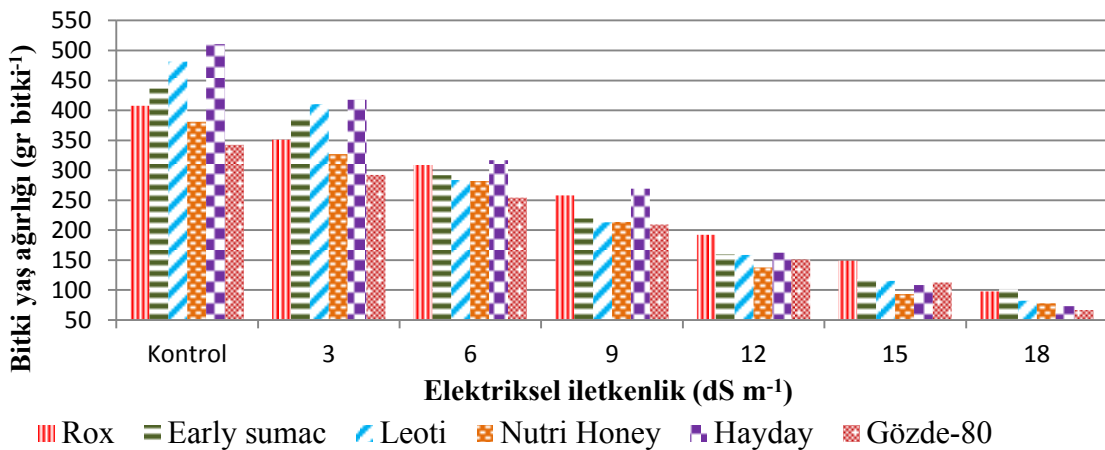
Gözde-80 çeşidi olmuştur (Şekil 2). En çok bitki kuru oranı 18 EC değerinde % 40.09 ile Hayday çeşidinde, en az bitki kuru oranı ise 3 EC değerinde % 24.63 ile Hayday çeşidinde olmuştur (Şekil 3). En yüksek bitki kuru ağırlığı 144.43 g/bitki ile tuzlu su uygulanmayan Hayday çeşidinde olmuştur. En düşük bitki kuru ağırlığı ise 20.31 g bitki<sup>-1</sup> ile 18 EC değerinde tuzlu su uygulanan Leoti çeşidinde gerçekleşmiştir (Şekil 4). Kontrol uygulaması hariç olmak üzere en yüksek tuza tolerans

yüzdesi %90.09 ile Leoti çeşidinde ve 3 EC değerinde tuzlu su uygulanan saksılarda elde edilirken, en düşük tuza tolerans yüzdeleri ise %15.80 ile 18 EC değerinde tuzlu su uygulanan Leoti çeşidinde gözlemlenmiştir (Şekil 5). En yüksek yaprak oranı % 31.34 ile 18 EC değerinde tuzlu su uygulanan Hayday çeşidinde elde edilirken, en düşük yaprak oranı %12.05 ile 3 EC değerinde tuzlu su uygulanan Early sumac çeşidinde elde edilmiştir (Şekil 6). En yüksek sap oranı %84.09 ile 15 EC değerinde tuzlu su uygulanan Early sumac çeşidinde elde edilirken, en düşük sap oranı %65.41 ile 18 EC değerinde tuzlu uygulanan Rox çeşidinde elde edilmiştir (Şekil 7). En yüksek salkım oranı %14.72 ile 6 EC değerinde tuzlu su uygulanan Rox çeşidinde görülmüştür En düşük salkım oranı ise %0.64 ile 12 EC değerinde tuzlu su uygulanan Nutri honey çeşidinden elde edilmiştir (Şekil 8). Sulama suyundaki tuz yoğunluğunun artmasıyla çalışmada kullanılan tüm

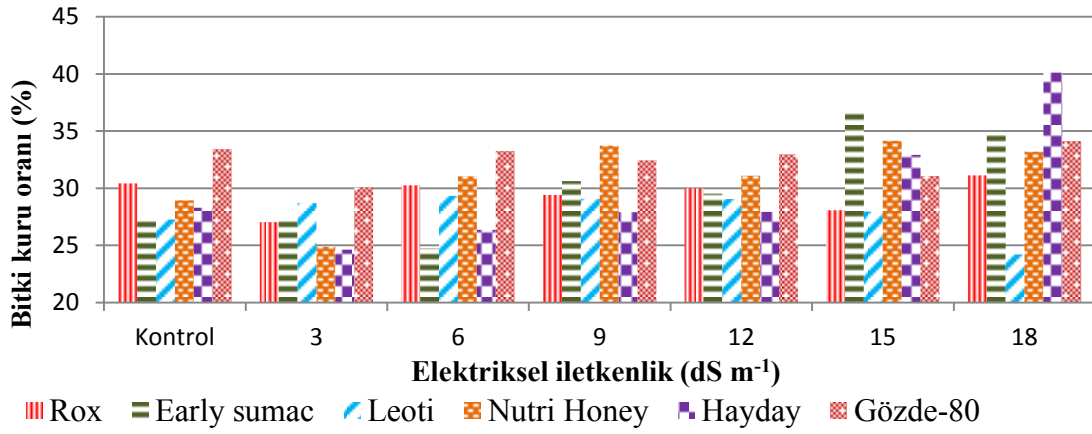
sorgum çeşitlerinin bitki boylarında kısalmalar olduğu görülmektedir. Ayrıca bu durum bitki yaş ağırlığı, bitki kuru ağırlığı ve sorgum çeşitlerinin tuza tolerans yüzdelerinde de azalmalara neden olmuştur (Şekil 1, 2, 4 ve 5). Sulama suyu tuz düzeyinin artması bitkilerde bodur büyümeye, yaprakların küçük kalmasına ve kök büyümesinde gerilemeye neden olduğundan dolayı bitkinin boyu ile yaş ve kuru otunda azalmalara neden olmaktadır. Ayrıca artan tuz yoğunluğu bitkinin tuza direncini kırmakta ve tuza toleranslarını düşürmektedir. Nitekim yapılan çalışmalarda da artan miktarda tuzlu su uygulamasının bitkide verim düşüşlerine neden olduğu belirlenmiştir (Francois et al., 1984; Maas et al., 1986; Rivelli et al., 2002; Yurtseven ve ark., 2002; Abid et al., 2003; Parlak ve Parlak, 2005; Mensah et al., 2006; Çarpıcı et al, 2009; Kökten et al., 2010; Nawaz et al., 2010; Atış, 2011).



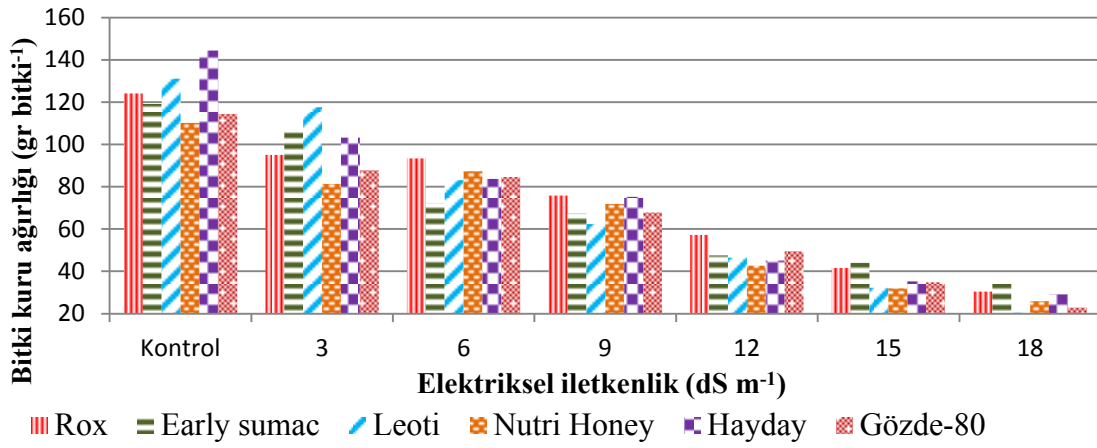
Şekil 1. Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitlerinin bitki boyları üzerine etkileri



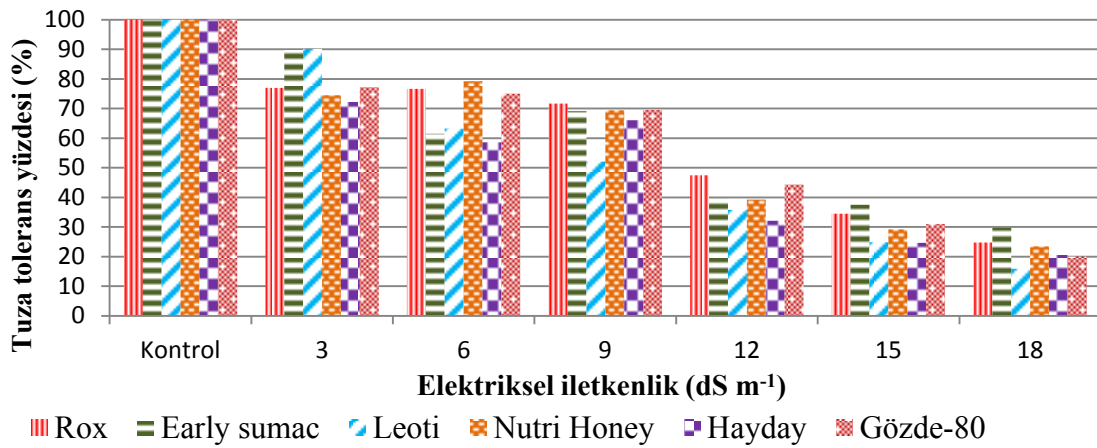
Şekil 2. Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitlerinin bitki yaş ağırlığı üzerine etkileri



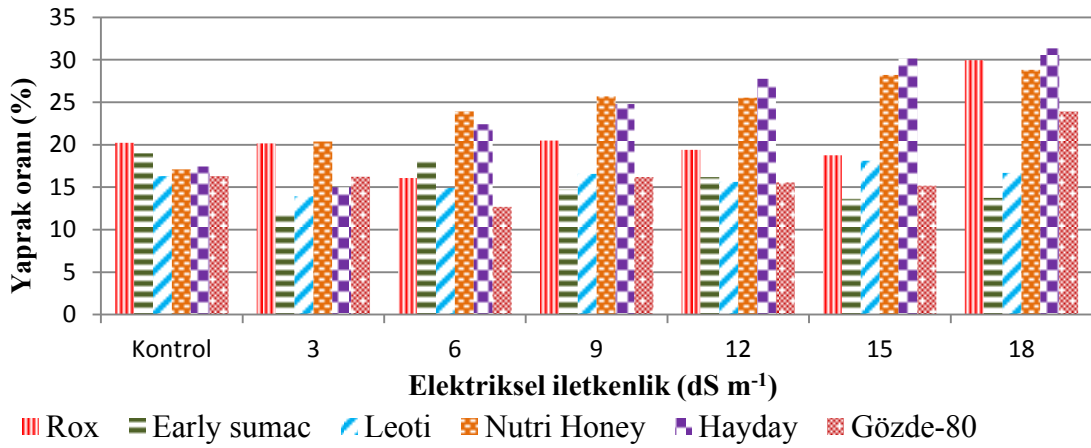
Şekil 3. Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitlerinin bitki kuru oranı üzerine etkileri



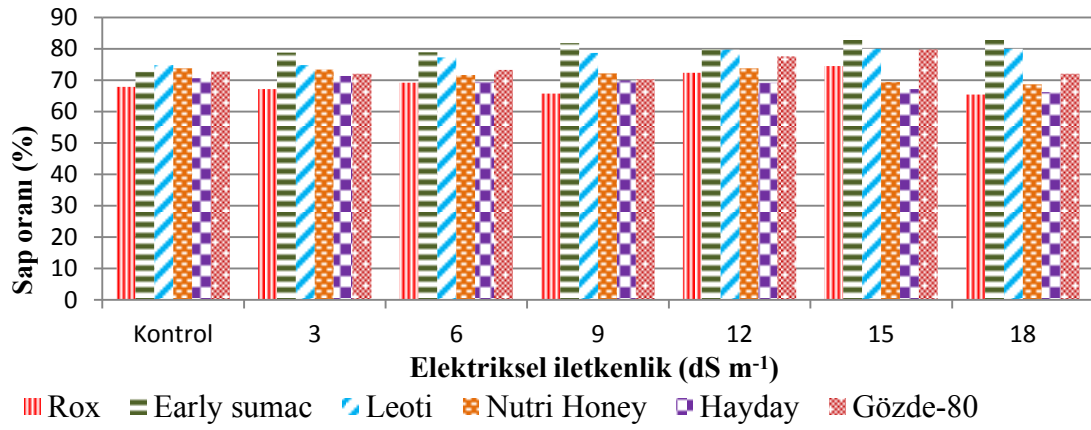
Şekil 4. Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitlerinin bitki kuru ağırlığı üzerine etkileri



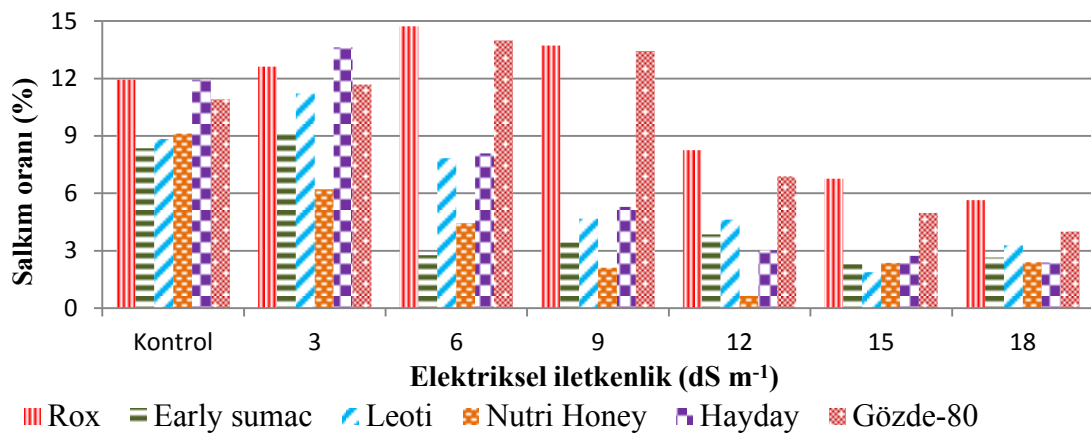
Şekil 5. Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitlerinin tuza tolerans yüzdesi üzerine etkileri



Şekil 6. Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitlerinin yaprak oranı üzerine etkileri



Şekil 7. Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitlerinin sap oranı üzerine etkileri



Şekil 8. Farklı sulama suyu tuzluluğunun sorgum çeşitlerinin salkım oranı üzerine etkileri

Sulama suyundaki tuz yoğunluğunun artmasıyla bazı sorgum çeşitlerinin kuru oranlarında bir miktar yükselme olurken, bazı sorgum çeşitlerinde ise azalmalar olmuştur. Kuru oranda en belirgin yükselme

Hayday çeşidinde, en belirgin azalma ise Leoti çeşidinde gerçekleşmiştir (Şekil 3). Sulama suyundaki tuzluluğun artmasıyla Rox (18 EC hariç), Leoti, Gözde-80 (18 EC hariç) sorgum çeşitlerinin yaprak oranlarında herhangi

bir önemli değişiklik olmamıştır. Diğer taraftan sulama suyundaki artan tuzluluk oranı Early Sumac sorgum çeşidinin yaprak oranını düşürürken, Nutri Honey ve Hayday sorgum çeşitlerinin yaprak oranını ise artırmıştır (Şekil 6). Tuzluluğun artmasıyla sorgum çeşitlerinin sap oranlarındaki değişimler farklı olmuştur. Örneğin Early Sumac, Leoti ve Gözde-80 sorgum çeşitlerinde sap oranı artmış, Nutri Honey ve Hayday çeşitlerinde sap oranı düşmüş, Rox sorgum çeşidinde ise sap oranında önemli bir değişiklik olmamıştır (Şekil 7). Sorgum çeşitlerinin salkım oranlarında tuzluluğun artmasına paralel olarak bir azalma gerçekleşmiştir (Şekil 8).

## SONUÇ

Sulama suyu tuzluluğunun artmasıyla bitki boyu, bitki yaş ot ağırlığı, kuru ot ağırlığı, tuza tolerans yüzdeleri ve salkım oranları azalma olurken, kuru ot oranı, yaprak oranı, sap oranı değerlerinde ise artışlar olmuştur. Sorgum çeşitlerine uygulanan yedi farklı tuzlu su uygulamasının ortalamasına göre incelenen verim ve verim öğeleri yönünden çeşitler arasında

önemli farklılıklar gözlenmiştir. Buna göre, en yüksek bitki boyu ve bitki kuru oranı Gözde-80 çeşidinde, bitki yaş ağırlığı Hayday çeşidinde, tuza tolerans yüzdesi Rox, Early Sumac, Gözde-80 ve Nutri honey çeşitlerinde, salkım oranı Rox çeşidinde, kuru ot ağırlığı Rox ve Hayday çeşidinde, yaprak oranı Nutri honey ve Hayday çeşitlerinde, sap oranı Early sumac çeşidinde bulunmuştur.

Sorgum çeşitlerine yüksek oranlarda tuzlu su uygulaması yapılmasına rağmen en yüksek tuzlu su uygulamasında bile önemli sayılabilecek bir yeşil aksam gelişmesi gerçekleşmiştir. Yapılan araştırmaların birçoğunda sorgum çeşitlerinin orta derecede tuzluğa dayanıklı olduğunun belirlenmesi ve toprakların önemli bir kısmının az ve orta tuzlu olduğu düşünüldüğünde sorgum çeşitlerinin bu tuzlu alanlarda yetiştiriciliğinin yapılması uygun olacaktır. Tuzlu su seviyesinin 3 EC olduğu bölgelerde Leoti ve Early sumac, tuzlu suyun EC'sinin 6, 9 ve 12 seviyelerinde olduğu bölgelerde Rox, tuzlu suyun EC'sinin 15 ve 18 olduğu bölgelerde ise Early sumac ve Rox çeşitlerinin tercih edilmesi uygun olacaktır.

## KAYNAKLAR

- Abid M, Hassan A, Ghafoor A, Javed K, 2003. Brackish Water for Irrigation: I. Effects on Yield of Wheat and Sorghum in Wheat-Sorghum Crop Rotation and Properties of The Rasulpur Soil Series. International Journal of Agriculture and Biology, 5(3): 367-376.
- Akdeniz H, Yılmaz İ, Keskin B, Arvas Ö, 2002. The Effects of Different Nitrogen Levels on Yield and Yield Components of Some Silage Sorghum (*Sorghum vulgare* L.) Varieties Grown Under Irrigated Conditions in Van Turkey. Turk J. of Field Crops, 7: 52-60.
- Alsabbagh MHA, Türkmen Ö, Seymen M, 2016. *Citrillus lanatus* var. *lanatus* ve *Citrillus lanatus* var. *citroides* kaynaklı bazı karpuz genotiplerinin tuza tolerans düzeylerinin belirlenmesi. Yüzyüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21(1):24-38.
- Ashraf M, 1994. Breeding for salinity tolerance in plants. Critical Reviews in Plant Sciences, 13(1): 17-42.
- Atış İ, 2011. Bazı Silajlık Sorgum (*Sorghum bicolor* L. Moench) Çeşitlerinin Çimlenmesi ve Fide Gelişimi Üzerine Tuz Stresinin Etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 6(2): 58-67.
- Baytekin H, Gül İ, Bengisu G, 1995. Harran ovası sulu şartlarında ikinci ürün olarak yetiştirilen silaj sorgumunda farklı azot dozlarının verim ve bazı tarımsal karakterlere etkisi. Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 1(3): 212-216.
- Beltran JM, Manzur CL, 2005. Overview of salinity problems in the world and FAO strategies to address the problem. Proceedings of the international salinity forum, 311-313s, April 2005, Riverside, California.
- Berenguer MJ, Faci JM, 2001. Sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) Yield Compensation Processes Under Different Plant Densities and Variable Water Supply. European Journal of Agronomy, 15(1): 43-55.
- Çarpıcı EB, Çelik N, Bayram G, 2009. Effects of Salt Stress on Germination of Some Maize (*Zea mays* L.) Cultivars. African Journal of Biotechnology, 8(19): 4918-4922.
- Epstein E, 1985. Salt-Tolerant Crops: Origins, Development, and Prospects of The Concept. Plant and Soil, 89(1/3): 187-198.
- Francois LE, Donovan T, Maas EV, 1984. Salinity effects on Seed Yield, Growth, and Germination of Grain Sorghum. Agronomy Journal, 76:741-744.
- Fribourg HA, Duck BN, Culvahouse EM, 1976. Forage Sorghum Yield Components and Their in vivo Digestibility. Agronomy Journal, 68(2): 361-365.
- Gül İ, Başbağ M, 1999. Diyarbakır sulu koşullarında ikinci ürün olarak yetiştirilen Silaj sorgum, Sorgum-Sudan otu Melezi, Sudan otu Çeşitlerinde Verim ve Verim Özelliklerinin İncelenmesi. Türkiye 3. Tarla Bitkileri Kongresi. Cilt:3, 306-311, Çayır-Mer'a Yem Bitkileri ve Yemlik Tane Baklagiller, Adana.

- Güngör Y, Erözel Z, 1994. Drenaj ve Arazi Islahı. Ders Kitabı. Ankara Ün. Ziraat Fak. Yayınları, yayın no:1341, Ders Kitabı:389, Ankara.
- İptaş S, 1993. Tokat Yöresinde Sorgum ve Sorgum x Sudan Otu Melezi Çeşitlerinde Yararlanma İmkanları. Tarla Bitkileri Çayır-Mer'a ve Yem bitkileri Kongresi. 341-351s, 21-22 Eylül 1993, İzmir.
- Keskin B, Yılmaz İH, Akdeniz H, 2005a. Sorgum x Sudan Otu Melezi (*Sorghum bicolor* x *Sorghum sudanense* Mtapf.) Çeşitlerinde Hasat Zamanının Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Dergisi, 36(2): 145-150.
- Keskin B, Yılmaz İH, Karslı MA, Nursoy H, 2005b. Effects of Urea or Urea Plus Molasses Supplementation to Silages with Different Sorghum Varieties Harvested at the Milk Stage on the Quality and In Vitro Dry Matter Digestibility of Silages. Turk J Vet Anim Sci, 29:1143-1147.
- Khalili A, Akbari N, Chaichi MR, 2008. Limited Irrigation and Phosphorus Fertilizer Effects on Yield and Yield Components of Grain Sorghum (*Sorghum bicolor* L. var. *kimia*). American-Eurasian J. Agric. and Environ. Sci., 3(5): 697-702.
- Kökten K, Karaköy T, Bakoğlu A, Akçura M, 2010. Determination of Salinity Tolerance of Some Lentil (*Lens culinaris* M.) Varieties. Journal of Food, Agriculture & Environment, 8(1): 140- 143.
- Maas EV, Poss JA, Hoffman GJ, 1986. Salinity Sensitivity of Sorghum at Three Growth Stages. Irrigation Science, 7(1): 1-11.
- Mensah JK, Akomeah PA, Ikhajagbe B, Ekpekurede EO, 2006. Effects of salinity on germination, growth and yield of five groundnut genotypes. African Journal of Biotechnology, 5(20): 1973-1979.
- Nawaz K, Talat A, Iqra, Hussain K, Majeed A, 2010. Induction of Salt Tolerance in Two Cultivars of Sorghum (*Sorghum bicolor* L.) by Exogenous Application of Proline at Seedling Stage. World Applied Sciences Journal, 10(1): 93-99.
- Parlak M, Parlak AÖ, 2005. Sulama Suyu Tuzluluk Düzeylerinin Silajlık Sorgumun (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) Verimine ve Toprak Tuzluluğuna Etkisi. Tarım Bilimleri Dergisi, 12 (1): 8-13.
- Pholsen S, Kasikranan S, Pholsen P, Suksri A, 1998. Dry Matter Yield, Chemical Components and Dry Matter Degradability of Ten Sorghum Cultivars (*Sorghum bicolor* L. Moench) Grown on Oxidic Paleustult Soil. Pakistan Journal of Biological Sciences, 1(3): 228-231.
- Poonia SR, Pal R, 1979. The effect of organic manuring and water quality on water transmission parameters and sodication of a sandy loam soil. Agricultural Water Management, 2(2):163-175.
- Rivelli AR, Lovelli S, Nardiello I, Perniola M, Gherbin P, 2002. Growth and Yield Response of Paper Sorghum to Irrigation With Saline Water (*Sorghum bicolor* (L.) Moench x *Sorghum dochna* var. *technicum*-Basilicata). Rivista di Agronomia, 36(4): 333-338.
- Sağlamtimur T, Tansı V, Baytekin H, 1998. Yem Bitkileri Yetiştirme. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı No: 74. Adana.
- Shannon MC, 1978. Testing Salt Tolerance Variability Among Tall Wheatgrass Lines. Agronomy Journal, 70(5): 719-722.
- Skerman PJ, Riveros F, 1990. Tropical Grasses. FAO Plant Production and Protection Series No:23, pp 695-697, Rome
- Temel S, Keskin B, Şimşek U, Yılmaz İH, 2015. Performance of Some Forage Grass Species in Halomorphic Soil. Turkish Journal of Field Crops, 20(2): 131-141.
- Yurtseven E, Çaycı G, Sevimay CS, Öztürk A, Parlak M, Yalçın L, 2002. Tuzluluk ve Su Miktarlarının Macar Fiği (*Vicia pannonica* Crantz) Verimi ve Toprak Tuzluluğuna Etkisi: I. Yıkama Uygulanmayan Koşul. Tarım Bilimleri Dergisi, 8(1): 1-6.



## Bingöl Koşullarında Bazı Adi Fiğ Hat ve Çeşitlerinin (*Vicia sativa* L.) Tohum Verimi, Kes Verimi ve Kes Kalitesi Açısından Değerlendirilmesi

Erdal ÇAÇAN<sup>1</sup>, Mahmut KAPLAN<sup>2</sup>, Kağan KÖKTEN<sup>3</sup>, Halit TUTAR<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, Bingöl koşullarında bazı adi fiğ hat ve çeşitlerinin tohum verimi, kes verimi ve kes kalitesini belirlemek amacıyla 2014-2015 yılları arasında iki yıl süreyle yürütülmüştür. Çalışmada materyal olarak 21 adet adi fiğ hat ve çeşidi kullanılmıştır. Tesadüf blokları deneme desenine göre kurulan araştırmada; tohum verimi, kes verimi, bin tane ağırlığı, ham kül, ham protein oranı, ham protein verimi, asit deterjanda çözünmeyen lif (ADF), nötral deterjanda çözünmeyen lif (NDF), sindirilebilir kuru madde (SKM), kuru madde tüketimi (KMT) ve nispi yem değerlerine (NYD) ilişkin veriler ele alınmıştır. Araştırma sonucunda; tohum verimi 38.8-94.8 kg da<sup>-1</sup>, kes verimi 105.7-289.8 kg da<sup>-1</sup>, bin tane ağırlığı 37.9-56.3 g, ham kül %9.4-15.3, ham protein oranı %8.1-12.4, ham protein verimi 12.1-31.1 kg da<sup>-1</sup>, ADF %29.5-37.3, NDF %42.0-51.4, SKM %59.8-65.9, KMT %2.37-2.89 ve NYD 111.2-147.1 arasında değişmiştir. Bu parametreler açısından; Hat-1, GAP-2604, GAP-61721, Soner ve Alper genotiplerinin Bingöl ekolojik koşullarında üstün özellikler göstererek öne çıktığı tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Adi fiğ, kes verimi, kes kalitesi, korelasyon

## Evaluation of Some Common Vetch (*Vicia sativa* L.) Line and Cultivars in Terms of Seed Yield, Straw Yield and Straw Quality in Bingöl Conditions

**ABSTRACT:** This study was conducted to determine the seed yield, straw yield and quality of common vetch lines and cultivars for two years between 2014 and 2015 in Bingöl conditions. In the research; 21 different common vetch lines and cultivars were used as material. The study was carried out according to the randomized block design. In the study; seed yield, straw yield, thousand grain weight, crude ash, crude protein, crude protein yield, acid detergent fiber (ADF), neutral detergent fiber (NDF), digestible dry matter (DDM), dry matter intake (DMI) and relative feed value (RFV) characteristics were investigated. In the results of research; seed yield, straw yield, thousand grain weight, crude ash, crude protein, crude protein yield, ADF, NDF, DDM, DMI and RFV values ranged from 38.8-94.8 kg da<sup>-1</sup>, 105.7-289.8 kg da<sup>-1</sup>, 37.9-56.3 g, 9.4-15.3%, 8.1-12.4%, 12.1-31.1 kg da<sup>-1</sup>, 29.5-37.3%, 42.0-51.4%, 59.8-65.9%, 2.37-2.89% and 111.2-147.1 respectively. In terms of the examined parameters; the Hat-1, GAP-2604, GAP-61721, Soner and Alper genotypes were found to be superior over the others in Bingöl ecological conditions.

**Keywords:** Common vetch, straw yield, straw quality, correlation

<sup>1</sup> Erdal ÇAÇAN (0000-0002-9469-2495), Bingöl Üniversitesi, Genç Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>2</sup> Mahmut KAPLAN (0000-0002-6717-4115), Erciyes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Kayseri, Türkiye

<sup>3</sup> Kağan KÖKTEN (0000-0001-5403-5629), Halit TUTAR (0000-0002-9341-3503), Bingöl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bingöl, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Erdal ÇAÇAN, erdalcacan@gmail.com

## GİRİŞ

Genel olarak, ot ve tohum elde etmek amacıyla yetiştirilen fiğler, besin içeriklerinin çok yüksek olması sebebiyle hayvan besleme açısından yem değeri yüksek olan kıymetli bitkilerdir (Kurt, 2012). Fiğ (*Vicia*) cinsine ait dünyanın ılıman bölgelerine yayılmış 150 kadar tür bulunmakta olup, bunlardan bir tanesi de adi fiğ (*Vicia sativa*) türüdür (Er ve ark., 2011; Ekiz ve ark., 2011; Kurt, 2012).

Adi fiğ otu çok lezzetli ve besleyicidir. Her türlü hayvanın beslenmesinde başarı ile kullanılır (Açıkgöz, 2011). Yurdumuzda en fazla yetiştirilen fiğ türü adi fiğdir. Otu besleyici bir hayvan yemidir. Fiğ tanesi kırılmak suretiyle kesif yem olarak hayvanlara yedirilir. Fiğ tek yıllık bir yem bitkisi olduğu için ekim nöbeti bitkisi, yeşil gübre bitkisi, örtü bitkisi ve silo yemi olarak da yaygın bir şekilde kullanılır (Ekiz ve ark., 2011).

2016 yılı verilerine göre ülkemizde adi fiğden dane amaçlı olarak 391 560 dekarlık alanda 49 001 ton üretim elde edilmektedir. Dekar başına dane verimi ise 125 kg'dır. Bingöl iline ait istatistik bir veri bulunmamaktadır. Bingöl iline en yakın il olan Elazığ ilinde ise adi fiğ için ortalama dane veriminin ise 96 kg da<sup>-1</sup> olduğu bildirilmektedir (Anonim, 2017). Tane üretimi için hasat edilen fiğden, harman sonunda elde edilen fiğ samanı da (kes) hayvanlar tarafından sevilerek yenen bir yemdir (Açıkgöz, 2001; Ekiz ve ark., 2011).

Ülkemizde adi fiğlerin ot verimi, tohum verimi ve ot (kuru ot) kalitesi ile ilgili olarak (Karadağ ve Büyükburç, 2004; Çil ve ark., 2006; Erdurmuş ve ark., 2010; Babat ve Anlarsal, 2011; Kökten, 2011; Seydoşoğlu, 2014; Temel ve ark., 2015) bir çok araştırma yürütülmüştür. Ancak adi fiğlerde tohum verimi elde edildikten sonra geriye kalan samanın (kes) yem değeri açısından sahip olduğu kalitenin tespitine yönelik olarak yürütülen çalışmalar, yok denecek kadar az sayıdadır.

Bundan hareketle, Bingöl ekolojik koşullarında 21 adet adi fiğ hat ve çeşidinin tohum ve kes veriminin tespit edilmesi, tohumu alındıktan sonra geriye kalan keslere ait kalite özelliklerinin ortaya çıkarılması bu çalışmanın amacını oluşturmuştur.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu araştırma, Bingöl Üniversitesine ait uygulama ve araştırma alanında, kuru şartlarda ve iki yıl süreyle (2014-2015) yürütülmüştür. Araştırmada; 10 adet adi fiğ hattı ve 11 adet adi fiğ çeşidi olmak üzere toplam 21 adet adi fiğ genotipi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan genotipler ile temin edildikleri kuruluşlar Çizelge 1'de verilmiştir.

Bingöl iline ait bazı iklim verileri Meteoroloji Müdürlüğünden temin edilmiştir. Bingöl ilinin uzun yıllar ilk altı aylık ortalama sıcaklığı 8.4 °C (2014 yılı için 8.2 °C, 2015 yılı için 8.5 °C), toplam yağış miktarı 612.6 mm (2014 yılı için 620.3 mm, 2015 yılı için 604.8 mm) ve ortalama nispi nem değeri ise %61.9 (2014 yılı için %62.2, 2015 yılı için %61.5)'dur. Çizelge 2'de verilen 2014 ve 2015 yıllarına ait ilk altı aylık iklim verilerine bakıldığında; uzun yıllar ortalamasının üzerinde sıcaklık, uzun yıllar ortalamasına yakın nispi nem değeri ve uzun yıllar ortalamasının altında bir yağış miktarının alındığı görülmektedir.

Araştırma alanından alınan toprak örnekleri Bingöl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak-Bitki Analiz Laboratuvarında analiz ettirilmiştir. Analiz sonuçları daha önce belirlenen sınırlar kapsamında değerlendirilmiştir (Sezen, 1995; Karaman, 2012). Bu değerlendirme neticesinde; toprak yapısının tınlı, pH'sının hafif asidik (6.37), tuzsuz (%0.0066), organik madde (%1.26), kireç (%0.15) ve potasyum oranının az (24.45 kg/da) ve fosfor oranının orta (7.91 kg/da) olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 1.** Araştırmada Kullanılan Adı Fiğ Hat ve Çeşitleri ve Sağlandığı Kuruluşlar

No	Çeşitler	Sağlandığı Kuruluş	Hatlar	Sağlandığı Kuruluş
1	Dicle	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.	Hat-1	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
2	Soner	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.	Hat-2	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
3	Görkem	Dicle Üniversitesi Ziraat Fak.	Hat-7	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
4	Kralkızı	Dicle Üniversitesi Ziraat Fak.	Hat-8	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
5	Alper	Tarım İşletmeleri Genel Müd.	Hat-13	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
6	Selçuk-99	Tarım İşletmeleri Genel Müd.	Hat-17	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
7	Cumhuriyet-99	Tarım İşletmeleri Genel Müd.	GAP 61721	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
8	Kubilay-82	Ege Tarımsal Araştırma Enst. Müd.	GAP 2604	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
9	Uludağ	Uludağ Üniversitesi Ziraat Fak.	GAP 2490	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
10	Özveren	Doğu Akdeniz Tar. Arş.Enst.Müd.	GAP 59998	GAP Ulus.Tar.Arş.Eğt.Mrk.Müd.
11	Alnoğlu-2001	Tarla Bitkileri Mrk.Arş.Enst.Müd.		

**Çizelge 2.** Bingöl İline Ait Bazı İklim Verileri

AYLAR	Ortalama Sıcaklık (°C)		Toplam Yağış (mm)		Ortalama Nispi Nem (%)	
	2014	2015	2014	2015	2014	2015
<b>Ocak</b>	-0.4	1.8	143.1	147.2	71.3	75.1
<b>Şubat</b>	2.0	1.9	82.3	119.8	57.7	74.4
<b>Mart</b>	8.6	5.5	83.5	155.3	62.9	66.9
<b>Nisan</b>	13.2	10.7	41.6	66.7	53.3	60.1
<b>Mayıs</b>	17.2	16.4	63.2	21.2	52.1	53.9
<b>Haziran</b>	22.3	22.6	25.9	8.1	36.9	38.4
<b>Toplam/Ortalama</b>	<b>10.5</b>	<b>9.8</b>	<b>439.6</b>	<b>518.3</b>	<b>55.7</b>	<b>61.5</b>

Tarla denemesi, her iki yılda da Nisan ayının ilk haftasında önce pulluk, sonra kültivatör ve tapan çekilen arazide tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekerrürlü olacak şekilde kurulmuştur. Denemede parsel boyları 5 m, sıra arası mesafe 20 cm ve her parselde 6 sıra olacak şekilde el markörü yardımıyla ekim yapılmıştır. Ekimde dekara 8 kg tohumluk kullanılmıştır. Ekim ile birlikte dekara saf

madde üzerinden 4 kg azot (N) ve 10 kg fosfor ( $P_2O_5$ ) gübresi verilmiştir.

Altı sıra olarak ekimi yapılan her parselin 3 sırası tohum elde etmek amacıyla bırakılmıştır. Tohum amaçlı hasat, her iki yılda da bitkilerin en alt baklaların tamamen olgunlaştığı Temmuz ayının ilk haftasında yapılmıştır. Tohum amaçlı hasat

edilen parseller harman edilerek tane verimi ve kes verimi elde edilmiştir.

Her çeşitten 400 adet tohum tartılarak bin tane ağırlıkları elde edilmiştir. Her çeşidin, tohumu alındıktan sonra geriye kalan kesi 1 mm elek çapına sahip değirmende öğütülerek analizlerde kullanılmıştır. Yemlerin ham kül içeriği 550 °C'de 8 saat kül fırınında yakılarak saptanmıştır. Örneklerin, azot (N) içeriğinin saptanmasında Kjeldahl metodundan yararlanılmıştır.

Azot oranı 6.25 ile çarpılarak ham protein oranı hesaplanmıştır (AOAC, 1990). Nötral deterjanda çözünmeyen lif (NDF) ve asit deterjanda çözünmeyen lif (ADF) oranları, ANKOM 200 Fiber Analyzer (ANKOM Technology Corp. Fairport, NY, USA) cihazı kullanılarak tespit edilmiştir (Van Soest et al., 1991).

Sindirilebilir kuru madde ( $SKM=88.9 - (0.779 \times \%ADF)$ ), kuru madde tüketimi ( $KMT=120 / \%NDF$ ) ve nispi yem değerleri ( $NYD=(SKM \times KMT) / 1.29$ ) ise hesaplanarak elde edilmiştir (Morrison, 2003).

Araştırma sonuçları, JUMP istatistik paket programı kullanılarak tesadüf blokları deneme desenine göre varyans analizine tabi tutulmuştur. İstatistiksel olarak önemli çıkan sonuçlar %1 seviyesinde Tukey testi ile karşılaştırılmıştır.

Araştırmada incelenen özellikler arasındaki ilişkileri belirlemek için korelasyon katsayıları hesaplanmıştır (Kalaycı, 2005).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Adi fiğ hat ve çeşitlerinin tohum verimi, kes verimi, ham kül, ham protein oranı, asit deterjanda çözünmeyen lif, nötral deterjanda çözünmeyen lif, sindirilebilir kuru madde, kuru madde tüketimi

ve nispi yem değeri açısından genotipler ve yıllar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak %1 seviyesinde önemli olduğu, bin tane ağırlığı ve ham protein verimi açısından ise yıllar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olmadığı sadece genotipler arasındaki farklılığın ise %1 seviyesinde önemli olduğu görülmektedir.

### Tohum ve Kes Verimleri (kg da<sup>-1</sup>)

Adi fiğ hat ve çeşitlerinde tespit edilen tohum ve kes verimlerine ait ortalamalar Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge 3'te görüldüğü gibi; en yüksek tohum verimi 94.8 kg da<sup>-1</sup> ile GAP-2604 genotipinden elde edilmiştir. Bu genotipi 75.4 kg da<sup>-1</sup> ile Soner çeşidi izlemiştir.

En yüksek kes verimi de 289.8 kg da<sup>-1</sup> ile Soner çeşidinden elde edilmiş ve bu çeşidi istatistiksel olarak aynı grupta olan Kubilay-82 ve Uludağ çeşitleri izlemiştir.

Yıllara göre bakıldığında, en yüksek tohum verimi ortalaması (60.9 kg da<sup>-1</sup>) ile en yüksek kes verimi ortalamasının (216.8 kg da<sup>-1</sup>) 2014 yılında elde edildiği görülmektedir.

Her genotipin çevre koşullarına göstereceği tepki farklı olduğundan, genotipler arasında istatistiksel farklılıkların olması beklenen bir durumdur.

Ancak 2014 yılında alınan toplam yağışın 2015 yılına göre daha düşük olması ve 2014 yılında daha yüksek tohum ve kes verimi alınmış olması bir çelişki olarak görülebilir. Her ne kadar 2014 yılının ilk altı ayında daha yüksek yağış alınmış olsa da özellikle bitkilerin çiçeklenme ve meyve tutma dönemi olan Mayıs ve Haziran aylarında bölgenin 2015 yılına nazaran daha fazla yağış aldığı görülmektedir (Çizelge 2).

Bu durum 2014 yılında daha yüksek tohum ve kes verimi elde edilmesine sebebiyet vermiştir.

Çizelge 3. Adı fiğ genotiplerinde saptanan tohum verimi ve kes verimi

No	Çeşitler	Tohum Verimi (kg da <sup>-1</sup> )			Kes Verimi (kg da <sup>-1</sup> )		
		2014	2015	Ortalama	2014	2015	Ortalama
1	HAT-1	67.5	62.7	65.1 b-d**	161.3	157.1	159.2 gh**
2	HAT-2	42.7	38.2	40.4 i	142.7	138.7	140.7 h
3	HAT-7	56.0	49.8	52.9e-g	197.6	187.1	192.3 f
4	HAT-8	64.3	58.2	61.3 c-e	198.9	184.0	191.4 f
5	HAT-13	41.5	36.0	38.8 i	152.1	143.9	148.0 h
6	HAT-17	70.2	55.7	62.9 c-e	194.1	180.2	187.2 fg
7	Dicle	46.5	45.5	46.0 f-i	241.3	212.4	226.9 de
8	Görkem	55.2	50.2	52.7e-h	271.9	240.9	256.4 b-d
9	Kralkızı	46.8	37.8	42.3 hi	106.8	104.7	105.7 i
10	Alper	53.0	55.3	54.2 ef	207.7	194.2	200.9 ef
11	Soner	76.7	74.2	75.4 b	315.8	263.8	289.8 a
12	Selçuk-99	44.7	41.2	42.9 g-i	257.7	238.4	248.1 cd
13	Cumhuriyet-99	64.2	58.5	61.3 c-e	271.4	233.3	252.4 b-d
14	Kubilay-82	66.0	54.8	60.4 c-e	288.8	270.7	279.7 ab
15	GAP 61721	62.3	55.2	58.8 de	212.4	188.2	200.3 ef
16	GAP 2604	101.0	88.7	94.8 a	194.7	190.9	192.8 f
17	GAP 2490	60.7	57.0	58.8 de	191.8	176.9	184.3 fg
18	GAP 59998	49.3	41.7	45.5 f-i	223.4	184.4	203.9 ef
19	Uludağ	74.8	66.2	70.5 bc	279.2	244.2	261.7 a-c
20	Özveren	61.0	57.3	59.2 de	211.1	192.9	202.0 ef
21	Alinoğlu-2001	74.2	64.2	69.2 b-d	232.0	180.0	206.0 ef
<b>Ortalama</b>		<b>60.9 A**</b>	<b>54.7 B</b>	<b>57.8</b>	<b>216.8 A**</b>	<b>195.6 B</b>	<b>206.2</b>

\*\* ) %1 Seviyesinde önemli, CV<sub>(tohum)</sub>:%8.53, CV<sub>(kes)</sub>:%7.13

Yapılan benzer çalışmalarda tohum verimi; Temel ve Tan (2002) tarafından 69.0 kg da<sup>-1</sup>, Karadağ ve Büyükburç (2004) tarafından 57.7-80.1 kg da<sup>-1</sup>, Çil ve ark. (2006) tarafından 212-384 kg da<sup>-1</sup>, Erdurmuş ve ark. (2010) tarafından 203.1-315.3 kg da<sup>-1</sup>, Kökten (2011) tarafından 78.0 kg da<sup>-1</sup>, Babat ve Anlarsal (2011) tarafından 40.28-170.8 kg da<sup>-1</sup>, Seydoşoğlu (2014) tarafından 92.2-293.7 kg da<sup>-1</sup> ve Gül ve ark. (2015) tarafından 151.7 kg da<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir.

Kes verimi ise Temel ve Tan (2002) tarafından 317.6 kg da<sup>-1</sup>, Karadağ ve Büyükburç (2004) tarafından 188.4-309.2 kg da<sup>-1</sup>, Kökten (2011)

tarafından 242.7 kg da<sup>-1</sup>, Babat ve Anlarsal (2011) tarafından 170.0-405.0 kg da<sup>-1</sup>, Gül ve ark. (2015) tarafından ise 314.8 kg da<sup>-1</sup> olarak elde edildiği bildirilmiştir.

Tohum ve kes verimi ile ilgili olarak elde edilen bulguların, soğuk ekolojilerden elde edilen (Temel ve Tan, 2002; Karadağ ve Büyükburç, 2004; Kökten, 2011) bulgular ile benzerlik gösterirken, iklimi sıcak geçen ekolojilerden elde edilen bulgulardan daha düşük olduğu (Çil ve ark., 2006; Erdurmuş ve ark., 2010; Babat ve Anlarsal, 2011; Seydoşoğlu, 2014; Gül ve ark., 2015) görülmektedir.

**Bin tane ağırlığı (g) ve ham kül oranı (%)**

Adi fiğ hat ve çeşitlerinde tespit edilen bin tane ağırlığı ve ham kül oranlarına ait ortalamalar Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelge 4'te görüldüğü gibi; en yüksek bin tane ağırlığı 56.3 g ile GAP-2490 genotipinden elde edilmiştir. Bunu istatistiksel olarak aynı grupta olan GAP-59998, Almoğlu-2001, Özveren, Cumhuriyet-99, Hat-8 ve Hat-17 genotipleri izlemiştir. En düşük ham kül oranı da %9.4 ile Hat-13 ve %9.5 ile Selçuk-99 genotiplerinden elde edilmiştir. Bin tane ağırlığı açısından yıllar arasında istatistiksel bir farklılık görülmemiş olup, en düşük ham kül oranının da (%10.8) 2014 yılında edildiği görülmektedir. Bin tane ağırlığı ile tohum verimi arasında pozitif bir ilişki bulunmaktadır (Çizelge 9). Dolayısıyla tohum veriminin yüksek olarak

elde edildiği çalışmalarda bin tane ağırlığı da yüksek çıkmaktadır. Ham kül oranı ile kes verimi arasında ise negatif bir ilişki bulunmaktadır (Çizelge 9). Örneğin kes veriminin düşük olduğu 2015 yılında ham kül oranının en yüksek değerini verdiği görülmektedir.

Yapılan benzer çalışmalarda bin tane ağırlığı; Karadağ ve Büyükburç (2004) tarafından 56.9-69.7 g, Çil ve ark. (2006) tarafından 36.7-88.6 g, Erdurmuş ve ark. (2010) tarafından 57.9-83.1 g, Kökten (2011) tarafından 55.1 g, Babat ve Anlarsal (2011) tarafından 49.30-62.67 kg da<sup>-1</sup>, Seydoşoğlu (2014) tarafından 46.5-84.5 kg da<sup>-1</sup> ve Gül ve ark. (2015) tarafından 50.59 g olarak bildirilmiştir. Fiğ samanında ham kül oranı, Bayram (1997) tarafından %8.84 ve Şehu ve ark. (1998) tarafından ise %9.55 olarak bildirilmiştir.

**Çizelge 4.** Adi fiğ genotiplerinde saptanan bin tane ağırlığı ve ham kül oranları

No	Çeşitler	Bin Tane Ağırlığı (g)			Ham Kül (%)		
		2014	2015	Ortalama	2014	2015	Ortalama
1	HAT-1	48.9	48.7	48.8 d-f**	12.2	12.5	12.4 b-e**
2	HAT-2	40.0	39.9	39.9 hi	14.2	12.0	13.1 a-c
3	HAT-7	45.8	45.4	45.6 e-g	15.3	15.3	15.3 a
4	HAT-8	53.7	53.5	53.6 a-d	13.9	14.4	14.1 ab
5	HAT-13	37.6	38.2	37.9 i	8.5	10.3	9.4 f
6	HAT-17	53.6	53.5	53.6 a-d	10.6	14.9	12.8 a-d
7	Dicle	46.1	45.8	46.0 e-g	9.8	13.8	11.8 b-f
8	Görkem	42.1	42.0	42.1 g-i	9.9	10.0	9.9 ef
9	Kralkızı	46.4	44.6	45.5 e-g	10.3	11.3	10.8 c-f
10	Alper	49.5	49.4	49.4 c-e	9.5	12.8	11.2 c-f
11	Soner	43.8	43.3	43.6 f-h	9.9	9.5	9.7 ef
12	Selçuk-99	42.5	42.6	42.5 g-i	8.8	10.1	9.5 f
13	Cumhuriyet-99	52.4	52.0	52.2 a-d	9.1	11.3	10.2 d-f
14	Kubilay-82	49.8	49.2	49.5 c-e	11.8	8.1	9.9 ef
15	GAP 61721	50.4	50.2	50.3 b-e	9.6	10.0	9.8 ef
16	GAP 2604	45.6	45.9	45.7 e-g	11.2	10.0	10.6 c-f
17	GAP 2490	56.4	56.2	56.3 a	10.0	12.7	11.3 b-f
18	GAP 59998	55.0	54.8	54.9 ab	10.3	13.9	12.1 b-f
19	Uludağ	45.8	45.0	45.4 e-g	10.1	10.8	10.4 c-f
20	Özveren	53.8	54.0	53.9 a-d	10.4	12.1	11.2 c-f
21	Almoğlu-2001	53.7	54.6	54.2 a-c	10.4	11.1	10.8 c-f
<b>Ortalama</b>		48.2 <sup>ÖD</sup>	48.0	48.1	10.8 B**	11.8 A	11.3

\*\* ) %1 Seviyesinde önemli, ÖD: Önemli değil, CV<sub>(BDA)</sub>:%5.12, CV<sub>(Kül)</sub>:%11.75

### Ham Protein Oranı (%) ve Ham Protein Verimi (kg da<sup>-1</sup>)

Adi fiğ çeşitlerinde tespit edilen ham protein oranları ve ham protein verimlerine ait ortalamalar Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelge 5'te görüldüğü gibi; en yüksek ham protein oranı %12.4 ile GAP-61721 genotipinden elde edilmiştir. En yüksek ham protein verimi de 31.1 kg da<sup>-1</sup> ile Kubilay-82 genotipinden elde edilirken, bu genotipi istatistiksel olarak aynı grupta yer alan Görkem, Uludağ, Soner, Selçuk-99 ve Cumhuriyet-99 genotipleri izlemiştir. Yıllara göre bakıldığında, ham protein verimi açısından yıllar arasında istatistiksel bir farklılık görülmemiş olup, en yüksek ham protein oranı ortalaması da %10.9 ile 2015 yılında elde edildiği görülmektedir.

Ham protein oranı ile tohum verimi arasında negatif bir ilişki bulunmaktadır. Dolayısıyla tohum veriminin yüksek elde edildiği 2014 yılında daha düşük ham protein oranı elde edilmiştir. Genotiplerin ham protein verimi arasındaki farklılığı doğrudan kes verimi ve ham protein oranı ile ilgilidir (Çizelge 9). Çünkü ham protein verimi, kes verimi ile ham protein oranının çarpılması ile elde edilen bir değerdir.

Fiğ samanında ham protein oranı ile ilgili olarak elde edilen bulguların Bayram (1997) tarafından %10.44 ve Şehu ve ark. (1998) tarafından %9.34 olarak elde edilen bulgular ile benzerlik gösterdiği görülmektedir.

**Çizelge 5.** Adi fiğ genotiplerinde saptanan ham protein oranı ve ham protein verimi

No	Çeşitler	Ham Protein Oranı (%)			Ham Protein Verimi (kg da <sup>-1</sup> )		
		2014	2015	Ortalama	2014	2015	Ortalama
1	HAT-1	9.3	11.8	10.6 a-d**	15.0	18.6	16.8 ef**
2	HAT-2	11.3	11.1	11.2 a-d	16.1	15.5	15.8 ef
3	HAT-7	9.1	12.8	10.9 a-d	17.9	24.0	20.9 de
4	HAT-8	8.9	7.2	8.1 e	17.8	13.2	15.5 ef
5	HAT-13	10.9	9.3	10.1 a-e	16.7	13.3	15.0 ef
6	HAT-17	9.9	12.5	11.2 a-d	19.3	22.5	20.9 de
7	Dicle	7.0	11.1	9.1 c-e	16.9	23.7	20.3 de
8	Görkem	12.5	11.1	11.8 ab	34.1	26.7	30.4 ab
9	Kralkızı	10.6	12.3	11.4 a-c	11.3	12.9	12.1 f
10	Alper	9.4	11.0	10.2 a-e	19.5	21.3	20.4 de
11	Soner	8.9	9.5	9.2 c-e	28.1	25.0	26.5 a-d
12	Selçuk-99	10.4	10.1	10.3 a-e	26.8	24.2	25.5 a-d
13	Cumhuriyet-99	10.1	9.9	10.0 a-e	27.5	23.0	25.3 a-d
14	Kubilay-82	10.8	11.5	11.1 a-d	31.1	31.0	31.1 a
15	GAP 61721	10.6	14.2	12.4 a	22.5	26.6	24.6 b-d
16	GAP 2604	6.6	11.0	8.8 de	12.8	21.0	16.9 ef
17	GAP 2490	8.4	10.1	9.2 c-e	16.2	17.8	17.0 ef
18	GAP 59998	11.3	8.9	10.1 a-e	25.3	16.4	20.9 de
19	Uludağ	10.4	12.1	11.2 a-d	28.9	29.5	29.2 a-c
20	Özveren	11.9	11.6	11.8 ab	25.1	22.4	23.8 cd
21	Alinoğlu-2001	10.2	9.4	9.8 b-e	23.6	16.9	20.2 de
<b>Ortalama</b>		9.9 B**	10.9 A	10.4	21.5 <sup>ÖD</sup>	21.2	21.4

\*\* %1 Seviyesinde önemli, ÖD: Önemli değil, CV<sub>(HD)</sub>:%11.29, CV<sub>(HPV)</sub>:%14.12

**Asit deterjanda ve nötral deterjanda çözünmeyen lif oranları (%)**

Adi fiğ genotiplerinde tespit edilen ADF ve NDF ortalamaları Çizelge 6'da verilmiştir. Çizelge 6'da görüldüğü gibi; en düşük ADF oranı %29.5 Alper çeşidinden ve en düşük NDF oranı ise %42.0 ile Hat-1 genotipinden elde edilmiştir. Yıllara göre

bakıldığında en düşük ADF oranı (%28.2) ve en düşük NDF oranının (%42.7) 2014 yılında elde edildiği görülmektedir. ADF ve NDF ile ham protein oranı arasında pozitif bir ilişki bulunmaktadır (Çizelge 9). Ham protein oranının en yüksek değerini verdiği 2015 yılında ADF ve NDF'nin de en yüksek değerini verdiği görülmektedir.

**Çizelge 6.** Adi fiğ genotiplerinde saptanan ADF ve NDF oranları

No	Çeşitler	ADF (%)			NDF (%)		
		2014	2015	Ortalama	2014	2015	Ortalama
1	HAT-1	25.3	35.8	30.5 bc**	37.6	46.4	42.0 e **
2	HAT-2	28.1	42.5	35.3 ab	40.5	53.3	46.9 a-e
3	HAT-7	26.0	39.9	32.9 a-c	38.6	49.0	43.8 de
4	HAT-8	32.4	35.8	34.1 a-c	48.6	47.0	47.8 a-e
5	HAT-13	27.7	43.2	35.4 ab	42.4	58.2	50.3 a-c
6	HAT-17	28.7	38.5	33.6 a-c	41.5	49.7	45.6 a-e
7	Dicle	26.6	37.9	32.2 a-c	43.7	50.8	47.3 a-e
8	Görkem	31.0	42.9	36.9 a	46.4	54.0	50.2 a-c
9	Kralkızı	27.3	37.1	32.2 a-c	43.2	47.7	45.4 b-e
10	Alper	27.2	31.8	29.5 c	42.9	49.5	46.2 a-e
11	Soner	26.9	44.9	35.9 ab	44.8	58.0	51.4 a
12	Selçuk-99	33.0	40.1	36.5 a	46.4	51.4	48.9 a-d
13	Cumhuriyet-99	28.1	36.6	32.4 a-c	44.2	49.1	46.7 a-e
14	Kubilay-82	30.3	44.3	37.3 a	45.7	56.6	51.1 ab
15	GAP 61721	28.1	40.1	34.1 a-c	43.3	54.5	48.9 a-d
16	GAP 2604	28.0	43.6	35.8 ab	41.5	55.5	48.5 a-d
17	GAP 2490	32.8	39.9	36.3 a	45.7	51.8	48.7 a-d
18	GAP 59998	25.3	38.9	32.1 a-c	38.9	50.9	44.9 c-e
19	Uludağ	27.0	41.5	34.3 a-c	42.0	50.3	46.1 a-e
20	Özveren	26.3	40.4	33.3 a-c	38.9	49.9	44.4 c-e
21	Almoğlu-2001	26.3	39.4	32.8 a-c	40.2	52.2	46.2 a-e
<b>Ortalama</b>		28.2 B**	39.8 A	34.0	42.7 B**	51.7 A	47.2

\*\* ) %1 Seviyesinde önemli, CV<sub>(ADF)</sub>:%7.60, CV<sub>(NDF)</sub>:%5.86

Bayram (1997) tarafından fiğ samanında NDF oranı %62.63, Şehu ve ark. (1998) tarafından fiğ samanında ADF oranı %43.35, NDF oranı %65.44 olarak elde edildiği bildirilmiştir. ADF ve NDF

oranlarındaki farklılıklar doğrudan biçim zamanı ile ilgilidir. Erken yapılan biçimlerde ADF ve NDF oranları daha düşük, geç yapılan biçimlerde ise ADF ve NDF oranları daha yüksek çıkmaktadır. Ayrıca ADF



ve NDF tespitinde kullanılan yöntemlerin farklılığı da ADF ve NDF sonuçlarının farklı çıkmasına sebebiyet verebilmektedir.

### Sindirilebilir kuru madde ve kuru madde tüketimi (%)

Adi fiğ genotiplerinde tespit edilen sindirilebilir kuru madde ve kuru madde tüketimine ait ortalamalar

Çizelge 7’de verilmiştir. Çizelge 7’de görüldüğü gibi; en yüksek SKM oranı %65.9 ile Alper çeşidinden elde edilirken, en düşük SKM oranı Görkem, Selçuk-99, Kubilay-82 ve GAP 2490 genotiplerinden elde edilmiştir.

En yüksek SKM oranı ortalaması %66.9 ile 2014 yılında elde edilirken, genotiplerin iki yıllık SKM oranı ortalaması da %62.4 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 7. Adi fiğ genotiplerinde saptanan SKM ve KMT oranları

No	Çeşitler	Sindirilebilir Kuru Madde (%)			Kuru Madde Tüketimi (%)		
		2014	2015	Ortalama	2014	2015	Ortalama
1	HAT-1	69.2	61.0	65.1 ab**	3.20	2.59	2.89 a**
2	HAT-2	67.0	55.8	61.4 bc	3.01	2.25	2.63 a-e
3	HAT-7	68.7	57.9	63.3 a-c	3.11	2.45	2.78 ab
4	HAT-8	63.7	61.0	62.3 a-c	2.47	2.55	2.51 b-e
5	HAT-13	67.3	55.2	61.3 bc	2.84	2.06	2.45 b-e
6	HAT-17	66.5	58.9	62.7 a-c	2.90	2.41	2.66 a-e
7	Dicle	68.2	59.4	63.8 a-c	2.75	2.36	2.56 a-e
8	Görkem	64.8	55.5	60.1 c	2.58	2.22	2.40 c-e
9	Kralkızı	67.7	60.0	63.8 a-c	2.79	2.52	2.65 a-e
10	Alper	67.7	64.1	65.9 a	2.80	2.43	2.62 a-e
11	Soner	67.9	54.0	61.0 bc	2.68	2.07	2.38 de
12	Selçuk-99	63.2	57.7	60.4 c	2.59	2.33	2.46 b-e
13	Cumhuriyet-99	67.0	60.4	63.7 a-c	2.72	2.44	2.58 a-e
14	Kubilay-82	65.3	54.4	59.8 c	2.63	2.12	2.37 e
15	GAP 61721	67.0	57.6	62.3 a-c	2.78	2.20	2.49 b-e
16	GAP 2604	67.1	55.0	61.0 bc	2.89	2.16	2.53 b-e
17	GAP 2490	63.4	57.8	60.6 c	2.62	2.32	2.47 b-e
18	GAP 59998	69.2	58.6	63.9 a-c	3.09	2.36	2.72 a-d
19	Uludağ	67.8	56.6	62.2 a-c	2.86	2.39	2.63 a-e
20	Özveren	68.4	57.4	62.9 a-c	3.08	2.40	2.74 a-c
21	Alınoğlu-2001	68.4	58.2	63.3 a-c	2.99	2.30	2.64 a-e
<b>Ortalama</b>		<b>66.9 A**</b>	<b>57.9 B</b>	<b>62.4</b>	<b>2.83 A**</b>	<b>2.33 B</b>	<b>2.58</b>

\*\* ) %1 Seviyesinde önemli, CV<sub>(SKM)</sub>:%3.22, CV<sub>(KMT)</sub>:%6.34

En yüksek KMT oranı %2.89 ile Hat-1 genotipinden elde edilirken, en düşük KMT oranı %2.37 ile Kubilay-82 genotipinden elde edilmiştir. En yüksek

KMT oranı ortalaması %2.83 ile 2014 yılında elde edilirken, genotiplerin iki yıllık KMT oranı ortalaması %2.58 olarak tespit edilmiştir.

### Nispi yem değeri

Adi fiğ genotiplerinde tespit edilen nispi yem değerine ait ortalamalar Çizelge 8'de verilmiştir. Çizelge 8'de görüldüğü gibi; en yüksek NYD 147.1 ile Hat-1 genotipinden elde edilirken, en düşük NYD

111.2 ile Kubilay-82 genotipinden elde edilmiştir. Yıllara göre bakıldığında en yüksek NYD 147.0 ile 2014 yılında elde edilirken, en düşük NYD 104.9 ile 2015 yılında elde edilmiştir. Genotiplerin iki yıllık NYD ortalaması 126.0 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 8. Adi fiğ genotiplerinde saptanan nispi yem değeri

No	Çeşitler	Nispi Yem Değeri		
		2014	2015	Ortalama
1	HAT-1	171.8	122.5	147.1 a**
2	HAT-2	157.0	97.3	127.1 a-d
3	HAT-7	165.6	110.0	137.8 ab
4	HAT-8	122.0	120.7	121.4 b-d
5	HAT-13	148.7	88.4	118.5 b-d
6	HAT-17	149.6	110.3	129.9 a-d
7	Dicle	145.3	108.8	127.0 a-d
8	Görkem	129.8	95.7	112.7 cd
9	Kralkızı	146.5	117.1	131.8 a-d
10	Alper	147.2	120.5	133.9 a-d
11	Soner	141.3	86.6	113.9 b-d
12	Selçuk-99	126.7	104.4	115.6 b-d
13	Cumhuriyet-99	141.6	114.4	128.0 a-d
14	Kubilay-82	133.0	89.3	111.2 d
15	GAP 61721	144.3	98.3	121.3 b-d
16	GAP 2604	150.3	92.1	121.2 b-d
17	GAP 2490	128.9	104.0	116.5 b-d
18	GAP 59998	165.5	107.2	136.4 a-c
19	Uludağ	150.6	104.7	127.6 a-d
20	Özveren	163.4	107.1	135.2 a-d
21	Alnoğlu-2001	158.7	103.7	131.2 a-d
<b>Ortalama</b>		147.0 A**	104.9 B	126.0

\*\* ) %1 Seviyesinde önemli, CV:%9.17

ADF ve NDF oranları ile SKM, KMT ve NYD arasında negatif bir ilişki bulunmaktadır (Çizelge 9). ADF ve NDF oranlarının en yüksek değerlerini verdiği

2015 yılında, SKM, KMT ve NYD'nin en düşük değerlerini verdiği görülmektedir.

### Özellikler arası ilişkiler

Adi fiğ genotiplerinde incelenen özellikler arasında saptanan korelasyon katsayıları Çizelge 9'da verilmiştir. Çizelge 9'da görüldüğü gibi, tohum

veriminin kes verimi ile arasında çok önemli ve olumlu, bin tane ağırlığı ile arasında önemli ve olumlu ancak ham protein oranı ile arasında çok önemli ve negatif bir ilişkinin olduğu görülmektedir.

Kes veriminin ham protein verimi ile arasında çok önemli ve olumlu, ham kül oranı ile arasında çok önemli ve negatif bir ilişki olduğu görülmektedir. Ham protein oranının ham protein verimi ve ADF ile arasında çok önemli ve olumlu, NDF ile arasında önemli ve

olumlu, SKM ile arasında çok önemli ve negatif, KMT ve NYD ile arasında ise önemli ve negatif bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Ham protein verimi ile ham kül oranı arasında çok önemli ve negatif bir ilişki olduğu görülmektedir.

**Çizelge 9.** Araştırmada incelenen özellikler arasında bulunan korelasyon katsayıları

	KV	BDA	HPO	HPV	HK	ADF	NDF	SKM	KMT	NYD
<b>TV</b>	0.346**	0.222*	-0.263**	0.163	-0.108	-0.173	-0.152	0.173	0.155	0.168
<b>KV</b>		0.047	-0.079	0.832**	-0.351**	-0.103	0.004	0.103	-0.015	0.031
<b>BDA</b>			-0.083	0.007	0.137	-0.099	-0.157	0.099	0.132	0.113
<b>HPO</b>				0.477**	-0.026	0.264**	0.189*	-0.264**	-0.182*	-0.217*
<b>HPV</b>					-0.318**	0.065	0.114	-0.065	-0.117	-0.098
<b>HK</b>						0.096	-0.051	-0.096	0.033	-0.027
<b>ADF</b>							0.918**	-1.000**	-0.904**	-0.958**
<b>NDF</b>								-0.918**	-0.991**	-0.981**
<b>SKM</b>									0.904**	0.958**
<b>KMT</b>										0.987**

\*)%5 düzeyinde önemli, \*\*)%1 düzeyinde önemli; TV=Tohum verimi, KV=Kes verimi, BDA=Bin tane ağırlığı HP=Ham protein, HPV= Ham protein verimi, HK=Ham kül

ADF ile NDF arasında çok önemli ve olumlu bir ilişki bulunmaktadır. Ancak hem ADF hem de NDF'nin SKM, KMT ve NYD ile aralarında çok önemli ve negatif bir ilişki olduğu görülmektedir. SKM'nin KMT

ve NYD ile arasında ve KMT'nin de NYD ile arasında çok önemli ve olumlu bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir.

## SONUÇ

Çalışmada; en yüksek tohum verimi GAP-2604, en yüksek kes verimi Soner, en yüksek bin tane ağırlığı GAP-2490, en düşük ham kül oranı Hat-13 ve Selçuk-99, en yüksek ham protein oranı GAP-61721, en yüksek ham protein verimi Kubilay-82, en düşük ADF oranı Alper, en düşük NDF oranı Hat-1, en yüksek SKM oranı Alper, en yüksek KMT oranı Hat-

1 ve yine en yüksek NYD oranı Hat-1 genotiplerinden elde edilmiştir. Bu bilgiler ışığında dekara elde edilen tohum ve kes veriminin fazlalığından dolayı GAP-2604 ve Soner, ham protein oranının yüksekliğinden dolayı GAP-61721 ve ADF ve NDF oranlarının düşüklüğü NYD'nin yüksekliğinden dolayı Hat-1 ve Alper genotiplerinin üstün özellikler göstererek öne çıktığı tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Açıkgöz E, 2001. Yem Bitkileri. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayın No: 182, 95 s.
- Açıkgöz E, 2011. Yem Bitkileri Yetiştiriciliği. Süt Hayvancılığı, Eğitim Merkezi Yay. Hayvancılık Serisi.

- Anonim, 2017. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri Veri Tabanı. [http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=1001](http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001). (Erişim tarihi: 31 Aralık, 2017).
- AOAC, 1990. Association of Official Analytical Chemists. Official Method of Analysis. 15th.ed. Washington, DC. USA. 66 p.

- Babat S, Anlarsal AE, 2011. Diyarbakır ekolojik koşullarında bazı adi fiğ (*Vicia sativa* L.) çeşitlerinin verim ve verim öğelerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 26(3): 37-46.
- Bayram İ, 1997. Bazı tarımsal artıkların beyaz çürükçül mantarlarla delignifiye edilerek yem değerlerinin artırılma olanaklarının araştırılması. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 44: 1-9.
- Çil A, Çil AN, Yücel C, 2006. Bazı adi fiğ (*Vicia sativa* L.) hatlarının Harran Ovası koşullarına adaptasyonu. Harran Üniv. Ziraat Fak. Dergisi, 10(1/2): 53-61.
- Er C, Başalma D, Ekiz H, Sancak C, 2011. Tarla Bitkileri-II. T.C. Anadolu Üniversitesi Yayını No:2254.
- Erdurmuş C, Çeçen S, Yücel C, 2010. Antalya koşullarında bazı yaygın fiğ (*Vicia sativa*) hat ve çeşitlerinin verim ve verim özelliklerinin belirlenmesi. Akdeniz Üniv. Ziraat Fak. Derg., 23(1):53-60.
- Ekiz H, Altınok S, Sancak C, Sevimay CS, Kendir H, 2011. Tarla Bitkileri. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No:1588, 491 s.
- Gül İ, Gül Dumlu Z, Tan M, 2015. Yerli fiğ (*Vicia sativa* L.)'de kimyasal gübre, ahır gübresi ve bazı toprak düzenleyicilerin ot ve tohum verimine etkileri. Iğdır Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1): 65-72.
- Karadağ Y, Büyükburç U, 2004. Tokat-Kozova koşullarında farklı tohumluk miktarlarının bazı adi fiğ (*Vicia sativa* L.) çeşitlerinde ot ve tohum verimine etkisi. Tarım Bilimleri Dergisi, 10(2): 149-157.
- Karaman MR, 2012. Bitki Besleme. Gübretaş Rehber Kitaplar Dizisi:2. Editör: Zengin, M., Toprak ve Bitki Analiz Sonuçlarının Yorumlanmasında Temel İlkeler (Bölüm 12), 874 s.
- Kalaycı M, 2005. Örneklerle Jump Kullanımı ve Tarımsal Araştırma İçin Varyans Analiz Modelleri. Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, Yayın No:21.
- Kökten K, 2011. Bingöl ekolojik koşullarında bazı adi fiğ (*Vicia sativa* L.) hat ve çeşitlerinde tohum verimi ve bazı tarımsal özelliklerin belirlenmesi. Bingöl Üniversitesi Fen Bil. Dergisi, 1(2):81-85.
- Kurt O, 2012. Tarla Bitkileri Yetiştirme Tekniği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, No:44, 171 s.
- Morrison JA, 2003. Hay and Pasture Management, Chapter 6. Illinois Agronomy Handbook, 72 p.
- Seydoşoğlu S, 2014. Diyarbakır ekolojik koşullarında bazı yaygın fiğ (*Vicia sativa* L.) genotiplerinin verim ve verim unsurlarının belirlenmesi. Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi, (2014)1: 117-227.
- Sezen Y, 1995. Gübreler ve Gübreleme. Atatürk Üniversitesi Yayınları No:679, Ziraat Fakültesi Yayınları No:303, Erzurum, 15 s.
- Şehu A, Yalçın S, Önel AG, Koçak D, 1998. Kaba yemlerin bazı özelliklerinden yararlanarak kuzularda kuru madde tüketimi ve canlı ağırlık artışının belirlenmesi. Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences 22: 475-483.
- Temel S, Tan M, 2002. Erzurum şartlarında adi fiğ (*Vicia sativa* L.)'in ekim ve hasat zamanlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fak. Dergisi, 33(4): 363-368.
- Temel S, Keskin B, Yıldız V, Kır A E, 2015. Iğdır ovası taban koşullarında adi fiğ (*Vicia sativa* L.) çeşitlerinin kuru ot verimi ve kalitesi özelliklerinin incelenmesi. Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der., 5(3): 67-76.
- Van Soest PJ, Robertson J B, Lewis B A, 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. J. Dairy Sci., 74: 3583-3597.

## Impact of Different Sowing Rates and Cutting Times on Quality Properties of Kentucky Bluegrass (*Poa pratensis* L. cv. Geronimo)\*

Hakkı AKDENİZ<sup>1</sup>, İbrahim HOSAFLOĞLU<sup>2</sup>, Bilal KESKİN<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** The current study was conducted to investigate the influence of different seed sowing rates 5, 10, 15, 20 and 25 g m<sup>-2</sup> and five cutting times (T1:15 June, T2: 15 July, T3:15 August, T4: 15 September and T5:15 October 2013) on yield and the quality characteristics of Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L. cv. Geronimo). The experiment was carried out in a Completely Randomised Block Design with three replications. The experiment was conducted at the Agricultural Application and Research Centre of Iğdır University in 2013. The investigated characters were measured, the covering rate, green grass yield, the plant height, colour, leaf width and turfgrass quality in the trial. The results indicated that 5, 10, 15, 20 and 25 of seed density per m<sup>-2</sup> produced covering rate 8.5, 22.7, 49.6, 51.8 and 57.0 (%); green grass yield 83.3, 218.7, 415.3, 457.3 and 514.0 g m<sup>-2</sup>; plant height 7.9, 7.9, 8.4, 8.6 and 8.3 cm; color 5.6, 5.6, 5.9, 5.9 and 6.0 (1-9 scala); leaf size 1.13, 1.19, 1.12, 1.14 and 1.14 mm; turf grass quality ranged from 1.19, 3.07, 4.93, 5.42 and 5.50 (1-9 scala). Under the environment conditions of Iğdır, the highest green yield of grass, coverage ratio, colour and turfgrass quality were achieved by the application of 25 g seeds per m<sup>-2</sup>. In respect of cutting times, the highest green yield and coverage rate were produced at T5 time, as well as the highest colour at T5, T1 and T2 times, respectively and turf grass quality was obtained at T5 and T4 times in the application of 25 g seeds per m<sup>2</sup> during the establishing year. Accordingly, it can be concluded that the rates of seed to be recommended in 25 g per square, when all the features examined are taken into account of *Poa* grown in landscape establishment under the Iğdır ecological conditions.

**Keywords:** Cutting time, *Poa pratensis* L., seed quantity, turfgrass quality

## Farklı Tohum Oranları ve Biçim Zamanlarının Çayır salkım otunun (*Poa pratensis* L. Geronimo) Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri

**ÖZET:** Bu çalışma, farklı tohum oranı (5, 10, 15, 20 ve 25 g m<sup>-2</sup>) ve yıl içerisinde beş ayrı biçim zamanında (T1:15 Haziran, T2:15 Temmuz, T3:15 Ağustos, T4:15 Eylül ve T5:15 Ekim 2013) biçilen çayır salkım otu (*Poa pratensis* L. Cv. Geronimo)'nun verim ve kalite özelliklerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Deneme, 2013 yılında, Iğdır Üniversitesi'nin Tasımsal Uygulama ve Araştırma Merkezinde, Şansa Bağlı Bloklar Deneme desenine göre üç tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. Çalışmada, bitki boyu, yaş ot verimi, yaprak eni, kaplama oranı, renk ve kalite özellikleri incelenmiştir. Çayır salkım otu (*Poa pratensis* L. cv. Geronimo) çeşidinden m<sup>-2</sup>'ye 5, 10, 15, 20 ve 25 g tohum sıralamasına göre, bitki boyu 7.9, 7.9, 8.4, 8.6 ve 8.3 cm, yaş ot verimi 83.3, 218.7, 415.3, 457.3 ve 514.0 g m<sup>-2</sup>, yaprak eni (doku) 1.13, 1.19, 1.12, 1.14 ve 1.14 mm, kaplama oranı % 8.7, 22.7, 49.6, 51.8 ve 57.0, renk 5.6, 5.6, 5.9, 5.9 ve 6.0 (1-9 skala), çim kalitesi 1.19, 3.07, 4.93, 5.42 ve 5.50 (1-9 skala), arasında değişmiştir. Iğdır ekolojik koşullarında, m<sup>-2</sup>'ye 25 g tohum ekilen uygulamalarda çayır salkım otundan en yüksek yaş ot verimi, kaplama oranı, çim rengi ve çim kalitesi elde edilmiştir. En yüksek yaş ot verimi ve kaplama oranı T5 zamanında biçilen çayır salkım otunda elde edilirken, en yüksek çim rengi sırasıyla T5, T1 ve T2 zamanlarında, çim kalitesi ise T5 ve T4 zamanlarında elde edilmiştir. Iğdır ekolojik koşullarında peyzaj alan tesisinde, çayır salkım otu Geronimo varyetesinin bütün özellikleri dikkate alındığında m<sup>-2</sup>'ye 25 g tohum kullanılmasının daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biçim zamanı, çim kalitesi, *Poa pratensis* L., tohum miktarı.

<sup>1</sup> Hakkı AKDENİZ (0000-0001-5806-5710), Bilal KESKİN (0000-0001-6826-9768), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri, Iğdır, Türkiye

<sup>2</sup> İbrahim HOSAFLOĞLU (0000-0002-0455-0515), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı, Iğdır, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hakkı AKDENİZ, hakkı\_akdeniz@hotmail.com

\* Bu çalışma 18-21 April 2017 tarihinde Antalya'da düzenlenen International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences kongresinde sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

## INTRODUCTION

Green fields consist of plants or plant groups covering surface of soil and creating a uniform view. For this purpose, short-height species, which are from *Poaceae* family, an essential one of landscaping components, cover surface of soil, possess content texture, are homogenous, and can be mown regularly, are used. Grass species to be used in the parks, gardens, play grounds, caravan sites, sports, and play areas should have a content and strong structure being resistant to stepping on and regenerating itself in a short time. In studies revealed, that it is crucial for seed to be cheap (Avcioğlu and Gül, 1997; Acartürk, 2001; Kyoung, 2013). Dubel (2004) stated that Kentucky bluegrass which is a cool climate plant from *Poaceae* family is considerably resistant to winter since it has an intense root layer on 8 cm upper part of soil. Dürr et al., (2005) reported that in northern Canada, the number of shoots in *Poa pratensis* was 6440 m<sup>-2</sup>, which was higher than meadow foxtail (number of shoots: 3040 m<sup>-2</sup>) and *Poa pratensis* is an important plant as a green field plant in terms of both conservation of soil and covering soil. Çelebi et al., (2010) reported that *Poa pratensis* in multi mixtures gave good results between 10-20% under Van ecological conditions; Öztekin and Var (2006) suggested the Geronimo cultivar of *Poa pratensis* up to 30% for grass mixtures under Trabzon conditions ; Gül (2015) recommended Baron and Geronimo cultivars of the same plant for conditions of Diyarbakır; on the other hand, Varoğlu et al., (2015) recorded that Geronimo was the weakest one in terms of covering rate among cultivars of Kentucky bluegrass and likewise Kır et al., (2010) observed that numerous species develops well in Mediterranean climate zone but they did not recommend *Poa pratensis*; and Yılmaz and Avcioğlu, (2002) found that seed yields and qualities of other cultivars from some gramineae, except for *Poa* species, to be used in landscape establishment under conditions of Tokat with a different ecology, were substantially high and they were worth to cultivate. Drought stress was reported to decrease turfgrass quality by reducing shoot development and chlorophyll content of the plant. Bizhani and Salehi (2014), who investigated *Poa pratensis* compared with *Cynodon dactylon* in terms of salinity tolerance, revealed that while visual quality of *Poa pratensis* started to reduce in 2.5 dS m<sup>-1</sup> salt concentration, the quality of *Cynodon dactylon* remained the same in 5.0 dS m<sup>-1</sup> salt concentration; wet and dry weights of

surface and root parts, leaf area, photosynthesis rate, and total chlorophyll and starch rates decreased in both plants at increasing salinity rates. Akbari et al., (2011) determined that *Poa pratensis* and *Cynodon dactylon* species gave the optimum ratio respectively at 60% and 40% for bare species and mixtures, single plantation of *Poa pratensis* yielded the highest seedling rate, root wet weight, and total wet weight. According to Geren and Yönter (2007) found that the different covering rates decreased the surface flow at the rate of 69% in *A. stolonifera*, 65% in *L. perenne*, 53% in *P. pratensis*, 44% in *F. rubra rubra*, and 25% in *F. arundinacea* on average as well as soil loss at the rate of 98, 96, 95, 94, and 92%, respectively. According to Qui et al., (2009) the maximum quality from cutting *Poa pratensis* was reported at 8 cm high and 7-day intervals. Żurek and Prończuk (2007) found that there was a significant correlation between seed yield and all characteristics of plant in 27 cultivars and lines of Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L.), while, there was no significant correlation between view, shoot density, leaf thinness, colour in turfgrass quality. Walker et al., (2007) found that *Poa pratensis* generally achieved the maximum green covering in all nitrogen programs under field conditions and *Poa pratensis* was superior in active development period even though it was lower than *Festuca arundinacea* in terms of turfgrass quality. Elçi (2005) stated that Kentucky bluegrass is widely used in parks, entertainment and playing fields and areas such as golf ranges. Ecological regions are required to be studied in term of both cultivar and seed ratio because of certain difficulties for establishing landscape lead due to the fact that its seeds are small and germinate lately (Açıkgoz, 1994; Avcioğlu, 1997; Öztekin and Var, 2006). With keeping the above points in view, the aim of the present study was to reveal the effects of different seed rates of Kentucky bluegrass, which has never been studied under ecological conditions of Iğdır, on turfgrass quality and to reveal some plant characteristics.

## MATERIAL AND METHOD

### Plant Material, Growing Conditions and Materials

The trial was carried out in three replications with respect to randomized blocks experiment design in Research, Practice, and Experimental Fields of Iğdır University in 2013. Covering rate, plant height, green

grass yield, leaf width, colour, and turfgrass quality of Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L. cv. Geronimo) were examined in different seed rates (5, 10, 15, 20, and 25 g m<sup>-2</sup>) and 5 different cutting times (T1: June 15, T2: July 15, T3: August 15, T4: September 15, and T5: October 15). Geronimo cultivar of *Poa pratensis* was used as plant material.

Each parcel was 2x1=2 m<sup>2</sup>, 0.5 m was left between parcels and 1 m was left between blocks. Following

the preparation of soil, seeds were dispersed by hand within 2x1m frame in early October, covered with soil and pressed with cylinder, then irrigated with small nozzles. Soil fertility and pH influence development and quality of grass plants. According to analysis results of soil samples taken from 30 cm depth in trial soil, mean lime rate was 6.53, pH was 7.98, electrical conductivity was 1.8 dS m<sup>-1</sup>, potassium was 0.3 t ha<sup>-1</sup>, phosphorus was 0.008 t ha<sup>-1</sup>, and organic matter (1.6%) was considerably low and soil had clay characteristics.

**Table 1.** Some climatic values belonging to experiment months in 2013\*

Months	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Mean
Min. Temp. °C	-15.8	-4.6	-6.0	3.7	9.6	11.6	15.8	14.6	7.6	0.5	-2.1	-20	1.24
Max. Temp. °C	9.6	15.7	22.1	29.7	30.2	36.2	36.0	33.9	36.4	28.8	20.2	8.8	25.6
Mean Temp. °C	-2.2	4.3	9.3	15.4	18.9	23.3	26.5	25.4	21.4	12.3	10.1	8.2	14.4
Total Rainfal, mm	19.6	15.2	14.8	34.6	58.9	38.3	10.6	8.3	9.9	15.4	13.1	30.3	22.4
Humudity, %	71.9	64.3	44.3	46.1	52.6	43.7	39.7	41.7	43.2	53.8	64.6	73.3	53.3

\*:Anonim, 2013. Provincial Directorate of Meteorology-Iğdır

### Experimental Site and the Experimental Setup

The soil was fertilized with 8 kg da<sup>-1</sup> pure P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> before sowing and with 5 kg da<sup>-1</sup> pure nitrogen after every cutting. Weeds growing partially were eliminated by hand. Table 1 shows temperature, precipitation, and humidity values of months when the trial was conducted. The highest temperature was above 30 °C from May to October, the highest mean temperature was 26.5 °C in July, and the minimum relative humidity was 39.7% in July. The lowest precipitation occurred in July, August, and September (Anonymous, 2013).

### Data Collection, Measurement and Data Analysis

The first cutting height was about 8-10 cm, cuttings from 4-6 cm height were included into assessment for measurement and evaluation (Açıkgoz, 1994). Plant height was measured from 10 plants randomly were chosen from every parcel, green grass yields of every parcel were weighed just after cutting with lawn mower, covering rate was measured with the help of 50 x 50 cm quadrat (Avcioğlu, 1983), and shade of colour was evaluated with respect to 1-9 scale, 1: yellow, 9 dark green. Data obtained from the of research were

subjected to a variance analysis with SPSS packet program and Duncan's multiple comparison test was used for demonstrate differences between each other subjects (SPSS, 1991).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Covering Rate (%)

The obtained results are presented in (Table 2) showed the effects of different seed rates on covering rate of Kentucky bluegrass in this study. Covering ratios of parcels planted using 5, 10, 15, 20, and 25 g seed at T1 time were 4.7, 16.7, 44.7, 44.0, and 52.3%, respectively, were increased gradually and the highest covering rate was obtained from the parcel planted with 25 g seeds. It was observed that there was no significant difference between parcels planted with 15 and 20 g seeds per m<sup>2</sup> in terms of covering rate (Table 2). The lowest covering rate (4.7%), was obtained from parcel planted with minimum quantity of seeds (5g). Covering rate of the same parcel increased over time, that is T2, T3, and T4 were produced 6.7, 10.3, 12.3% respectively, and relatively 8.7% for T5. Tthe highest covering rate (45.5%) occurred at T5 time, the lowest

covering rate was 32.5% at T1 time and covering rates at T1, T2, and T3 times (32.5, 33.5, and 35.5%) were very close to each other and were insignificant, and it was found the covering rate of the plant was very slow. Varoğlu et al., (2015) stated that Geronimo cultivar was the weakest one among *Poa pratensis* cultivars in terms of covering rate, which was compatible with the results of present study. Gül (2015) found that covering rates of *Poa pratensis* cultivars under conditions of Diyarbakır environment were between 91.9-95.0% which were higher than the results of the present study, and also the factor of years, seasons, and season-cultivar interaction were significant. Depending on different seed quantities as mean of the times, covering rate was increased. Mean covering rates of parcels in which 5, 10, 15, 20 and 25 g seed per m<sup>2</sup> were used in the experiment were 8.5%, 22.7%, 49.6%, 51.8%, and 57.0%, and it were observed a significant. While the lowest covering rate of the plant was obtained from parcel planted with 5 g m<sup>-2</sup> seeds, the highest covering rate was obtained from the one

planted with 25 g m<sup>2</sup> seeds. The results showed that there is no statistically significant difference between parcels planted with 10 and 15 g seeds per m<sup>2</sup> (Table 2).

Arslan and Çakmakçı (2004) emphasized that the first development of *Poa pratensis* L. cultivars which are sensitive to fungal diseases was substantially well and they had a good view, but got worse in terms of both view and bottom covering as from September. Russi et al., (2004) reported that *Poa pratensis* which is also used as a meadow plant is known to be adapted to cold climates and to spread via its short rhizomes. After reaching the fastest spread and covering rate using the minimum quantity of seeds, it is economically desired for plant to have slow development in terms of care, restore, and process in landscaping areas. Johnson et al., (2010) explained that turfgrass quality was negatively associated with the number of plants per unit area, however it was not continuously associated with other components of yield.

**Table 2.** The effects of different seed quantities on covering rate, % of Kentucky bluegrass

Seed rates (g m <sup>-2</sup> )	T1	T2	T3	T4	T5	Means
5	4.7 d	6.7 c	10.3 d	12.3 d	8.7 c	8.5 d
10	16.7 c	19.3 b	22.0 c	24.7 c	31.0 6	22.7 c
15	44.7 ab	46.0 a	44.0 b	53.0 b	60.3 a	49.6 b
20	44.0 b	46.0 a	48.0 ab	59.3 a	61.7 a	51.8 b
25	52.3 a	49.3 a	53.0 a	64.7 a	65.7 a	57.0 a
Mean Times	32.5 d	33.5 cd	35.5 c	42.8 b	45.5 a	

\*: There were not significant differences in p<0.05 level among averages shown with same letter.

### Green Grass Yield (g m<sup>-2</sup>)

The data belonging to dry or green herbage weight increased as an indicator of plant growth and development which is considered to be an important criterion. As in covering rate of Kentucky bluegrass, the lowest green grass yield at almost all times was obtained from the parcel in which the lowest amount of seed (5 g) was used per m<sup>2</sup>, the highest green grass yield was obtained from the parcel with the highest amount of seed (25 g) per m<sup>2</sup>. The range of times were compared, the highest green grass yield was obtained from T5 time with 422.0 g, which was followed by T4 with 378.0 g, T3 with 331.0 g, T2 with 312.0 g and T1 with 245.3 g (Table 3).

Parcels planted with 5, 10, 15, 20, and 25 g m<sup>-2</sup> seeds on average were produced 83.3 g, 218.7, 415.3, 457.3 and 514.0 g green grass yield, respectively. For example the lowest green grass yield was obtained from the parcel with the lowest quantity of seeds; whereas, the highest green grass yield was obtained from the parcel with the highest quantity of seeds planted. It varies depending on species of plants and course of plants can also vary depending on different ecologies and care conditions. Green grass yield were varied between 312.96 and 361.89 g m<sup>-2</sup> and it was found the maximum green grass yield from Geronimo cultivar in all seasons according to results of 3-year study on different cultivars of *Poa pratensis* (Gül, 2015).



**Table 3.** The effects of different seed quantities on green grass yield of Kentucky bluegrass

Seed rates (g m <sup>-2</sup> )	T1	T2	T3	T4	T5	Means
5	43.3 d	50.0 d	100.0 d	106.7 e	116.7 d	83.3 e
10	150.0 c	193.3 c	206.7 c	243.3 d	300.0 c	218.7 d
15	336.7 ab	423.3 b	413.3 b	246.6 c	476.7 b	415.3 c
20	313.3 b	423.4 b	446.7 ab	513.3 b	590.0 a	457.3 b
25	383.4 a	470.0 a	490.0 a	600.0 a	626.3 a	514.0 a
Mean Times	245.3 e	312.0 e	331.3 c	378.0 b	422.0 a	

\*: There were not significant differences in  $p < 0.05$  level among averages shown with same letter.

### Plant Height (cm)

Heights of plants in parcels planted with 5 g seed per m<sup>2</sup> at T1 time after plantation were found to be statistically lower compared to the plants in the parcel with 25 g/m<sup>2</sup> seeds. Although T2 and T3 times had partially similar, plant height at T5 time was not significant by reaching an almost stabilized condition without depending on increased seed rates. As the mean of seed quantities, plant heights were found to be different and significant as 7.8, 6.6, 8.0, 9.8, and 8.9 cm at T1, T2, T3, T4 and T5 times (Table 4). Even though plant height varied partially, it did not increase depending on time; this could be due to the increase of density in unit area forced plant to grow vertically because of competition after spreading and horizontal

growth. It was recorded that the heights of plants in parcels planted with 15, 20, and 25 g seeds per unit were 8.4, 8.6, and 8.3 cm respectively and this was associated with the fact that there was no significant difference between them. According to Yazgan et al., (1992) reported that plant height of *Poa pratensis* "Geronimo" among 11 cultivars from 7 species was 6.55 cm which was lower than our findings, Tamkoç et al., (2007) determined that leaf length was between 9.0-11.6 cm and leaf width was 0.43-0.50 cm in genotypes of Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L.) they chose from natural meadow under conditions of Konya. *Poa pratensis* is considered as an important species in terms of worker and time wasting because the number of cuttings in unit time would be lesser than other species due to it is not a species growing much tall.

**Table 4.** The effects of different seed quantities on plant height of Kentucky bluegrass

Seed rates (g m <sup>-2</sup> )	T1	T2	T3	T4	T5	Means
5	6.7 d	5.8 b	7.3 c	10.2 ab	9.7	7.9 b
10	7.6 cd	6.3 ab	7.3 c	9.0 b	9.2	7.9 b
15	7.7 bc	7.1 a	8.7 a	10.5 a	8.7	8.4 a
20	8.6 ab	6.9 a	8.6 a	10.2 ab	8.6	8.6 a
25	9.0 a	7.2 a	8.0 b	6.2 b	8.7	8.3 a
Mean Times	7.8 c	6.6 d	8.0 c	1.8 a	8.1 b	

\*: There were not significant differences in  $p < 0.05$  level among averages shown with same letter.

### Grass Colour

Colour of plants depends on their genetic structure but sometimes it may partially change based on different conditions such as fertilization, irrigation, cutting, etc. There was no remarkable significant variation between plant colour when colour of Kentucky bluegrass was assessed in terms of both times and average of the

times (Table 5). However, the plant colour were 6.2, 6.1 and 6.4 at T1, T2, and T5 times, respectively and it was observed to be higher than plant colour at T3 and T4 times (5.0 and 5.5). Jiang and Huang (2001) indicated that two critical factors limiting development of cool climate grass during summer season were high temperature and drought, colour values in Kentucky

bluegrass could change based on seasons; Oral and Açıkgöz (1999) reported that cool climate plants such as perennial ryegrass and Kentucky bluegrass did not lose their green colour unless mean temperature did not fall below 0 °C for a long time; Gül (2015) stated that *Poa pratensis* cultivars varied in terms of colour depending on years and seasons, Baron cultivar had the

highest quality level and mean colour varied between 6.89-7.19, and remained the same in other seasons except for winter months.

Varoloğlu et al. (2015) found that mean colour value in cultivars of Kentucky bluegrass species was 6.8. This value was compatible with results of grass colour in the present study.

**Table 5.** The effects of different seed quantities on grass colour of Kentucky bluegrass

Seed rates (g m <sup>-2</sup> )	T1	T2	T3	T4	T5	Means
5	6.0	5.7	5.0	5.3	6.3	5.6
10	6.7	5.7	5.0	5.3	6.3	5.6
15	6.3	6.3	4.07	5.3	6.7	5.9
20	6.3	6.0	4.7	5.3	6.3	5.9
25	6.0	6.7	5.7	6.0	6.3	6.0
Mean Times	6.2 a	6.1 a	5.0 b	5.5 b	6.4 a	

\*:There were not significant differences in p<0.05 level among averages shown with same letter.

### Texture

The current research indicated that both seed sowing rate and times did not have a significant effect on leaf width (texture). Nonetheless, width of texture increased as times progressed. Depending on seed average, the highest leaf width occurred in T4 with 1.70 mm and T5 time with 1.66 mm (Table 6). This was followed in descending order by T3 with 1.21 mm and T2 with 0.63 mm, and the lowest leaf width was produced in T1 time. The obtained texture width (0.48-1.75 mm) was found to be lower than texture values (2.61-2.98 mm) of Gül (2015) studying on 4 different

*Poa pratensis*. It was emphasized that texture could not change under normal care conditions and it was due to rather genetic. Tamkoç et al., (2007) determined that leaf width of Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L.) genotypes chosen from natural meadow under conditions of Konya were between 0.43-0.50 cm. On the contrary of intended use in meadow, it is considered that the narrower leaf blade of lawn plants is the more favourable it is (Kroon and Knops, 1991). Johnston et al., (1997) underlined that there might be differences between species and cultivars of *Poa* bluegrass in terms of colour, texture, plant density, vitality, resistance to disease, drought and frequent cutting.

**Table 6.** The effects of different seed quantities on texture (leaf width) of Kentucky bluegrass

Seed rates (g m <sup>-2</sup> )	T1	T2	T3	T4	T5	Means
5	0.48	0.62	1.20	1.74	1.60	1.13
10	0.49	0.62	1.34	1.75	1.70	1.19
15	0.51	0.57	1.21	1.71	1.61	1.12
20	0.55	0.57	1.27	1.65	1.68	1.14
25	0.46	0.77	1.07	1.65	1.72	1.14
Mean Times	0.50 d	0.63 c	1.21 b	1.70 a	1.66 a	

\*:There were not significant differences in p<0.05 level among averages shown with same letter.

### Turfgrass Quality

In a study examining the effect of seed quantities on turfgrass quality, turfgrass quality is resultant of

other plant characteristics and varied depending on time are presented in (Table 7). Turfgrass quality also increased could be due to the increase of seed

quantities at T1 time. No significant difference was observed between seed rates of 15, 20, and 25 g m<sup>-2</sup> at almost all times. However, the highest quality (4.9) occurred at T5 time.

The lowest quality (2.9) produced at T1 time when the plant was not exactly developed. As average of times, the lowest quality (1.19) was obtained from the parcel with 5 g m<sup>-2</sup> seed while, the highest quality (5.42 and 5.50) was obtained from parcels with 20 and 25 g/m<sup>-2</sup> respectively. It was found that turfgrass quality results in a range of 5.1-7.1 between different species of *Poa pratensis* L. by Johnston et al., (1997) were partially similar with results of the present study, but mean quality values (7.69-7.87) of Kentucky bluegrass in 3-year study by Gül (2015) were higher than results of the present study. Quality is a complex character with basic importance in assessment of grass plants (Russi et al.,

2004). It was emphasized that colour might change depending on aesthetic, functional appearance, character of individual plants, uniformity, density, structure, growth characteristics and time. Popovici et al., (2008) emphasized that turfgrass quality could not be measured qualitatively in green fields and might change depending on seasonal and developmental periods of species and cultivars in different ecological regions.

Merewitz et al., (2010) highlighted that turfgrass quality of cool climate plants might decrease based on drought. In a study conducted by Žurak and Prończuk (2007) with *Poa pratensis* cultivars and lines, it was emphasized that there was a significant correlation between turfgrass quality, leaf ratio, colour, texture of cultivars and lines and all plant characteristics, but no significant correlation between seed yield and turfgrass quality.

**Table 7.** The effects of different seed quantities on quality of Kentucky bluegrass

Seed rates (g m <sup>-2</sup> )	T1	T2	T3	T4	T5	Means
5	1.0 c	1.3 c	2.0 c	2.3 d	2.3 d	1.19 d
10	2.3 b	2.7 b	3.0 b	3.3 c	6.0 c	3.07 c
15	3.7 a	4.7 a	5.0 a	5.3 b	5.7 ab	4.93 b
20	4.0 a	4.3 a	5.3 a	6.0 a	5.7 ab	5.42 a
25	3.7 a	4.7 a	5.7 a	7.0 a	6.7 a	5.50 a
Mean Times	2.9 d	3.5 c	4.2 b	4.8 a	4.9 a	

\*: There were not significant differences in p<0.05 level among averages shown with same letter.

## CONCLUSION

The current research indicated that *Poa pratensis* is a plant that lasts long, resistant to cold, is short, dense, resistant to stepping on, responds fertilization quickly, the highest green grass yield, covering rate, turfgrass quality, and grass colour under ecological conditions of Iğdır were achieved from applications planted with 25 g seed per m<sup>-2</sup>. As well as, the highest green grass yield and covering rate were obtained from Kentucky bluegrass cut at T5 time (in fall, 15 October 2013), the highest grass

colour was obtained respectively at T5, T1, and T2 times corresponding cool temperatures, and turfgrass quality were obtained at T5 and T4 times.

It is critical to show due care to seeds of Kentucky bluegrass in establishment year using 25 g seeds per m<sup>-2</sup> for single species plantation and to follow them in the next years because these seeds are very small. Under the ecological conditions of Iğdır, the optimum turfgrass quality will be obtained if 20-25 g seeds per m<sup>-2</sup> are used as bare species for establishing landscape.

## REFERENCES

- Acartürk R, 2001. Park ve bahçe peyzajında süs bitkileri ve yer örtücüler, Ogem Vakfı, Ankara.
- Açıkgöz E, 1994. Çim alanlar yapım ve bakım tekniği. Çevre Peyzaj Mimarlığı Yayınları:4., Bursa, 204 s.
- Akbari M, Salehi H, Moteza K.K, 2011. Cool-warm season poa-cynodon seed mixtures and their turf growth and quality. Acta Agriculturae Scandinavica Section B Soil and Plant Science, 61: 559-564.
- Anonim, 2013. Provincial Directorate of Meteorology-Iğdır.

- Arslan M, Çakmakçı S, 2004. Farklı çim tür ve çeşitlerinin antalya ili sahil koşullarında adaptasyon yeteneklerinin ve performanslarının belirlenmesi. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 17 (1), 31-42
- Avcıoğlu R, Gül, A. 1997. Bazı yeşil alan buğdaygillerinin ege bölgesi sahil kuşağında kullanıma uygunluğu ve değişik çim yatağı üzerindeki performansının araştırması. Ege Üniversitesi Araştırma Fonu Proje No: 94-ZRF-023, Bornova-6zmir.
- Avcıoğlu R, 1983. Çayır-mer'a bitki topluluklarının incelenmesi. Ege Üniversitesi Ziraat Fak. Yayınları No: 466. Bornova, İzmir, 245s.
- Avcıoğlu R, 1997. Çim tekniği, yeşil alanların ekimi, dikimi ve bakımı. Ege Üniversitesi, Ziraat Fak., Bornova, İzmir, 271s.
- Bizhani S, Salehi H, 2014. Physio-morphological and structural changes in common bermuda grass and Kentucky bluegrass during salt stress. Acta Physiologiae Plantarum, 36 (3): 777-786.
- Çelebi Ş.Z, Andiç N, Yılmaz İ, 2010. Van bölgesinde tesis edilecek çim alanları için uygun tohumluk miktarının saptanması. YYÜ Tar Bil Derg (YYU J AGR SCI), 20 (1):16-25.
- Dubel RL, 2004. Kentucky bluegrass (<http://aggie-horticulture.tamu.edu/plantswerts/turf/publications/> 23 July 2004. Texas Cooperative Extension, Texas A and M University, College Station.
- Dürr GH, Kunelius HT, Drapeau R, McRae KB, Fillmore S. A. 2005. Herbage yield and composition of Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L.) cultivars under two harvest systems. *Canadian Journal of Plant Science. Contribution no. 974, received 23 July 2004, Accepted 1 April 2005.*
- Elçi Ş, 2005. Baklagil ve buğdaygıl yembitkileri. Mart Matbaası, Ankara.
- Geren H, Yönter G, 2007. Bazı serin iklim çim buğdaygillerinin laboratuvar koşullarında su erozyonuna etkisi üzerinde araştırmalar. Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg., 44 (2):1-15.
- Gül İ, 2004. Diyarbakır koşullarında bazı çayır salkım otu çeşitlerinin çim alan performanslarının belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University [http://ziraatdergi.gop.edu.tr/Araştırma\\_Makalesi/Research\\_Article](http://ziraatdergi.gop.edu.tr/Araştırma_Makalesi/Research_Article) 32(2). 55-63.
- Gül İ, 2015. A Research on Turfgrass performances of some fescue species in Diyarbakır conditions. Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University, 32 (1), 1-19.
- Jiang YW, Huang B, 2001. Physiological responses to heat stress alone or in combination with drought: A comparison between tall fescue and perennial ryegrass. Hortscience 36(4): 682-686.
- Johnson RC, Johnston WJ, Bertoli FB, Golob CT, 2010. Seed yield, development, and variation in diverse *Poa pratensis*. Crop Science, 50 (1) : 337-344.
- Johnston WJ, Nelson MC, Johnson RC, Golob CT, 1997. Phenotypic evaluation of *Poa pratensis* L.: USDA/ARS Plant Introduction Germplasm Collection. Turfgrass Soc. Res. J. 8: 305 – 311.
- Kır B, Avcıoğlu R, Demiroğlu G, Simic A, 2010. Performances of some cool season turfgrass species in mediterranean environment: I. *Lolium perenne* L., *Festuca arundinacea* Schreb., *Poa pratensis* L., and *Agrostis tenuis* Sibth. Turkish Journal of Field Crops, 15(2): 174-179.
- Kroon H.D, Knops J, 1991. Habitat exploration through morphological plasticity in two chalk grassland perennials, Herbage Abst., 61 (8):
- Kyoung N, 2013. Comparison of color quality, winter color, and spring grown under tree different soil-systems. Kor. J. Hort. Sci. Technol. 31 (3) : 259-268.
- Merewitz E, Meyer W, Bonos S, Huang B.R, 2010. Drought stress responses and recovery of Texas x Kentucky hybrids and Kentucky bluegrass genotypes in temperate climate conditions. Agronomy Journal, 102 (1) : 258-268.
- Oral N, Açıkgöz E, 1999. Bursa bölgesinde tesis edilecek çim alanlar için tohum karışımları, ekim oranları ve azotlu gübre uygulaması üzerinde araştırmalar. Türkiye 3. Tarla Bitkileri Kongresi, Cilt III: 155-159, 15-18 Kasım, Adana.
- Öztekın B, Var M, 2006. Trabzon koşullarında bazı çim tohumu karışımlarının ve taşıyıcı tabakalarının, çimlenme hızına etkisinin belirlenmesi. İstanbul Üniv. Orman Fak. Seri A, 56 (2), İstanbul.
- Popovici CL, Vintu V, Samuil C, 2008. evaluation of different varieties of perennial turfgrasses used in pure culture or in mixtures. Lucrări Ştiinţifice, Universitatea de Ştiinţe Agricole Şi Medicină Veterinară "Ion Ionescu de la Brad" Iaşi, Seria Agronomie, 51 (3) : 112-115.
- Qiu Zheng Qiang; Liu JiangLing; Li ShuXin; Cao YuHong; Ma YuShou, 2009. Preliminary study on the lawns and turf quality of *Poa pratensis* cv. Qinghai. Pratacultural Science, 26 (1): 119-122.
- Russi L, Annicchiarico P, Martinello P, Tomasoni C, Piano E, Versonesi F, 2004. Turf quality of cool season grasses at low inputs: reliability across years, seasons and sites of evaluation. Acta Horticulturae, 661 : 387-392.
- SPSS Inc., 1991. Statistical Package For The Social Sciences (SPSS/PC+). Chicago, IL.
- Tamkoç A, Özköse A, Avcı M A 2007. Yaşlı doğal bir çayırdan seçilen *Poa pratensis* genotiplerinin bazı bitkisel özellikleri. Türkiye VII. Tarla Bitkileri Kongresi 25-27 Haziran (Poster Bildiri). S: 305-308. Erzurum.
- Varoğlu H, Avcıoğlu R, Değirmenci R, 2015. Kamışsı Yumak (*Festuca arundinacea*), Çayır Salkım Otu (*Poa pratensis*), Kırmızı Yumak (*Festuca rubra*) ve İngiliz Çimi (*Lolium perenne*) Çeşitlerinin Çim Alan Özellikleri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 54 (2) 85-95.
- Walker K.S, Bigelow C.A, Smith D.R, Van Scoyoc G.E. and Reicher Z.J, 2007. Aboveground responses of cool-season lawn species to nitrogen rates and application timings, Crop Sci 47:1225-1236.
- Yazgan E, Ekiz H, Karadeniz N, Kendir H 1992. Ankara koşullarında yeşil saha tesisinde kullanılacak önemli çim türlerinin belirlenmesinde bazı morfolojik ve fenolojik karakterler üzerinde bir araştırma, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 1277, Ankara, 38s.
- Yılmaz M, Avcıoğlu R, 2002. Yeşil alan tesisinde kullanılacak bazı buğdaygillerin tokat koşullarında bazı agronomik özellikler ve tohum verimlerinin belirlenmesi. GOÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi, 19 (1), 87-95.
- Żurek G and Prończuk S, 2007. Plant breeding and acclimatization institute, independent laboratory of grasses and legumes, Radzików, 05-870 Błonie, Poland. Proceedings of the XXVIII Eucarpia Symposium on Improvement of Fodder Crops and Amenity Grasses. August 19-23, Copenhagen, Denmark.

## Allelopathic Effects of Flower Extract of Oleander (*Nerium oleander*) on the Germination of Seed and Seedling Growth of *Lolium multiflorum*

Ömer Süha USLU<sup>1</sup>, Osman GEDİK<sup>1</sup>, Ali Rahmi KAYA<sup>1</sup>, Adem EROL<sup>1</sup>, Muhammad Azim KHAN<sup>2</sup>, Mustafa Nur TAŞSEVER<sup>3</sup>, Etem TÜRKKAYA<sup>3</sup>

**ABSTRACT:** An experiment on the allelopathic effects of *Nerium oleander* on germination and growth of Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam) was conducted at the Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops Laboratory during January 2017. The experiment was laid out in completely randomized design (CRD) with three replications. Four concentrations of oleander flower extract i.e control, 10, 20 & 40 g L<sup>-1</sup> were used in this experiment. The experiment was performed in climatic cabinet having 20 °C temperature. The seeds were kept for 14 days and then different attributes were studied such as germination %, seedling length, radicle length, plumule length, seedling fresh and dry weight and seed vigor index. All the studied parameters were significantly affected by oleander flower extract concentrations. Results showed that maximum germination %, seedling length, radicle length, plumule length, seedling fresh and dry weight and highest seed vigor index was recorded in control treatment. While minimum values for all the above mentioned parameters were observed at 40 g L<sup>-1</sup> of extract concentration. It indicated that *Nerium oleander* flower extract suppress growth of Italian ryegrass and thus can be used for the control of Italian ryegrass in the crops. However, all other factors need to be studied for sustainability.

**Keywords:** Allelopathy, Germination, *Lolium multiflorum*, *Nerium oleander* extract.

## Zakkum (*Nerium oleander*) Çiçek Ekstraktının *Lolium multiflorum*'un Tohum Çimlenmesi ve Fide Gelişimi Üzerine Allelopatik Etkileri

**ÖZET:** Tek yıllık çimin (*Lolium multiflorum* Lam.) çimlenme ve gelişimi üzerine zakkum (*Nerium oleander*) çiçeklerinin allelopatik etkisini belirlemek üzere yapılan bu çalışma, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü Laboratuvarında 2017 Ocak ayında yürütülmüştür. Deneme tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Çalışmada 4 farklı zakkum çiçeği ekstraktı (kontrol, 10, 20 ve 40 g/l) kullanılmıştır. Araştırma iklimlendirme kabiniinde 20 °C'de gerçekleştirilmiştir. Tohumlar 14 gün süre ile çimlendirmeye tabi tutulmuş daha sonra; çimlenme oranı, fide uzunluğu, radikula uzunluğu, plumula uzunluğu, fide yaş ve kuru ağırlığı ve vigor indeks gibi temel belirleyici çimlenme ve fide gelişimi unsurları ölçülmüştür. İncelenen tüm özellikler farklı konsantrasyonlardaki zakkum çiçek ekstraktlarından önemli derecede etkilenmiştir. En yüksek çimlenme oranı, fide uzunluğu, radikula uzunluğu, plumula uzunluğu, fide yaş ve kuru ağırlığı ve en yüksek vigor indeks değerleri kontrol uygulamasında elde edilmiştir. Yine aynı özellikler için en düşük değerler 40 g/l konsantrasyonunda elde edilmiştir. Zakkum çiçek ekstraktının tek yıllık çimin gelişimini baskı altına aldığı buna bağlı olarak tarım alanlarında tek yıllık çimin kontrol altına alınmasında kullanılabileceği görülmektedir. Ayrıca sürdürülebilirlik açısından bu alanda diğer tüm faktörlerle ilgili çalışmalar da yapılmalıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Allelopati, çimlenme, *Lolium multiflorum*, *Nerium oleander* ekstraktı.

<sup>1</sup> Ömer Suha USLU (0000-0003-0858-0305), Osman GEDİK (0000-0002-4816-3154), Ali Rahmi KAYA (0000-0003-0318-6034), Adem EROL (0000-0002-4816-3154), Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Kahramanmaraş, Turkey

<sup>2</sup> Muhammad Azim KHAN (0000-0002-4816-3154), Khyber Pakhtunkhwa Agricultural University, Department of Weed Science, Peshawar, Pakistan

<sup>3</sup> Mustafa Nur TASSEVER (0000-0002-4816-3154), Etem TÜRKKAYA (0000-0002-4816-3154), Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Kahramanmaraş, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Omer Suha USLU, suhauslu@ksu.edu.tr

## INTRODUCTION

The term allelopathy refers to the interaction among plant species and or with microorganisms. This interaction among plant species may be negative or positive. Rice (1974) defined that the harmful effect of plants on each other either directly or indirectly through release of chemical compounds are called allelopathy. Even though plant not always affect each other negatively but negative response can easily be observed (An et al., 1998). Dakshini et al. (1999) used the word allelochemical for the compounds that are released by the plants in the environment. The phenomenon present in the nature from very long time but significant work on allelopathy was started in the past few decades (Weston, 2005). Thus, exploring the allelopathy of different plants in all the regions of the world is necessary to explore the possible uses of plant based chemicals. Almost half of the population lives in rural area of turkey and most of them employed in agriculture. So, that's way agriculture has its importance in Turkish community and have a good impact on human life of rural people of turkey economically and socially. Agriculture contributes more than 15% of gross national products. However processed crops are not included in it (TKIB, 1997). In the early 19<sup>th</sup> century, control of pests and weeds were started through chemicals instead of using biological methods of pest control. Although integrated pest management techniques were also introduced in 1970. But still there is a large number of cultivated areas, where herbicides are used for weed control (Uludag et al., 2006). Use of herbicides for weed control create various problems such as increase resistance of weed against particular herbicide, chemical residue of the herbicide remains in the soil and it also have hazardous effects on the environment. So, to avoid all the concerns related to the use of herbicide an alternative farming system is necessary which is based on the utilization of natural substances for weed control (Waller, 2004; Khan et al., 2016). Allelopathy can be used is a tool for weed control. It may reduce the use of synthetic herbicides. It can help in reduction of soil and environmental pollution (Chon et al., 2002; Afridi and Khan, 2015). Various scientists used different plants to suppress the growth of weeds such as number of shoots and tuber formation of *Cyprus esculantus* can be reduced by the application of shoot residues of *Chenopodium album* (Alam et al., 2001). *Nerium oleander* is an evergreen

shrub. It is cultivated in the subtropical region of the world. It can grow on marginal land having poor soil and has the ability to tolerate drought conditions. It is used as an ornamental plant in various landscape designs in Turkey. Therefore, it can be found in various parts of the country in abundant. It is known to have allelopathic effect on various weeds such as *Lolium multiflorum*, *Alopecurus myosuroides*, *Arundo donax* and *Lactuca sativa* (Uygur and İskenderoğlu, 1997). The present study was designed to investigate the allelopathic effects of flower extract of oleander (*Nerium oleander*) on *Lolium multiflorum* for possible use in field conditions. Such studies might be helpful for formulating plant based chemicals for control of other weeds in natural ecosystems.

## MATERIAL AND METHODS

The experiment was conducted in the climatic cabinet of the Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops Laboratory during January 2017. The experiment was laid out in completely randomized design (CRD) with three replications. Two types (red and white) of fresh flowers were collected from *Nerium oleander*. These flowers were dried under room temperature. The dried flowers were then weighed 10, 20 and 40 g, respectively. While for control treatment distilled water was used. These weighed dry flowers were put in the water and the final volume was adjusted to one liter for each 10, 20, 40 g. All the solutions were kept at room temperature for 24 hours and then filtered with Whatman 1 filter paper. The resulted extracts were stored under room condition in the lab. Then 100 seeds of *L. multiflorum* were collected and sterilized with 5% bleach (NaClO) for 5 minutes before sowing. 25 seeds were allocated to each treatment including a control. Petri dishes were prepared according to the treatments contain seeds, were placed in the air conditioning cabinet at 20 °C in light environment and it was leaved to germinate. It was kept for 14 days, irrigated accordingly and then the following attributes were studied: Germination rate, radicle length, plumula length, seedling length, seedling fresh weight, and seedling dry weight and seed vigor index. Germination percentage was recorded by counting number of germinated seeds and then it was divided by total number of seeds multiply by 100. For recording seedling length, seedlings were measured

with measuring tape. Similarly, for radicle and plumula length, both were separated and then measured with measuring tape. Then both the parts were weighed to determine fresh biomass. These plant parts were then kept at 78 °C for 24 hours and then seedling dry biomass was obtained. For vigor index, seedling length was multiply with germination percentage. The data regarding in the study were subjected to analysis of variance using the SAS 9.3 statistical program (SAS 9.3). Averages compared to Duncan's Multiple Range (DMR) test (Steel and Torrie, 1980).

## RESULT AND DISCUSSION

According to the statistical analysis all the study parameters were significantly affected by various concentrations of *Nerium oleander*.

### Germination %

In this study, while the highest germination rate (93.33%) were obtained in control treatment. However, with increase in concentration of flower extract,

a decrease in germination percentage was noted. Minimum germination was recorded in 40 g L<sup>-1</sup> extract of *Nerium*, applied to ryegrass seeds (Fig. 1). This decrease in germination may be due to the inhibitory effect of high concentration of *Nerium* extract. Uludag et al. (2005) used various brassica species to find out its allelopathic effects.

They concluded from their studies that it is effective against Johnson grass and can be used for reducing its population. Our results are in line with those reported by Iskenderoglu (1995) who also stated that *Nerium* extract can be used to reduce the germination percentage of *Lolium multiflorum*. Similarly Ashrafi et al., (2008) also concluded that shoot extract of *Neem (Azadirachta indica)* significantly reduced germination of various weed species. It can be concluded that flower extracts of *Nerium oleander* can be used against *L. multiflorum*.

This inhibitory effect might be true for other weed species as well. Therefore in light of the present studies, it can be concluded that the presence of *Nerium oleander* in area can affect the germination of surrounding plant species.

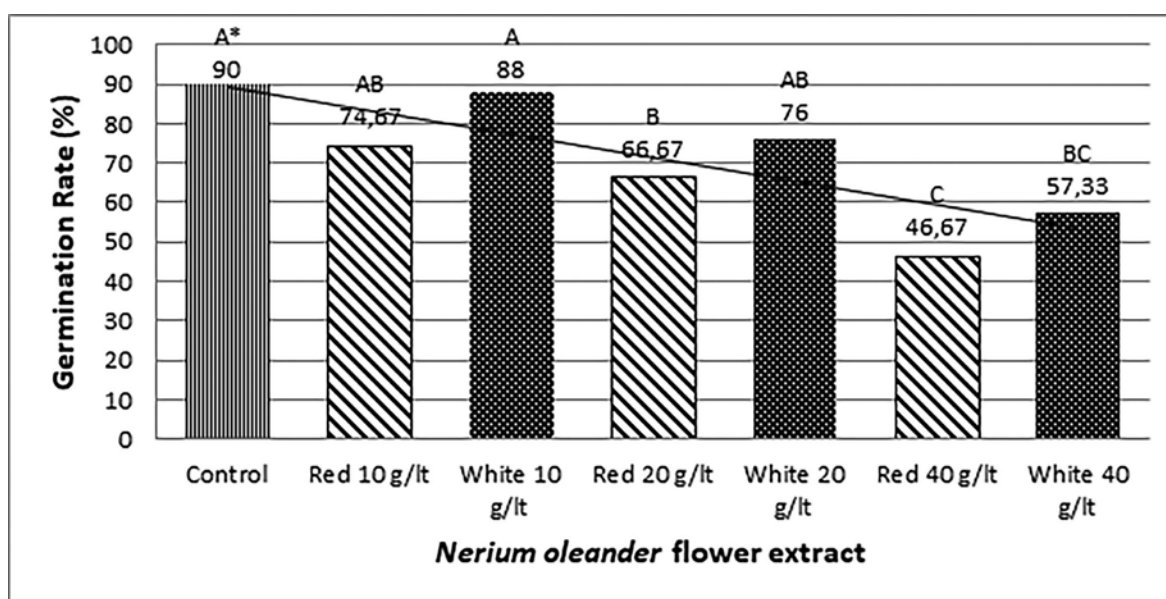


Figure 1: Allelopathic effects of flower extract of Oleander (*Nerium oleander*) on the germination % of *Lolium multiflorum*.

### Radicle length (cm)

Radicle length of ryegrass was also significantly decreased with increase in *Nerium* extract concentration (Fig. 2). Maximum radicle length was recorded in control treatments which was decreased with increase

in concentration. This decrease in radicle length might be due to inhibitory effect of flower extract of *Nerium* on the growth of Italian ryegrass. Karaaltin et al. (2004) reported that *Nerium oleander* extract significantly reduced radicle length. They further

stated that this decrease in the radicle growth is due to the allelopathic effect of Nerium extract. Another study suggested that essential oil extracted from the flower and leaves of various plants such as *Salvia officinalis*, *Artemisia vulgaris* and *Ocimum basilicum* caused phytotoxicity. These extract inversely affected germination of seed and seedling growth of *Lolium perenne* (Onen, 2003). Radicle length of *Medicago polymorpha* L. was negatively affected by the application of various plant extract used for its allelopathic effects (Algandaby and El-Darier 2016). They also reported that radicle is more effected then

plumule. Similarly Ashrafi et al., 2008 found that radicle growth is more sensitive to allelochemical application then plumule. Radicle is an important growth related variable and can significantly affect the overall growth of the plants. In the present studies, it was observed that radicle length of ryegrass was negatively affected. Therefore the *N. oleander* extract can be successfully used for the suppression of *L. multiflorum*. In addition to flower, it is suggested that all other parts of *N. oleander* may be used against all weeds for possible management. This may decrease the total herbicide use in an agro-ecosystem.

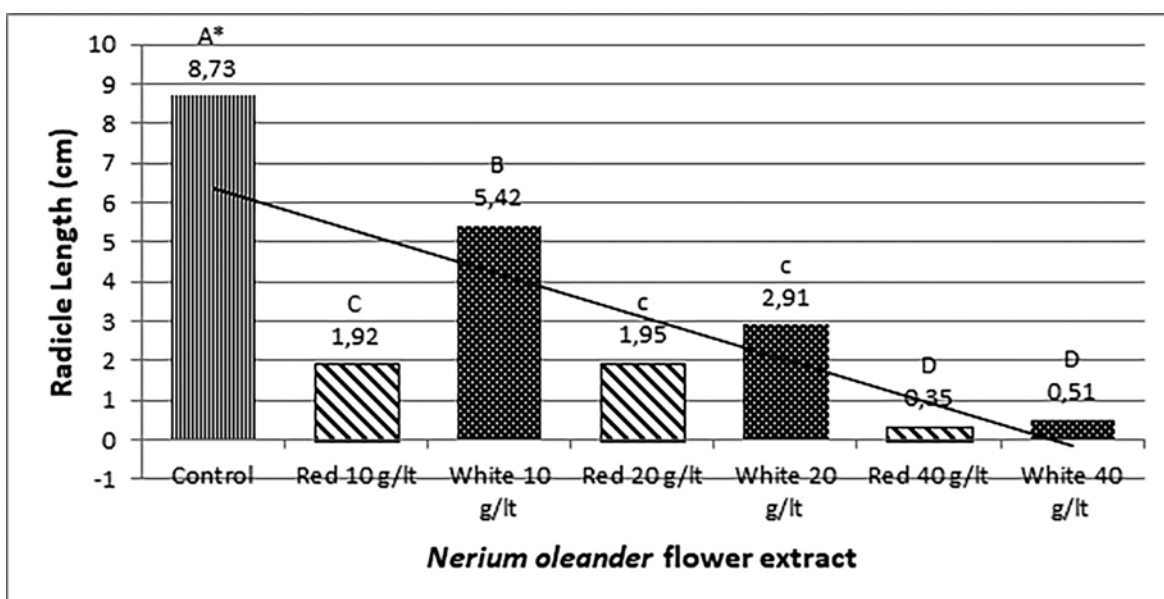


Figure 2: Allelopathic effects of flower extract of Oleander (*Nerium oleander*) on radicle length of *Lolium multiflorum*.

### Plumule Length (cm)

According to the results of the experiment, plumule length also negatively affected by the application of Nerium flower extract (Fig. 3). It is clear from the data shown in figure 3 that increase in extract concentration decreased the length of plumule. This decrease in plumule length is attributed to the inhibitory effect of Nerium flower extract at higher concentration. This shows that *N. oleander* flowers contain certain phytochemicals that retard the growth of ryegrass. Therefore, bioassay techniques are suggested to identify those chemicals and isolate for practical application for weed control. In a similar studies, Karaaltin et al. (2004) tested *Nerium oleander* extracts taken from various parts of the plant such as stem, bud, root and leaf extracts for its allelopathic effects on wheat and beans. They suggested that seeds

of both plant species were negatively affected by the extract of Nerium. However, the growth of plumule and radicle were more prominently affected. Ashrafi et al., (2008) also reported decrease in the plumule length in wild barley due to application of sunflower extract. Reduction in plumule length of *Medicago polymorpha* L. was found when treated with plant extracts of *Achillea santolina*, *Artemisia monosperma*, *Pituranthus tortuosus* and *Thymus capitatus* which is due to the allelopathic effects of these plant extracts on it (Algandaby and El-Darier (2016). In light of these studies, it is suggested that presence of *N. oleander* in an area can result in the reduction of growth of ryegrass and plant species. Therefore exploration of this plant for their allelopathic effects is needed to be used for the welfare of human beings.



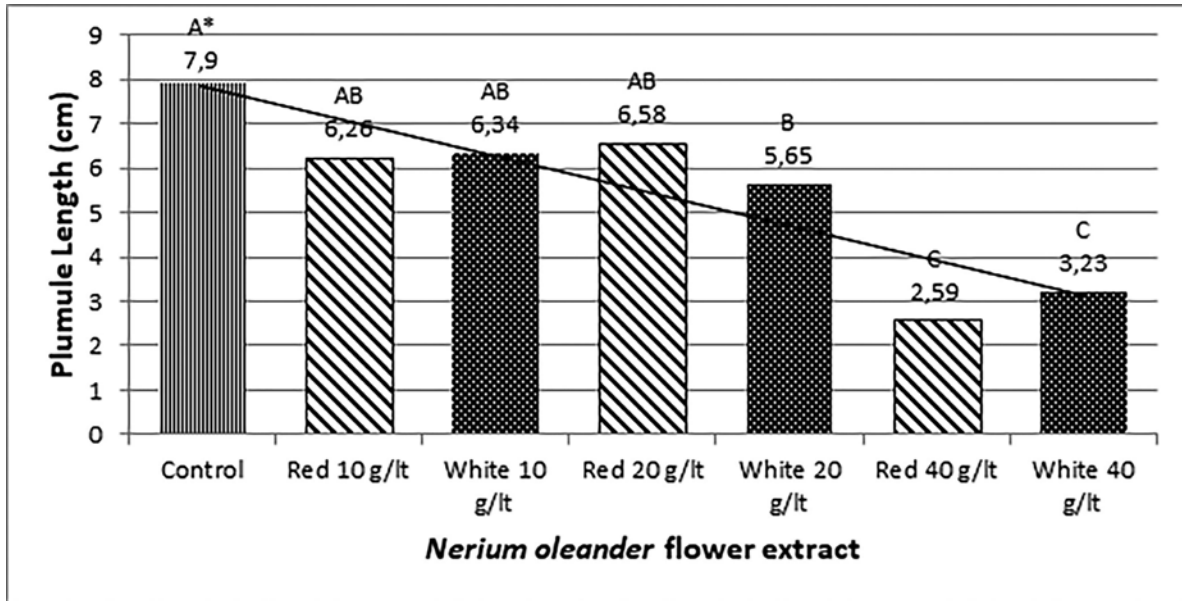


Figure 3: Allelopathic effects of flower extract of Oleander (*Nerium oleander*) on plumule length of *Lolium multiflorum*.

#### Seedling Length (cm)

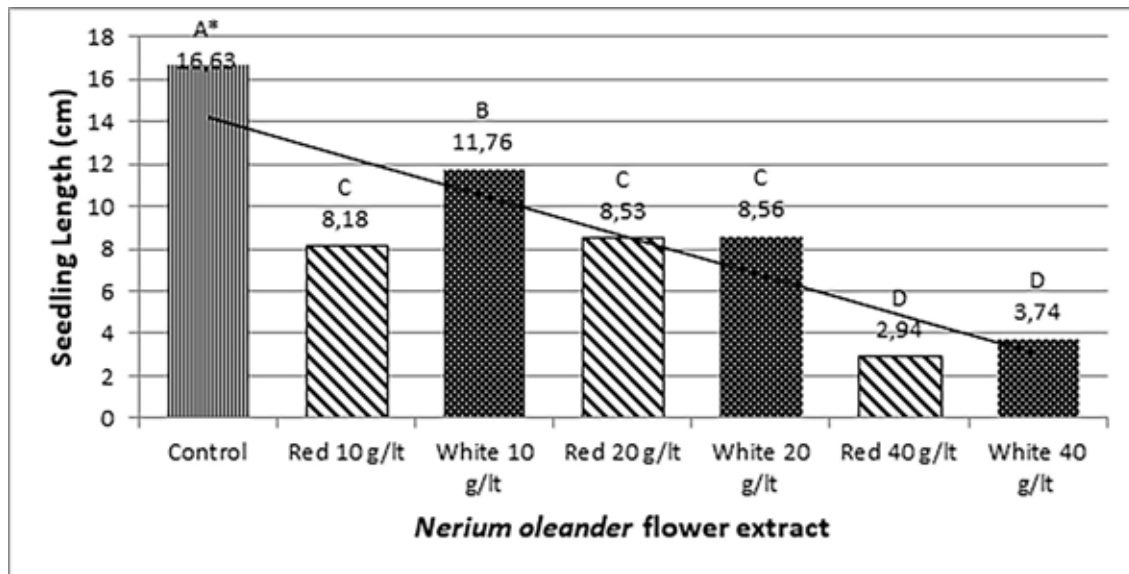


Figure 4: Allelopathic effects of flower extract of Oleander (*Nerium oleander*) on seedling length of *Lolium multiflorum*.

Seedling length of ryegrass was studied under various flower extract concentrations of *N. oleander* and was significantly decreased. Results (Fig. 4) shows that increase in the extract concentration of *N. oleander* negatively affected seedling growth of ryegrass. Study of Macias et al., (2004) suggested that allelochemicals that contain phenolic compounds stimulate seedling growth and development at low concentrations. While

increase in its concentration inhibits its growth. This decrease in the seedling growth may be due to the presence of Rutin and Quercetin which play a vital role in suppressing growth of seedling and act as allelochemicals (Kuamr et al., 2011). Reduction in seedling growth of wild barley was reported by Ashrafi et al., 2008 when treated with leaf extract of sun flower. These results depicted that *N. oleander* flower extracts

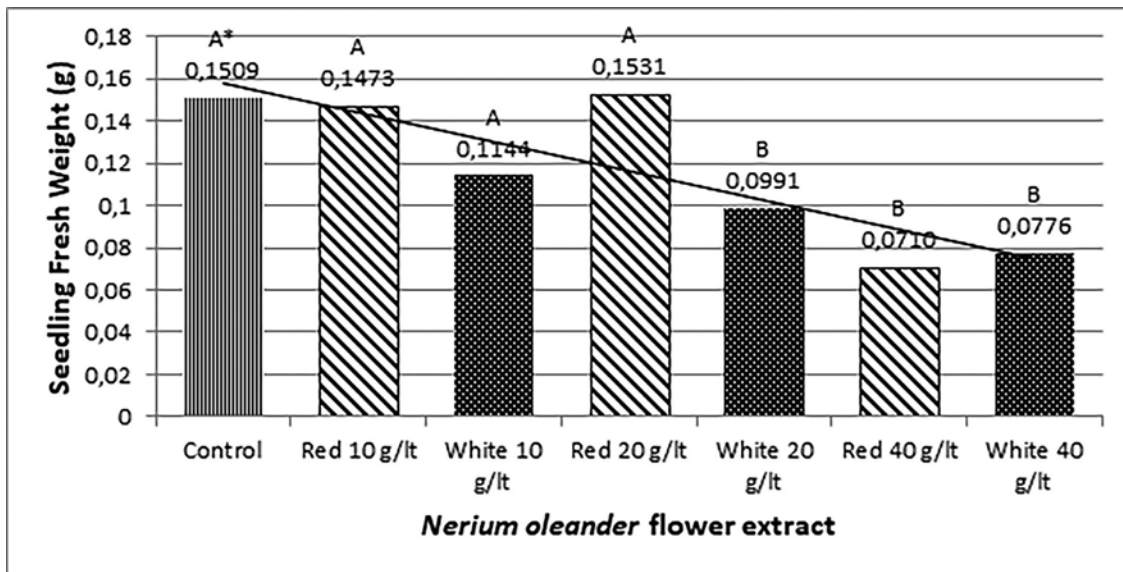
can be used for suppressing ryegrass and other weeds. Therefore more studies are needed to use different concentrations of *N. oleander* against all other weeds. Such studies will be of great interest for the ecologists, agriculturists and plant scientists. Because the presence of phytochemicals can cause ecological changes in an agro-ecosystems of an area. As seedling length is an important variable for the growth of plants therefore any decrease in seedling length will greatly affect the overall production of that plant.

**Seedling Fresh Biomass (g)**

Fresh biomass of seedling shows the overall growth of any plant species. Seedling fresh biomass of Italian ryegrass was subjected to various concentrations of *Nerium oleander* extracts and the effect was found significant (Fig. 5). A negative correlation was noted in fresh biomass of seedling

with *N. oleander* extract concentration. With increase in concentration of *N. oleander*, fresh biomass was decreased. This decrease might be due to the inhibitory effect of *Nerium* extract on the growth of Italian ryegrass.

Decreased in growth and development of plant morphological attributes affect fresh and dry biomass. Similar results were recorded by Algandaby and El-Darier (2016), who concluded that decrease in fresh biomass was found in *Medicago polymorpha* L. seedling when treated with plant extracts of *Achillea santolina*, *Artemisia monosperma*, *Pituranthus tortuosus* and *Thymus capitatus* which have allelopathic effects on it. A significant decrease in seedling weight was recorded in the cucumber seedling which was treated with high concentrations of plant extract having allelopathic effect (Terzi et al., 2003).



**Figure 5:** Allelopathic effects of flower extract of Oleander (*Nerium oleander*) on seedling fresh weight of *Lolium multiflorum*.

**Seedling dry Biomass (g)**

Dry biomass of any plant is an indicator of its photosynthesis and competitive ability. The plants that attain bigger vegetative growth can outcompete other plants. Figure 6 shows that dry biomass of seedling as also significantly affected by different concentrations of both type of oleander flowers used in the experiment. Decrease in dry biomass was recorded with increase

in concentrations of the extract. This decrease is attributed to the inhibitory effect of oleander extract on growth parameters of Italian ray grass. Decrease in morphogenetic potential due to restricted growth may lead to reduce dry biomass accumulation. Similar results were recorded by Algandaby and El-Darier (2016). They suggested that dry biomass of *Medicago polymorpha* L. seedling was significantly decreased

when treated with plant extracts of *Achillea santolina*, *Artemisia monosperma*, *Pituranthus tortuosus* and *Thymus capitatus* which have allelopathic effects on it. In light of the present studies, it is suggested that *N. oleander* flowers contain certain chemicals that are harmful for the other plants. Therefore, the water extracts

of the flowers can be used to suppress the ryegrass. However, more studies are needed to investigate the effect of various concentrations of *N. oleander* against ryegrass at various stages. Because it has been noted that behaviour of the allelochemicals is changed with the change in different environmental factors.

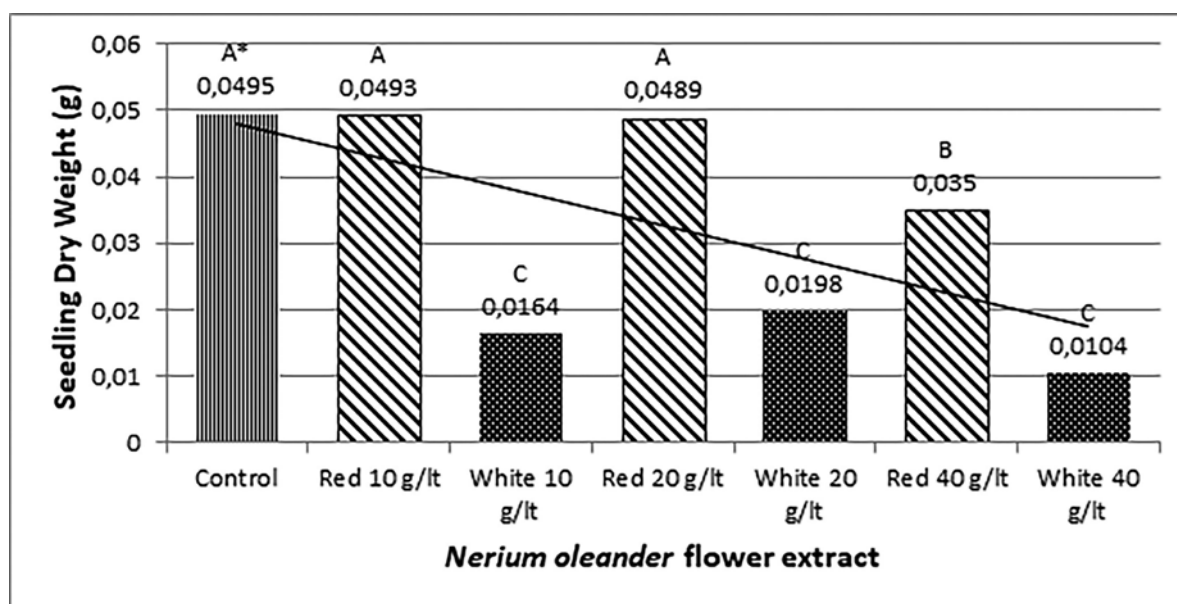
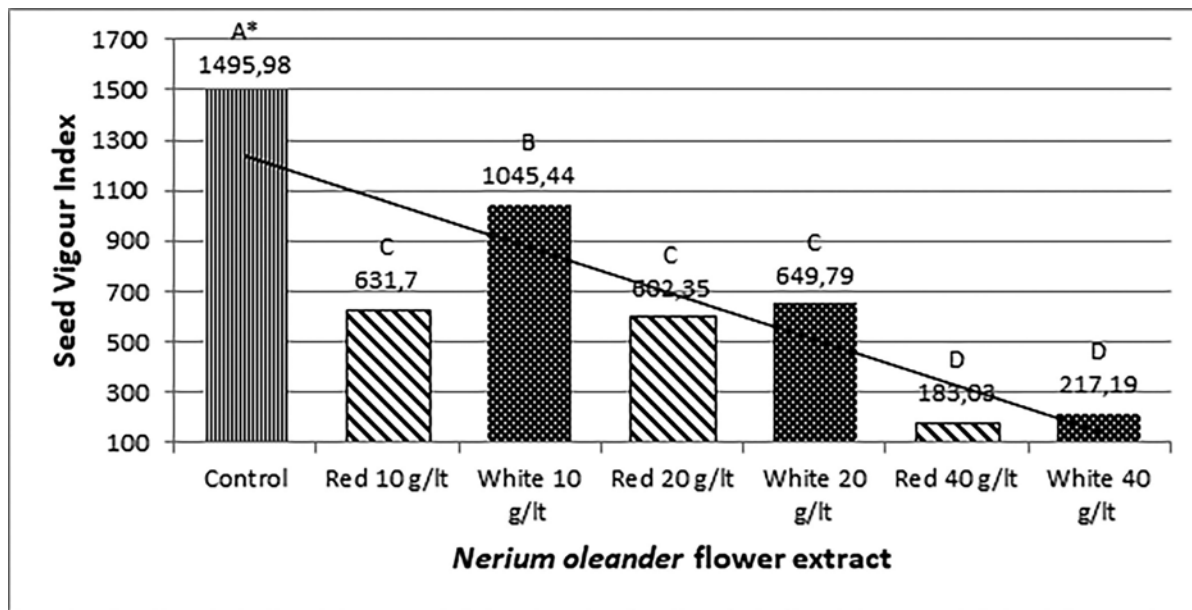


Figure 6: Allelopathic Effects of Flower Extract of Oleander (*Nerium oleander*) on seedling dry weight of *Lolium multiflorum*.

### Vigor Index

Seed vigor index is an important variable that determine the competitive ability of a plant species. It was found significant for ryegrass under various concentrations of flower extracts of *N. oleander*. Seed vigor index of Italian ryegrass was reduced in extract concentration of *N. oleander* as shown in figure 7. Overall flower extract of *N. oleander* at a concentration of 40 g L<sup>-1</sup> was found more effective against Italian ryegrass. In analogous studies, Ashrafi et al., 2008 observed decrease in various attributes of wild barley when treated with extract of plant having allelopathic properties. In addition, Algardaby and El-Darier (2016) also found significant reduction in the population of

*Medicago polymorpha* L. when treated with various allelopathic plants. Onen, (2003) also conducted a study on the allelopathic effect of *Salvia officinalis*, *Artemisia vulgaris* and *Ocimum basilicum* on *Lolium perenne*. He observed that all the extracts significantly reduced the morphological attributes. Overall our studies showed that flower extracts of *N. oleander* has allelopathic effects against Italian ryegrass. All germination and seedling growth related variables of Italian ryegrass is negatively affected. Therefore this plant needs to be explored for further investigations to be used against other weed species.



**Figure 7:** Allelopathic Effects of Flower Extract of Oleander (*Nerium oleander*) on the seed vigour index of *Lolium multiflorum*.

## CONCLUSION

Overall application of flower extracts of *Nerium oleander* at various concentrations suppress germination and growth related parameters of Italian ryegrass. So,

it can be used to reduce Italian ryegrass population in a given environment. Further research is needed to investigate its effects against various weed species.

## REFERENCES

- Afridi R A, Khan M A, 2015. Comparative effect of water extract of *Parthenium hysterophorus*, *Datura alba*, *Phragmites australis* and *Oryza sativa* on weeds and wheat. *Sains Malaysiana* 44(5): 693-699.
- Alam S M, Ala S A, Azmi A R, Khan M A, Ansari R, 2001. Allelopathy and its Role in Agriculture. *Journal of Biological Sciences*, 5: 308-315.
- Algandaby M M, El-Darier S M, 2016. Management of the noxious weed; *Medicago polymorpha* L. via allelopathy of some medicinal plants from Taif region, Saudi Arabia. *Saudi Journal of Biological Sciences* <http://dx.doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.02.013>.
- An M, Pratley J E, Haig T, 1998. Allelopathy: From Concept to Reality. "Agronomy, growing a greener future? (Eds) by D L Michalk and J E Pratley. Proceedings of the 9th Australian Agronomy Conference, Charles Sturt University, Wagga Wagga, N S W.
- Ashrafi Z Y, Sadeghi S, Mashhadi H R, Hasan M A, 2008. Allelopathic effect of sun flower (*Helianthus annuus*) on germination and growth of wild barley. *J. of Agric. Technol.* 4, 219-229.
- Chon S U, Choi S K, Jung S D, Jang H G, 2002. Effects of alfalfa leaf extracts and phenolic allelochemical on early seedling growth and root morphology of alfalfa and barnyard grass. *Crop Prot.*, 5: 1077-1082.
- Dakshini K M M, Foy C L, 1999. Allelopathy: One component in a multifaceted approach to ecology. In: Inderjit, C L, Foy, K M M, Dakshini (eds.): Principles and Practices in Plant Ecology, Allelochemical Interactions, CRC Press, 3-14.
- Iskenderoglu S N, 1995. Investigations on the bioherbicide effects of plant extracts and the rest on the growth of weed species. University of Cukurova. Institute of Science and Technology. Master Thesis. 121 pp.
- Karaaltın S, Idikut L, Uslu O S, Erol A, 2004. Effect of Root, Stem, Leaf and Bud Extracts of Oleander (*Nerium oleander*) on The Germination of Seed and Seedling Growth of Bean and Wheat. *KSU Journal of Science and Engineering* 7 (1) - 2004, 111-115.
- Khan M A, Afridi R A, Hashim S, Khattak A M, Ahmad Z, Wahid F, Chauhan B S, 2016. Integrated effect of allelochemicals and herbicides on weed suppression and soil microbial activity in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Crop Protec.*, 90: 34-39.
- Kumar A N, Divyashree N R, Kiran K, Pavithra G S, Rohini B, Sangeeta A, Sindhu S, 2011. Inhibitory Effects of *Nerium oleander* L. and Its Compounds, Rutin and Quercetin, on *Parthenium hysterophorus* L. *Journal of Agricultural Science* Vol. 3, No. 2.
- Macias F A, Galindo J, Molinillo J, 2004. Allelopathy: Chemistry and Mode of Action of Allelochemicals. CRC Press.
- Onen H, 2003. Bioherbicidal Effects of Some Plant Essential Oils. *The Journal of Turkish Weed Science* Volume 6/1, 39-47.

- Rice E L, 1974. Allelopathy. Academic Press Inc. Orlando F L.
- Steel R G D, and Torrie J H, 1980. Principles and procedures of statistics. A Biometrical Approach. 2nd edition. McGraw Hill Book Co. Inc. New York, USA.
- Terzi L, Kocacaliskan I, Benliglu O, Solak K, 2003. Effect of juglone on growth of cucumber seedlings with respect to physiological and anatomical parameters, Acta Physiol. Plant. 25, 353-356.
- TKIB, 1997. Sub-commission Report on Agricultural Structure and its Changes. In: Final Report of the 1st Agriculture Workshop, Ankara, 42-50.
- Uludag A, Uremis I, Arslan M, Gozcu D, 2005. Johnsongrass control using Brassicaceae crops. 4th MGPR Symposium. 21-24, Turkey, 123.
- Uludag A, Uremis I, Arslan M, Gozcu D, 2006. Allelopathy studies in weed science in Turkey a review. Journal of Plant Diseases and Protection.
- Uygur N F, Iskenderoglu N S, 1997. Allelopathic and Bioherbicide Effects of Plant Extracts on Germination of Some Weed Species. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 21, 177-180.
- Waller G R, 2004. Introduction-reality and future of allelopathy. In: F A, Macias, J C G, Galindo, H M G, Molinilla, H G, Cutler (eds.): Allelopathy: chemistry and mode of action of allelochemicals, 1-12.
- Weston L A, 2005. History and Current Trends in the Use of Allelopathy for Weed Management. Cornell University Turfgrass Times, 13: 529-534.



## Tokat İlin'deki Uzun Yıllar Yağış Parametrelerinin CLIGEN Yağış Modeli ile Değerlendirilmesi

Saniye DEMİR<sup>1</sup>, İrfan OĞUZ<sup>2</sup>, Ömer Faruk CİBA<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Tokat meteoroloji istasyonundan 2005-2015 yıllarına ait günlük yağış verileri, CLIGEN yağış modeli kullanılarak tahmin edilmiştir. Gözlenen ve tahmin edilen günlük, aylık ve yıllık yağışların istatistiksel analizleri (ortalama, standart sapma, ve çarpıklık) karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, gözlenen ve tahmin edilen yağış verileri arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak önemsiz olduğu görülmüştür. CLIGEN özellikle ilkbahar ve kış aylarında günlük yağış verilerini gözlenen değerlerin hafif altında tahmin etme eğilimindedir. Yıllık toplam ortalama ve aylık ortalama yağışları ise tahmin etmede oldukça yüksek bir performans göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** CLIGEN, İklimsel değişiklikler, Tokat yağış

## Long Years Precipitation Parameters by CLIGEN Precipitation Model in Tokat Province

**ABSTRACT:** In this study, by using CLIGEN, between 2005-2015 long years historical daily precipitation records were simulated from Tokat weather stations. The basic statistics of daily, monthly and annual precipitations (mean, standart deviation, skewness) were compared with those derived from the observed and generated by CLIGEN weather series. The results showed no significant difference between observed and simulated values for rainfall parameters. Especially, CLIGEN estimations tend to underestimate the observed data in spring and winter months. CLIGEN exhibited higher performance in simulation of monthly and annual rainfall.

**Keywords:** CLIGEN, Climate variability, Tokat precipitations

<sup>1</sup> Saniye DEMİR (0000-0003-3908-7070), Gazi Osman Paşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak bilimi ve Bitki besleme, Tokat, Turkey  
<sup>2</sup> İrfan OĞUZ (0000-0002-1576-333X), Gazi Osman Paşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme, Tokat, Turkey  
<sup>3</sup> Ömer Faruk CİBA (0000-0001-8297-2855), 11. Bölge Müdürlüğü, Meteoroloji, Meteoroloji, Trabzon, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Saniye DEMİR, saniye.demir@gop.edu.tr

## GİRİŞ

Hidrolojik, tarımsal ve ekolojik pek çok model uzun süreli günlük yağış verilerini kullanmak suretiyle toprak kayıplarını ve yüzey akışı tahmin etmektedir. Ancak, bu modellerin çalışması için gerekli gözlenen yağış veri setlerini oluşturmak çoğu zaman büyük bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü, birçok bölgede yağış istasyonu bulunmamaktadır (Jones et al., 2003). Bundan dolayı, bu veriler ya eksik ya da hatalı olmaktadır. Yetersiz ya da hatalı verilerin bulunduğu bölgelerde yağış simülasyonu yapmak için, gözlenen verilerin istatistiksel değerleri göz önünde tutulmaktadır (Zhang, 2007). Günümüzde simülasyon yapan modeller kullanmak suretiyle, benzer iklim koşullarına sahip alanlarda yağış verilerinin simülasyonu yapılabilmektedir. (Fan et al., 2013).

The Water Erosion Prediction Project (WEPP) modelinin bir ara yüzü olarak geliştirilen CLIGEN, yağış karakteristiklerinin simülasyonunda oldukça yaygın olarak kullanılan bir iklim modelidir (Nearing et al., 1989). CLIGEN ile hazırlanan iklim ara yüz dosyası ile yüzey akış ve toprak kayıpları tahmin edilmektedir. Özellikle CLIGEN’de simüle edilen yağış şiddetinin pik değeri, WEPP modelde yüzey akışın ve toprak kayıplarının hesaplanmasında çok önemli yer tutmaktadır (Elliot and Arnold, 2001).

CLIGEN ile iki grup yağış parametresi simüle edilmektedir. İlk grupta yağışın olup veya olmaması dikkate alınmadan günlük yağış miktarı, sıcaklık ve solar radyasyon yer alırken; ikinci grupta ise yağışlı günlere ait parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler yağış, maksimum ve minimum sıcaklık, solar radyasyon, rüzgarın şiddeti ve yönü ile çiğlenme noktasıdır.

CLIGEN iklim modeli dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Johnson et al. (1996) Amerika Birleşik Devletlerinde altı farklı iklim koşullarında modeli değerlendirirken; Headrick and Wilson (1997) ise Minnesota eyaletinde beş farklı noktada benzer bir çalışma yapmıştır. Yapılan her iki çalışmada günlük yağışlara göre, maksimum ve minimum sıcaklık ile solar radyasyon değerlerinin standart sapmalarının ayarlanması için bir yağış olma ihtimali faktörünün kullanılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu kalibrasyon ayarı ile sıcaklık ve solar radyasyon değerindeki değişimin azalacağı kabul edilmiştir. Türkiye’de, yağış verilerinin değerlendirilmesinde CLIGEN

yaygın olarak kullanılmamaktadır. Türkiye’nin her bir bölgesinde görülen iklim karakteristikleri birbirinden farklıdır ve bu bölgelerin birçoğu coğrafik özellikleri bakımından erozyona oldukça sık maruz kalmaktadır. Toprak-su koruma açısından her bir bölgenin iklim özelliklerinin değerlendirilip, toprak ve yüzey akış ile ilişkilendirilmesi gelecekte yapılacak çalışmalar için önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Tokat iline ait 2005-2015 yılları arasındaki iklim verilerinin CLIGEN ile simülasyonu yapılmak suretiyle, elde edilen ve gözlenen günlük, aylık ve yıllık yağış verileri karşılaştırılarak modelin Tokat iklim koşulları altında performansının değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Çalışma Alanı

CLIGEN’in performansının değerlendirildiği Tokat ili, Orta Karadeniz bölümünün iç kısımlarında yer almakta olup, Karadeniz iklim özellikleriyle İç Anadolu’daki step (kara) iklimin etkisi altındadır. 2005-2015 yılları arasındaki Tokat Meteoroloji istasyonu kayıtları esas alındığında yıllık ortalama sıcaklık 14 °C, yıllık yağışlar 479 mm ile 241.50 mm arasında değişmekte olup, en fazla yağış ilkbahar ve en az yağış ise yaz mevsiminde görülmektedir (DMİ, 2015). Bu değerlere göre toprak sıcaklık rejimi Mesic ve nem rejimi ise Ustic olarak sınıflandırılmaktadır (Soil Survey Staff, 2009).

### Yöntem

Tokat iline ait 2005-2015 yılları arasındaki günlük, aylık ve yıllık yağış verilerinin simülasyonu için CLIGEN iklim modeli kullanılmıştır. Günlük veriler 11 yıllık zaman dilimindeki bireysel yağış olaylarından; aylık veriler, bu zaman dilimine ait her bir ay içindeki yağış verilerinden ve yıllık veriler ise bir yıl içinde görülen yağış olaylarından oluşturulmuştur.

### CLIGEN iklim modeli

The Water Erosion Prediction Project (WEPP) modelinin ara yüzünü oluşturan CLIGEN erozyon, hidroloji, günlük su dengesi, bitki büyümesi ve atıkların ayrışması gibi pek çok parametreyi hesaplamak için yağış karakteristiklerini simüle etmektedir (Nicks et al., 1995). Bu yağış karakteristikleri günlük yağış, maksimum ve minimum sıcaklık, çiğlenme noktası, solar radyasyon, rüzgar şiddeti ve hızıdır.



Bu çalışmada verilerin simülasyonunun ilk basamağını iki durumlu Markov Zinciri oluşturmaktadır. Bu yöntem ile ıslak ve kuru günlerin tayini yapılmaktadır. Yağışlı bir günü yağışlı bir günün izleme

ihtimali P(W/W) ve yağışlı bir günü kuru günün izleme ihtimali ise P(W/D) olarak ifade edilmektedir. Bu her iki olay **dönüşüm ihtimali** olarak isimlendirilmektedir. Dönüşüm ihtimallerinin belirlenmesinde;

$$P(W/W) = \frac{N_{ww}}{N_{dw} + N_{ww}} \quad \text{ve} \quad P(W/D) = \frac{N_{dw}}{N_{dw} + N_{dd}} \quad (1).$$

Formülleri kullanılmaktadır. Burada;

N<sub>ww</sub>: Islak bir günden sonra ıslak olma ihtimali

N<sub>wd</sub>: Islak bir günden sonra kuru olma ihtimali

N<sub>dw</sub>: Kuru bir günden sonra ıslak olma ihtimali

N<sub>dd</sub>: Kuru bir günden sonra kuru olma ihtimali

Ekstrem yağış olaylarını tanımlamak için, bireysel yağışlara ait eşik değer kullanmak suretiyle yüksek ve

düşük yağışlar hesaplanmıştır. Yüksek yağışlar için %75 ve düşük yağışlar için ise %25 değeri alınmıştır. CLIGEN yağış verilerinin simülasyonunda, her aya ait günlük yağış verilerinin ortalama, standart sapma ve çarpıklık değerlerini kullanmaktadır. Bir günün yağışlı ya da kuru olduğu Markov Zincirine göre belirlendikten sonra random değişkenler belirlenmektedir. Bir ıslak güne ait yağış miktarı ise normal (çarpık) dağılıma dönüştürülerek, Eşitlik 2. ile yağış hesaplaması yapılmaktadır.

$$x = \frac{6}{g} \left( \left( \left( \frac{g}{2} * \frac{x-u}{s} \right) + 1 \right)^{1/3} - 1 \right) * \frac{g}{6} \quad (2).$$

x: Random değişken

u: Aylık ortalama yağış değeri

s: Aylık yağışların standart sapma değeri

g: Aylık yağışların çarpıklık değeri

X: Simüle edilen yağış

### İstatistiksel analizler

Çalışmada, CLIGEN'e girilen 11 yıllık her bir iklim veri setinin basit istatistiksel analizleri yapılmıştır. Ortalama, standart sapma ve çarpıklık katsayıları belirlenmiştir. Ancak, Zhang et al. (2008) yapmış olduğu

çalışmada belirttiği gibi, yağış parametreleri normal dağılım göstermemektedir. Bundan dolayı aralarındaki ilişkiyi belirlemek için Kolmogorov-Smirnov (K-S testi) ve Mann-Whitney (M-W testi) (Mann, 1945) nonparametrik istatistiksel analizler yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

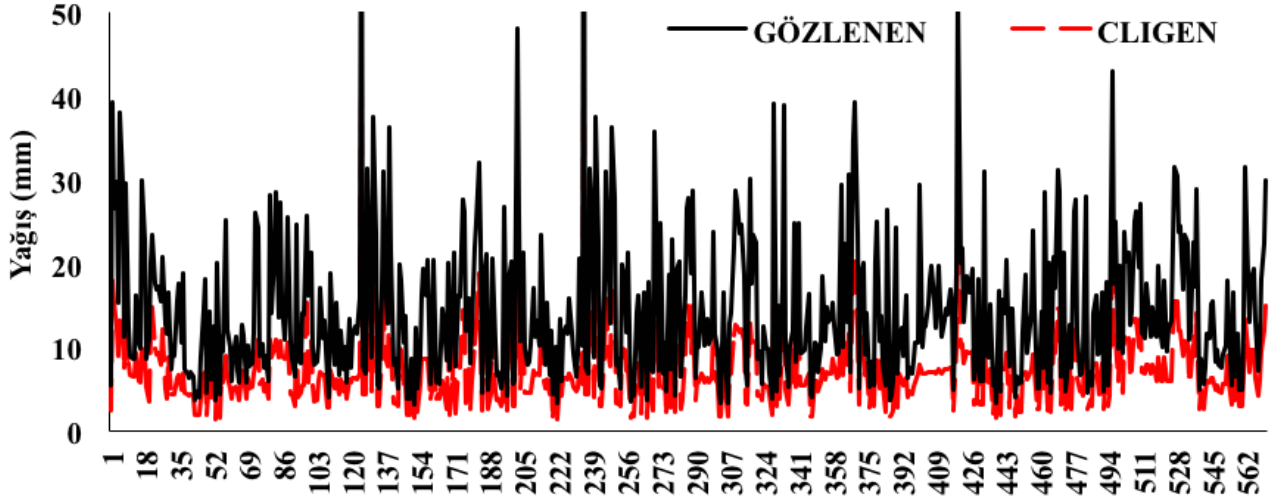
### Günlük Yağış Verilerinin Değerlendirilmesi

Tokat iline ait 11 yıllık gözlenen ve simüle edilen bireysel yağış olayları karşılaştırılmış ve sonuçlar Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmiştir. CLIGEN iklim modeline 2005-2015 yılları arasında 561 bireysel yağış olayı girilmiştir. Gözlenen ve simüle edilen bireysel yağış olayları arasındaki ilişkiyi gösteren

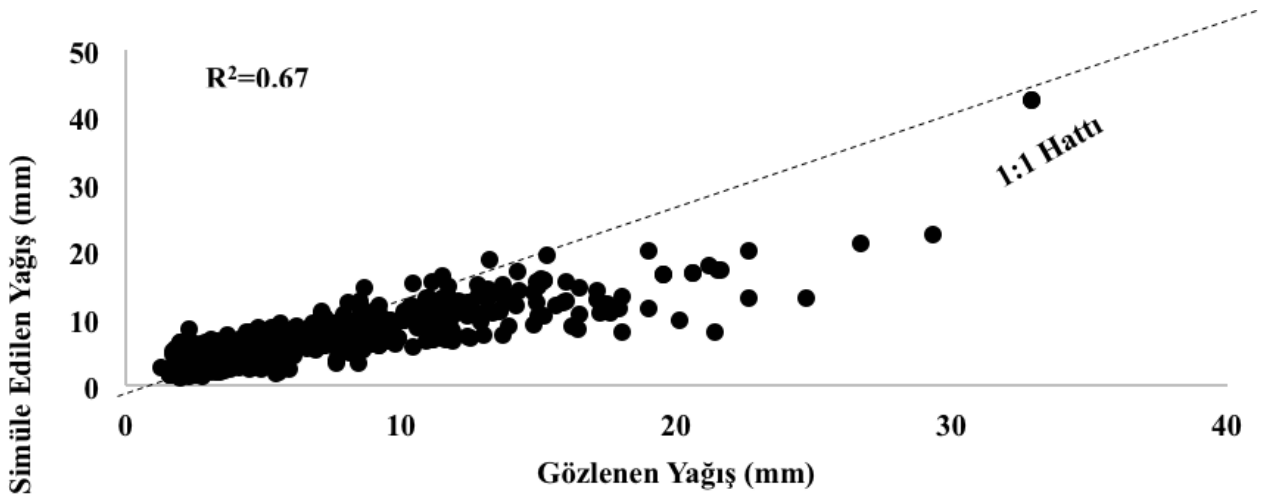
grafik incelendiğinde (Şekil 2), aralarında yüksek bir ilişkinin bulunmadığı ve verilerin büyük bir kısmının 1:1 hattına yakın ve altında dağılım gösterdiği görülmektedir (R<sup>2</sup>:0.67). CLIGEN, özellikle yüksek değerli bireysel yağış olaylarını gözlenen değerine altında tahmin etmiştir. Çalışma yöresine ait CLIGEN ile bulunan bu sonuçlar, yüksek yağış miktarlarına bağlı bireysel toprak kayıplarını hesaplamada göz önünde bulundurulması bölgede yapılacak toprak-su

koruma açısından yararlı olacağı düşünülmektedir. Min et al. (2011), Kore’de 8 farklı eyalette 55 yıllık iklim verilerinin CLIGEN ile simülasyonunu yapmışlardır. Eyaletlerin dördünde modelin bireysel yağışları tahmin etmede çok başarılı olmadığı ve gözlenen değerlerin altında tahminlerde bulunduğu

gözlenmiştir. Zhang and Garbrecht (2003) bireysel yağış olaylarını gözlenen değerlerin altında tahmin etmişlerdir. Wilk’s (1999), yağış verilerinin oldukça yüksek değişkenlik göstermesinden dolayı, modelin altında tahminlerde bulunabileceğini yapmış olduğu çalışmada ifade etmiştir



Şekil 1. Bireysel Yağış Olaylarının Grafikselsel Olarak Karşılaştırılması



Şekil 2. Bireysel Yağış Olayları Arasındaki İlişki

Günlük bireysel yağış olaylarının tanımlayıcı istatistikleri yapılmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 1’de verilmiştir. Gözlenen ve simüle edilen bireysel yağış olaylarını aritmetik ortalaması sırasıyla 7.45 ve 7.22 mm olarak belirlenmiştir. Aritmetik ortalamaların aynı olmasına rağmen veriler, aynı yaygınlıkta dağılım göstermemektedir. Bu durum verilerin ortalamaya yakın ya da uzak dağılım göstermeleri ile ilişkilidir. Çalışma döneminde CLIGEN’e girilen

131 günlük bireysel yağış olayı 11-33 mm arasında değişmekte olup; bu değerler ortalamadan uzak bir dağılım göstermektedir. Gözlenen ve simüle edilen bireysel yağış verilerinin standart sapma değerleri ise 4.94 ve 4.29’dur (Çizelge 1). Genel olarak standart sapma değeri, verilerin aritmetik ortalama etrafındaki dağılımın göstergesidir. Küçük değerler ortalamalardan sapmaların ve riskin az olduğunu, büyük değerler ise ortalamalardan sapmaların ve riskin yüksek olduğunu

ifade etmektedir. Bulunan standart sapma değerleri yüksek olup, ortalamalardan sapma ve risk yüksektir. Gerek gözlenen ve gerekse simüle edilen günlük

yağış değerlerine ait ortalama yağış ve standart sapma değerleri dikkate alındığında günlük yağışlar için yüksek varyasyon söz konusudur.

**Çizelge 1.** Gözlenen ve simüle edilen bireysel yağışlara ait tanımlayıcı istatistiksel analizler

İstatistiksel Analizler	Ortalama Yağış (mm)	Yağış Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı	Yağış Çarpıklık	M-W	K-S
Gözlenen Yağışlar	7.45	4.94	66,30	1.57	0.073	0.139
Simüle Edilen Yağışlar	7.22	4.29	59.42	2.54		

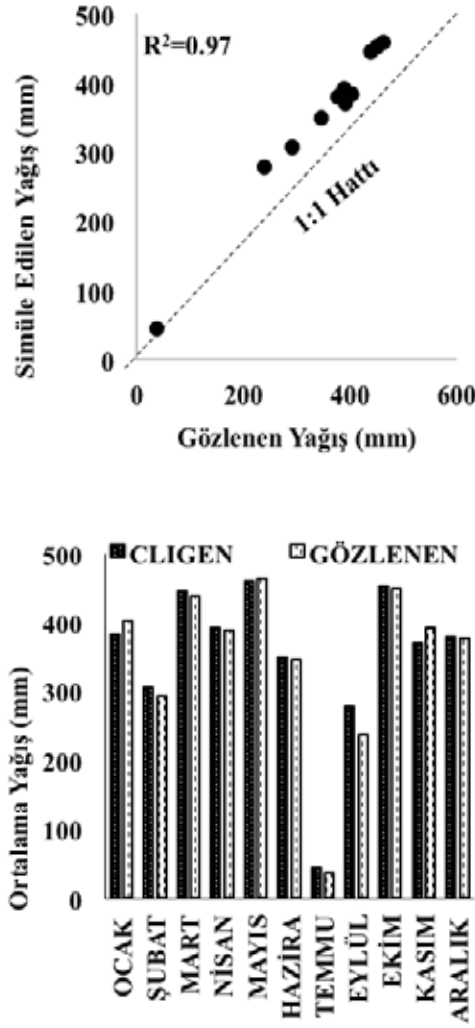
Çalışmada kullanılan veri setine ait çarpıklık değerleri sırasıyla 1.57 ve 2.54'dür (Çizelge 1). Veriler sağa çarpık bir dağılım göstermektedir ki bu değerler; modelin tahmin etmede ki performansının çok iyi olmadığını göstermektedir.

Aralarındaki farklılığı belirlemek için nonparametrik istatistiksel analizler yapılmıştır. Bu analizlerden Kolmogorov-Smirnov (K-S testi) ve Mann-Whitney (M-W testi) testine göre bulunan sonuçlar verilmiştir (Çizelge 1). K-S testinde 0.073 ve M-W testinde ise 0.139 olarak bulunmuş olup, gözlenen ve simüle edilen bireysel yağış verileri arasında  $p=0.05$  düzeyinde önemli bir fark olmadığı ve aynı popülasyondan geldiği görülmüştür (Çizelge 1).

#### Aylık Yağış Verilerinin Değerlendirilmesi

Aylık yağış verilerinin değerlendirilmesinde, 2005-2015 yılları arasındaki 11 yılın her bir ayına ait gözlenen ve tahmin edilen yağış verileri kullanılmış ve sonuçlar Şekil 3'te grafiksel olarak gösterilmiştir. Çalışma alanında kullanılan zaman dilimi içinde ağustos ayında hiç yağış gözlenmemiştir. En fazla yağış ilkbahar mevsiminde (mart, nisan, mayıs) ve en az yağış ise yaz (haziran, temmuz, ağustos) aylarında gözlenmiştir (Şekil 3). En fazla yağışlar ekim ve mayıs ayında meydana gelmiştir. Tokat ili, Orta Karadeniz Geçit Kuşağında yer almaktadır. Özellikle, sonbahar aylarında Karadeniz'de görülen fırtınalardan oldukça etkilenmektedir. Mayıs ayı

ise, kış mevsiminden yaz mevsimine geçişin olduğu zaman aralığındadır. Bu ay içinde kar erimeleri, ekstrem yağışlar çok sık görülmektedir. Temmuz ayı yaz mevsiminde olmasından dolayı yağışların nadiren olduğu bir aydır. Bu ayda ekstrem yağışlar görülmektedir. Bu yağışlar, ay içerisinde meydana gelen yağışların şiddetini doğrudan etkilemektedir ve yağış olayların karşılaştırılmasında sapmalara yol açmaktadır. Min et al. (2011) yapmış olduğu çalışmada, yaz aylarıyla ilgili olarak benzer sonuçları bulmuştur. Ocak ve kasım ayındaki yağışları gözlenen değer altında tahmin ederken, eylül ayındaki yağışları yüksek tahmin etmiştir. Bu aylarda görülen eksterm yağışlardan dolayı, standart sapma yükselmekte ve modelin tahmin etme başarısı düşmektedir. Kou et al. (2007), Çin'de 30 yıllık iklim verilerini kullanarak yapmış olduğu çalışmada, modelin yaz ayına göre kış ve sonbahar aylarındaki performansının daha yüksek olduğunu, modelin aylık toplam yağış ve ıslak günleri, gözlenen değerlere çok yakın tahmin ettiğini ifade etmişlerdir. Diğer aylar için CLIGEN ile simüle edilen aylık yağışlar, gözlenen değerlere yakın bulunmuştur (Şekil 3). Yağış verilerinin dağılımı birbirine oldukça yakındır ve veriler ortalamaya yakın bir dağılım göstermektedir. Bundan dolayı, modelin aylık yağışları tahmin etme performansı daha yüksek olmaktadır.



Şekil 3. Aylık Toplam Yağışların Grafikselsel Olarak Karşılaştırılması

Gözlenen aylık yağış verileri X eksenine ve simüle edilen aylık yağışlar ise Y eksenine yerleştirilerek aralarındaki korelasyon ilişkisi belirlenmiştir (Şekil 3). Şekil 3 incelendiğinde, veriler 1:1 hattı boyunca dağılım göstermekte, model aylık toplam yağışları gözlenen değerlere yakın tahmin etmekte, aralarındaki ilişki ise oldukça yüksek ( $R^2:0.97$ ) olduğu görülmektedir.

Aylık yağışlara ait veri setindeki yağışların ortalama, standart sapma ve çarpıklık katsayıları belirlenmiş ve bulunan sonuçlar Çizelge 2’de verilmiştir. Gözlenen ve simüle edilen yağış verilerinin ortalaması 6 mm civarındadır. Ancak temmuz ayında bu değer 12.23-14.74 mm olarak belirlenmiştir. Eylül, ekim, kasım ve aralık ayı için ortalama değer yükselmiştir (Çizelge 2). Çünkü bu aylarda ekstrem yağışlar çok sık aralıklarla meydana gelmektedir. Yağış verilerinin standart sapması 3 ila

6 arasında değişmektedir. Veriler ortalamaya yakın bir yayılım göstermektedir. Özellikle tahmin edilen verilerin standart sapmaları gözlenen değerden daha düşüktür. Bunun nedeni, model simülasyonu yaparken normalleştirilmiş veri kullanmasıdır. Çarpıklık katsayıları ise 0 ile 1 yakın değerler arasında değişmektedir. Bulunan bu değerler, verilerin normal bir dağılım gösterdiğini ve modelin tahmin etmedeki başarısının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir (Çizelge 2).

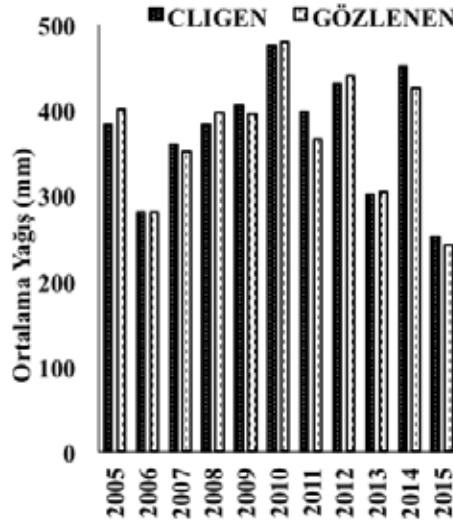
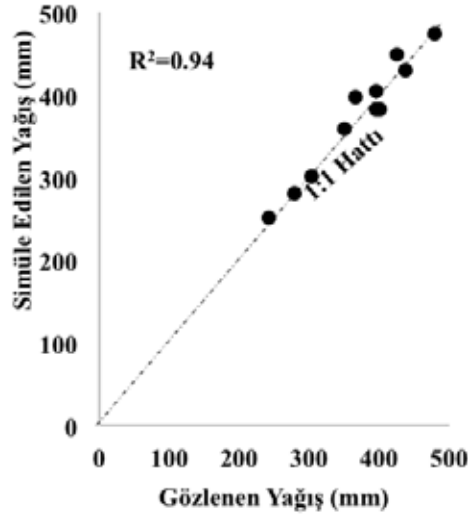
Aylık yağış veri setinin normal dağılım gösterip göstermedikleri Kolmogorov-Smirnov (K-S testi) ve aralarındaki farklılık olup olmadığı ise Mann-Whitney (M-W testi) istatistiksel analizler kullanılarak belirlenmiştir (Çizelge 3). Çizelge 3’de görüldüğü üzere veriler normal dağılım göstermekte ve aralarındaki ilişki önemsizdir ( $p:0.005$  düzeyinde).

Çizelge 2. Gözlenen ve simüle edilen aylık yağışlara ait tanımlayıcı istatistiksel analizler

Aylar	Tanımlayıcı İstatistikler	Gözlenen Yağış (mm)	Simüle Edilen Yağış (mm)
OCAK	<i>Ortalama</i>	6.00	5.71
	<i>Standart Sapma</i>	4.11	3.18
	<i>Çarpıklık</i>	1.02	0.61
ŞUBAT	<i>Ortalama</i>	6.63	6.95
	<i>Standart Sapma</i>	5.40	4.33
	<i>Çarpıklık</i>	1.74	1.25
MART	<i>Ortalama</i>	6.54	6.63
	<i>Standart Sapma</i>	5.48	3.35
	<i>Çarpıklık</i>	1.61	1.14
NİSAN	<i>Ortalama</i>	6.46	6.52
	<i>Standart Sapma</i>	3.93	3.09
	<i>Çarpıklık</i>	1.21	1.14
MAYIS	<i>Ortalama</i>	6.91	6.85
	<i>Standart Sapma</i>	3.83	2.35
	<i>Çarpıklık</i>	1.40	0.47
HAZİRAN	<i>Ortalama</i>	6.95	6.98
	<i>Standart Sapma</i>	3.93	2.80
	<i>Çarpıklık</i>	1.08	0.36
TEMMUZ	<i>Ortalama</i>	12.23	14.74
	<i>Standart Sapma</i>	8.71	8.78
	<i>Çarpıklık</i>	-1.38	-1.72
EYLÜL	<i>Ortalama</i>	9.52	11.13
	<i>Standart Sapma</i>	9.54	12.64
	<i>Çarpıklık</i>	1.85	1.96
EKİM	<i>Ortalama</i>	8.99	9.05
	<i>Standart Sapma</i>	4.91	4.24
	<i>Çarpıklık</i>	0.03	-0.18
KASIM	<i>Ortalama</i>	7.86	7.40
	<i>Standart Sapma</i>	6.13	5.02
	<i>Çarpıklık</i>	1.46	1.05
ARALIK	<i>Ortalama</i>	7.39	7.44
	<i>Standart Sapma</i>	4.82	4.23
	<i>Çarpıklık</i>	1.41	0.78

Çizelge 3. Aylık yağış verilerinin normalite analizleri

Aylar	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
M-W	0.693	0.620	0.271	0.123	0.767	0.465	0.564	0.863	0.976	0.398	0.497
K-S	0.275	0.081	0.394	0.052	0.574	0.624	0.540	0.171	0.418	0.811	0.063



Şekil 4. Yıllık Toplam Yağışların Grafiksel Olarak Karşılaştırılması

### Yıllık Yağış Verilerinin Değerlendirilmesi

Gözlenen ve simüle edilen yıllık toplam yağışlara ait ilişki Şekil 4’de verilmiştir. Model, aylık yağışlarda olduğu üzere yıllık toplam yağışları simüle etmede oldukça başarılıdır. 2005-2015 yılları arasındaki zaman

diliminde, model 2005 yılındaki yağışları düşük, 2014 yılındaki yağışları ise gözlenen değerden yüksek tahmin ederken; diğer yıllar için hemen hemen gözlenen değere yakın veya çok az üzerinde tahminde bulunmuştur. En fazla toplam yağış 2010 yılında meydana gelirken, en düşük yağış ise 2015 yılında görülmüştür. Tokat

ilinde, 2007-2009 yılları arasında gözlenen ve tahmin edilen yağışların 400 mm'ye yakın olduğu gözlenirken, 2010-2012 ve 2014 yıllarında bu değer 400 mm'nin üzerine çıkmıştır (Şekil 4). Gözlenen ve simüle edilen yıllık toplam yağış verileri arasındaki ilişki Şekil 4'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde verilerin 1:1 hattının biraz üzerinde ve 1:1 hattına yakın dağıldığı, aralarındaki ilişkinin yüksek olduğu ( $R^2:0.94$ ) olduğu görülmektedir. Gözlenen ve simüle edilen yıllık toplam yağışlara ait tanımlayıcı istatistiksel analizler Çizelge 4'de verilmiştir. Yıllık toplam yağışların ortalaması, aylık yağışlarda olduğu gibi 6-7 mm civarında bir dağılım göstermektedir. Ancak, yıllık yağış verilerinin standart sapma ve çarpıklık katsayısı aylık yağış verilerinden daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4). Bu duruma, yıl içerisinde özellikle ilkbahar aylarında görülen ekstrem yağışlar neden olmaktadır. Verilerin standart sapma ve çarpıklık katsayısının

yüksek olmasından dolayı, log transformasyon yapılmak suretiyle yağış verileri normale yakın bir yayılım aralığında dağılım göstermiştir (Çizelge 4).

2009 yılı hariç, model diğer 10 yılın standart sapmalarını gözlenen değerlerin altında tahmin ederken; bu yıla ait standart sapma değerini yüksek tahmin etmiştir. Kou et al. (2007) Çin'in beş farklı eyaletinde, CLIGEN modelinin validasyonu için çalışma yapmıştır. Çalışmada kullanılan yağış verilerinin standart sapma değerinin yüksek olmasından dolayı log transformasyon yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda, beş eyaletinde dördünde model yağış verilerinin standart sapma değerini gözlenen değerlerin altında tahmin ettiği görülmüştür. Yağış verileri arasındaki ilişkinin önemli olup olmadığı M-W testiyle istatistiksel olarak değerlendirilmiş (Çizelge 5) ve aralarındaki ilişkinin önemsiz olduğu belirlenmiştir ( $p<0.05$ ).

**Çizelge 4.** Gözlenen ve simüle edilen yıllık yağışlara ait tanımlayıcı istatistiksel analizler

Yıllar	Tanımlayıcı İstatistikler	Gözlenen Yağış (mm)	Simüle Edilen Yağış (mm)
2005	Ortalama	7.77	8.21
	Standart Sapma	4.32	3.72
	Çarpıklık	0.95	0.80
2006	Ortalama	7.77	8.21
	Standart Sapma	4.32	3.72
	Çarpıklık	0.95	0.80
2007	Ortalama	7.52	7.80
	Standart Sapma	5.90	6
	Çarpıklık	2.00	3.66
2008	Ortalama	7.00	6.45
	Standart Sapma	3.71	3.98
	Çarpıklık	0.29	1
2009	Ortalama	7.45	7.64
	Standart Sapma	5.84	6.18
	Çarpıklık	2.10	3.72
2010	Ortalama	6.82	6.81
	Standart Sapma	4.46	3.77
	Çarpıklık	1.13	0.42
2011	Ortalama	6.77	7.35
	Standart Sapma	5.32	4.19
	Çarpıklık	1.48	1.41
2013	Ortalama	7.42	7.27
	Standart Sapma	5.33	3.77
	Çarpıklık	5.01	1.99
2014	Ortalama	7.77	8.21
	Standart Sapma	4.32	3.72
	Çarpıklık	0.95	0.80
2015	Ortalama	6.53	6.79
	Standart Sapma	3.95	3.23
	Çarpıklık	1.07	0.93

Çizelge 5. Yıllık yağış verilerinin normalite analizleri

Yıllar	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
M-W	0.900	0.086	0.994	0.737	0.952	0.491	0.720	0.136	0.600	0.123	0.381
K-S	0.876	0.884	0.476	0.535	0.189	0.400	0.151	0.053	0.396	0.160	0.734

## SONUÇ

Tokat ili 2005-2016 yılları arasındaki yağış verilerinin CLIGEN iklim modeli ile simüle edildiği çalışmada modelin performansı değerlendirilmiştir. Bunun için yağışlar günlük, aylık ve yıllık olarak gruplandırılmıştır.

Model günlük yağışları, aylık ve yıllık yağışlara göre daha düşük bir performans ile tahmin etmiştir. Çalışma performansı mükemmel olmamakla beraber kabul edilebilir düzeydedir.

Aylık toplam yağışları tahmin etmedeki başarısı, günlük ve yıllık yağışlara göre çok yüksektir. Yağış değerleri birbirine çok yakındır ve aralarında önemli bir fark yoktur. Yıllık toplam yağışları tahmin etmede de oldukça yüksek bir performans göstermiştir. Yıllık toplam yağış verileri birbirine yakındır. Gerek aylık gerekse yıllık yağışlarda ekstrem değerler daha normal seviyeye yaklaştığından, modelin bu yağışları simüle etme başarısı artmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Anonim. 2015. Tokat iklim verileri. Metereoloji Genel Müdürlüğü. 2015.
- Elliot WJ, Arnold, CD, 2001. Validation of the weather generator CLIGEN with precipitation data from Uganda. *Trans. ASAE* 44 (1):53-58.
- Fan JC, Yang CH, Li, CH, Huang, HY, 2013. Assessment and validation of CLIGEN-simulated rainfall data for Northern Taiwan. *Paddy Water Environ* 11:161-173.
- Headrick MG, Wilson B N, 1997. An evaluation of stochastic weather parameters for Minnesota and their impact on WEPP. *ASAE paper no. 972230*. St. Joseph, Mich: ASAE.
- Johnson GL, CL, Hanson SP, Ballard BE, 1996. Stochastic weather simulation: Overview and analysis of two commonly used models. *J. Appl. Meteorol.*, 35(1), 1878-1896.
- Jones JW, Hoogenboom G, Porter CH, Boote KH and 6 others, 2003. The DSSAT cropping system model. *Eur. J. Agron.*, 18, 235-265.
- Kou XG, Jianping Y, Wang CZ, 2007. Validation of the weather generator CLIGEN with daily precipitation data from the Loess Plateau. *J. Hydrol.* 347(3-4), 347-357.
- Mann HB, 1945. Nonparametric tests against trend. *Econometrica* 13:245-259.
- Min YM, Kryjov VN, An KH, Hameed, SN Sohn SJ, Lee WJ, Oh JH, 2011. Evaluation Of the weather generator CLIGEN with daily precipitation characteristics in Korea. *The Korean Meteorological Society And Springer*, 47(3), Pp.255-263.
- Nearing MA, Foster GR, Lane LJ and Finkner SC, 1989. A process-based soil erosion model for USDA-Water Erosion Prediction Project technology. (in press) *Transactions of the ASAE*.
- Nicks AD, Lane LJ, Gander GA, 1995. USDA-Water Erosion Prediction Project: Hillslope profile and watershed model documentation. 2.1-2.22. NSERL report no. 10. Flanagan, D.C., Nearing, M.A (ed) West Lafayette Ind: USDA-ARS National Soil Erosion Reserach Laboratory.
- Soil Survey Staff, 2009. R. Burt (ed.). Soil survey field and laboratory methods manual. Ver. 1.0. USDA/NRCS, Soil Survey Investigations Report No. 51. Available online at <http://www.soils.usda.gov/technical/> (verified January 24, 2011).
- Wilks DS, 1999. Multisite downscaling of daily precipitation with a stochastic weather models. *Prog. Phys. Geog.* 23, 329-357.
- Zhang XC, Garbrecht JD, 2003. Evaluation of CLIGEN precipitation parameters and their implication on WEPP runoff and erosion prediction. *Trans. ASAE*, 46, 311-320.
- Zhang XC, Garbrecht JD, 2007. A comparison of explicit and implicit spatial downscaling of GCM output for soil erosion and crop production assaessments. *Climatic Change*, 84, 337-363.



## Erciyes Üniversitesi Öğrencilerinin Süt Tüketim Alışkanlıklarının Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma

Gül PARA<sup>1</sup>, İsmail ÜLGER<sup>1</sup>, Mahmut KALİBER<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Erciyes Üniversitesinde eğitim gören öğrencilerin süt tüketim alışkanlıkları araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan veriler, toplam 240 öğrenci ile yüz yüze görüşme tekniği kullanılarak uygulanan anketler vasıtasıyla elde edilmiştir. Katılımcıların yaş ortalaması 21.4 olarak belirlenmiştir. Katılımcıların %35'ini sosyal bilimler, %34'ünü sağlık bilimleri ve %31'ini ise fen bilimleri branşında eğitim gören öğrenciler oluşturmuştur. Katılımcıların %75'i günlük 100-250 ml süt tükettiklerini belirtmişlerdir. Ankete katılan öğrenciler, süt tüketiminin teşviki amacıyla kamu ve sivil toplum kuruluşları tarafından yapılan bilinçlendirme çalışmalarını yetersiz bulduğunu ve bu amaçla kullanılacak en etkili yöntemin görsel-işitsel medya olabileceğini belirtmişlerdir.

**Anahtar Kelimeler:** Anket, beslenme, süt, tüketim, tüketici tercihleri.

## A Research on the Determination of the Consumption Habits of Milk among the Students in Erciyes University

**ABSTRACT:** In this study, the habits of milk consumption of undergraduate students of Erciyes University were investigated. The data used in this study was obtained from surveys that carried out on 240 students educated at the Erciyes University with face-to-face interview technique. The average age of participants was determined as 21.4. While, 35% of the participant students were studying at social sciences, 34% were studying at the health sciences and 31% were studying at the natural and applied sciences. 75% of the participants stated that they consume 100-250 ml milk per day. Students also reported that, inciting programs which performed by state or non-governmental organizations are not enough to increase of consumption of milk and audio-visual media can be the most effective method for this purpose.

**Keywords:** Survey, nutrition, milk, consumption, consumer preferences.

<sup>1</sup> Gül PARA (0000-0001-9332-6517), İsmail ÜLGER (0000-0003-3606-0737), Mahmut KALİBER (0000-0001-5572-6384), Erciyes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Kayseri, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Gül PARA, para.gul54@gmail.com

## GİRİŞ

Beslenme, insanın büyümesi ve gelişmesi, sağlıklı ve üretken olarak uzun süre yaşaması için gerekli olan enerji ve besin öğelerini (karbonhidrat, protein, yağ, vitamin ve mineralleri) ihtiyaç duyulan miktarda gün içerisinde düzenli olarak alınmasıdır. Belirlenen besin öğesi gereksinimlerin karşılanmasında, süt en önemli besin gruplarının başında gelmektedir. Süt protein, vitaminler ve kalsiyum olmak üzere mineraller gibi beslenmede çok önemli olan besin öğelerini bünyesinde taşımaktadır (Altun ve ark., 2002).

Yeterli ve dengeli beslenme için bir insanın günde alması gereken protein miktarı; kilogram başına 1 gramdır. Protein ihtiyacının minimum üçte biri, hayvansal gıdalardan sağlanmalıdır. Bu ise günlük ortalama 35 gram hayvansal kaynaklı protein tüketilmesi demektir. Bunun için; süt, yumurta, beyaz et ve kırmızı etin günlük olarak düzenli şekilde tüketilmesi önemlidir (Ayar ve Sert, 2005).

Üniversite öğrencileri erişkin döneme geçme aşamasında olan çocukluk çağı sonrası ilk gruptur. Bu öğrencilerin üniversite eğitiminin başlaması ile birlikte o zamana kadar alıştıkları aile ortamları içerisinde ayrılmaları, dış etkilere daha açık hale gelmeleri ve kendi özgür seçimlerini daha belirgin şekilde yapmaya başlıyor olmaları nedeniyle beslenmelerinde yeni bir dönem başlamaktadır. Bu dönemin belirleyici özelliği ekonomik problemler ve yeni kurulacak bir düzene uyum sağlama çabalarıdır. Beslenme alışkanlıklarında ortaya çıkabilecek yeni formlar üniversite öğrenimi sonrasına taşınacaktır (Mazıcıoğlu ve Öztürk, 2003).

Toplumun farklı kesimlerinin süt tüketim alışkanlıklarının belirlenmesi konusunda farklı hedef kitleler üzerinde daha önceden yapılan anket çalışmaları mevcuttur (Selçuk ve ark., 2003; Tarakçı ve ark., 2003; Şimşek ve Açıkgöz, 2011; Onurlubaş ve ark., 2015). Bu çalışmada ise; süt tüketim alışkanlıkları konusunda tüketici tercihlerinin zamanla değişip değişmediğine dair güncel verilerin elde edilebilmesi ve sütün insan beslenmesindeki önemine binaen ilgili bakanlıklar, kamu kurum ve kuruluşları ve sivil toplum örgütleri tarafından yürütülen bilinçlendirme çalışmalarının hedef kitle üzerindeki etkilerinin tespit edilebilmesi amacıyla, Erciyes Üniversitesi'nde öğrenim görmekte olan öğrencilerin süt tüketim alışkanlıkları, tüketim düzeyleri ve tercihlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma materyalini, Erciyes Üniversitesi'nde öğrenim görmekte olan öğrencilerden anket yoluyla elde edilmiş veriler oluşturmaktadır. Anket yapılacak olan öğrenci sayısı belirlenirken konu ile ilgili yapılmış olan anket çalışmalarından yararlanılmıştır (Selçuk ve ark., 2003; Tarakçı ve ark., 2003; Şimşek ve Açıkgöz, 2011; Onurlubaş ve ark., 2015). Anket çalışması, araştırmaya gönüllü olan 240 öğrenci ile gerçekleştirilmiştir. Araştırmaya katılan 240 öğrencinin 147'sini bayan öğrenciler, 93'ünü erkek öğrenciler oluşturmuştur. Ankete katılan öğrencilerin eğitim gördükleri branşlar homojen olacak şekilde dikkate alınarak tüm popülasyonu temsil edecek şekilde ayarlanmıştır. Katılımcıların % 35'i sosyal bilimler, % 34'ü sağlık bilimleri ve % 31'i fen bilimlerinde eğitim gören öğrenciler oluşturmuştur. Anketler 2017 yılı Mayıs-Haziran aylarında yapılmıştır.

Anket soruları literatürden yararlanılarak daha önce yapılmış benzer çalışmalardan derlenmiştir. Anket toplam 21 sorudan oluşmaktadır. Anket soruları, öğrencilerin sosyo-demografik özellikleri ve süt tüketim alışkanlıkları ile ilgili sorulardan oluşmuştur. Anketteki soruların bazıları tek cevap seçeneği olurken; bazıları ise birden fazla cevap seçeneğine sahip sorular oluşturmaktadır. Hazırlanan anketler rastgele seçilen öğrencilerle eğitim gördükleri fakültelerde ve kantinlerinde ön açıklama yapılarak yüz yüze görüşme tekniği ile soru cevap şeklinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, Microsoft Office Excel 2013 programı kullanılarak sayılar ve oranlar şeklinde değerlendirilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma verilerine göre, ankete katılan öğrencilerin %61.3'ünü bayan öğrenciler, %38.8'inü ise erkek öğrenciler oluşturmaktadır (Çizelge 1). Ankete katılanların yaş ortalaması 21.4'tür. Ankete katılan öğrencilerin eğitim gördükleri branşlara göre dağılımının; %35.3'ünü sosyal bilimler, %31.1'ini fen bilimleri ve % 33.6'sını da sağlık bilimleri oluşturmaktadır. Öğrencilerin ikamet ettikleri yerlere göre dağılımı incelenecek olursa; %62.7'si ev, %27.4'ü yurt, %9.5'i ise rezidansta ikamet etmektedir.

Çizelge 1. Ankete katılan öğrencilerin sosyo-demografik özellikleri

Özellik	Sayı	Oran, %
<b>Cinsiyet</b>		
Erkek	93	38.8
Kız	147	61.2
<b>Toplam</b>	<b>240</b>	<b>100.0</b>
<b>Yaş Aralığı</b>		
18-20	101	42.1
21-23	108	45.0
24-26	23	9.6
27 ve üzeri	8	3.3
<b>Toplam</b>	<b>240</b>	<b>100.0</b>
<b>Eğitim Branşı</b>		
Sosyal Bilimler	84	35.0
Fen Bilimleri	75	31.3
Sağlık Bilimleri	81	33.7
<b>Toplam</b>	<b>240</b>	<b>100.0</b>
<b>İkamet Edilen Yer</b>		
Ev	150	62.5
Yurt	66	27.5
Rezidans	23	9.6
Diğer	1	0.4
<b>Toplam</b>	<b>240</b>	<b>100.0</b>

Öğrencilerin Süt Tüketim Alışkanlığı ve Günlük Tükettikleri İçme Sütü Miktarı

Öğrencilerin süt tüketim sıklığı Çizelge 2’de görülmektedir. Kız öğrencilerin %25.9’u haftada bir kez tükettiklerini, %19.7’si her gün mutlaka tükettiklerini, %17.7’si hiç tüketmediklerini, %15.6’sı gün aşırı tükettiklerini, %13.6’sı ayda bir veya daha seyrek tükettiklerini, %7.5’i on beş günde bir süt tükettiklerini belirtmişlerdir.

Erkek öğrencilerin ise %30.1’i hiç tüketmediklerini, %20.4’ü haftada bir kez tükettiklerini, %16.1’i gün

aşırı tükettiklerini, %12.9’u ayda bir veya daha seyrek tükettiklerini, %10.8’i her gün mutlaka tükettiklerini ve %9.7’si on beş günde bir süt tükettiklerini belirtmişlerdir. Kız ve erkek öğrenciler arasında süt tüketimi durumundan farklılık gözlemlenmiş ve kız öğrencilerde süt tüketiminin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Buda kız öğrencilerin süt tüketimine erkek öğrencilere oranla daha fazla önem verdiklerini göstermektedir.

**Çizelge 2.** Öğrencilerin süt tüketim sıklığı

Cinsiyet	A		B		C		D		E		F		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	29	19.7	23	15.7	38	25.9	11	7.5	20	13.6	26	17.7	147	100
Erkek	10	10.8	15	16.1	19	20.4	9	9.7	12	12.9	28	30.1	93	100
<b>Toplam</b>	39	16.3	38	15.8	57	23.8	20	8.3	32	13.3	54	22.5	240	100

A: Her gün mutlaka; B:Gün aşırı; C:Haftada bir kez; D: On beş günde bir; E: Ayda bir veya daha seyrek; F: Hiç tüketmiyorum.

Süt tüketmeyen öğrencilerin sütü tüketmeme nedenleri sorulduğunda ise alınan cevaplar Çizelge 3'de görülmektedir. Öğrencilerin büyük çoğunluğu sütü neden tüketmediğini bilmediğini belirtmişlerdir. Bu oran kız öğrencilerde %45.7 iken erkek öğrencilerde %72.2 olarak tespit edilmiştir. Tarakçı ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada, kokusundan dolayı süt içmeyenlerin oranının %23.60, tadından dolayı tüketmeyenlerin oranının %33.71, alerjik rahatsızlığı olanların oranının %13.48 ve diğer nedenlerden dolayı tüketmeyenlerin oranının ise %29.21 olduğunu ifade

etmişlerdir. Yapılan iki çalışmadan alınan veriler arasında farklılık gözlemlenmekte ve bizim yaptığımız çalışmada öğrencilerin sütü neden tüketmediklerini bilmedikleri göze çarpmaktadır.

Öğrencilerin beslenme alışkanlığı ile süt tüketimi arasında doğrudan bir ilişki olduğu ve çocukluktan gelen süt tüketim alışkanlığının ilerleyen yaşlarda da devam ettiği bilinmektedir. Süt tüketiminin artırılması için ailelerle ortak çalışmalar yürütülmeli ve sütün çocukların gelişimi için hayati öneme sahip olduğu vurgulanmalıdır.

**Çizelge 3.** Öğrencilerin sütü tüketmeme nedenleri

Cinsiyet	A		B		C		D		E		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	9	25.7	5	14.3	4	11.4	1	2.9	16	45.7	35	100
Erkek	4	11.1	2	5.6	3	8.3	1	2.8	26	72.2	36	100
<b>Toplam</b>	13	18.3	7	9.9	7	9.9	2	2.8	42	59.2	71	100

A: Tadı; B:Kokusu; C:Rahatsızlık veriyor; D: Alerjik rahatsızlık; E: Diğer.

Ankete katılan öğrencilere sütü hangi öğünlerde tükettikleri sorulduğunda alınan cevaplar ile oranları Çizelge 4'de görülmektedir. Sütü, kız öğrencilerin %28.6'sı akşam, %22.2'si sabah, %22.2'si öğün arasında, %19.0'ı yatmadan önce, %7.9'u öğlen

tükettiklerini belirtirken; erkek öğrencilerin %41.5'i akşam, %18.5'i sabah, %16.9'u yatmadan önce, %12.3'ü öğün arasında ve %10.8'i öğlen tükettiklerini belirtmişlerdir. Alınan sonuçlardan öğrencilerin süt tüketiminin düzensiz olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.** Öğrencilerin sütü tükettiği öğünler

Cinsiyet	A		B		C		D		E		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	28	22.2	10	7.9	36	28.6	24	19.0	28	22.2	126	100
Erkek	12	18.5	7	10.8	27	41.5	11	16.9	8	12.3	65	100
<b>Toplam</b>	40	20.9	17	8.9	63	33.0	35	18.3	36	18.9	191	100

A: Sabah; B: Öğlen; C: Akşam; D: Yatmadan önce; E: Öğün arası.

Öğrencilere günlük tükettiği içme sütü miktarı sorulduğunda alınan cevapların oranı Çizelge 5’de görülmektedir. Öğrencilerin büyük çoğunluğu günlük 100-250 ml arasında süt tükettiklerini bildirmişlerdir. Bu oran kız öğrencilerde %84.9 iken erkek öğrencilerde

%61.5 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar göz önünde tutularak; insan beslenmesinde çok büyük öneme sahip olan içme sütünün tüketimini arttırmak için çalışmalar düzenlenmeli ve besin değeri hakkında gerekli bilgilendirme çalışmaları yapılmalıdır.

**Çizelge 5.** Günlük tüketilen içme sütü miktarı

Cinsiyet	100-250 ml		250-500 ml		>500 ml		Hiç		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	101	84.9	15	12.6	3	2.5	0	0	119	100
Erkek	40	61.5	19	29.2	6	9.2	0	0	65	100
<b>Toplam</b>	141	76.6	34	18.5	9	4.9	0	0	184	100

Öğrencilerin Sütü Tercih Etme Nedenleri ve Tercih Ettikleri İçme Sütü Çeşitleri

Öğrencilere “Sütü neden tercih ediyorsunuz?” sorusu sorulduğunda alınan cevapların oranı Çizelge 6’da görülmektedir.

Kız öğrencilerin %42.1’i besleyici özelliğinden dolayı tükettiğini, %28.9’u bir nedeni olmadığını, %24.8’i alışkanlıktan dolayı tükettiğini ve %4.1’i de rahatsızlığı olduğu için tercih ettiğini belirtirken; erkek öğrencilerin %46.2’si besleyici özelliğinden dolayı tükettiğini, %29.2’si bir nedeni olmadığını, %23.1’i alışkanlıktan dolayı tükettiğini ve %1.5’i rahatsızlığı olduğu için tükettiklerini ifade etmişlerdir.

Çetinkaya (2010) yaptığı çalışmada, sütü öğrencilerin %46’sının besleyici olduğundan,

%25.3’ünün vitamin, kalsiyum ve protein ihtiyacını karşıladığından dolayı tercih ettiklerini bildirmiştir. Kahraman (2016) yaptığı benzer bir çalışmada; katılımcıların içme sütü tüketme nedenlerinin, “katılıyorum” ve “kesinlikle katılıyorum” cevap seçenekleri bir kabul edilerek toplam %81.9’unun sağlık açısından tükettiğini, %74.4’ünün süt içmeyi sevdiği için tükettiklerini ve %60.6’sının kokusu/ tadı hoşlarına gittiği için tükettiklerini tespit etmiştir.

Gerek bizim yaptığımız çalışma gerekse diğer yapılan çalışmalardan görüldüğü üzere; süt tüketenlerin süt tüketme nedeni olarak “besleyicilik” ve “sağlık” ön plana çıkmaktadır.

Çizelge 6. Öğrencilerin sütü tercih etme nedenleri

Cinsiyet	Besleyicilik		Alışkanlık		Rahatsızlık		Hiçbiri		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	51	42.1	30	24.8	5	4.1	35	28.9	121	100
Erkek	30	46.2	15	23.1	1	1.5	19	29.2	65	100
<b>Toplam</b>	81	43.6	45	24.2	6	3.2	54	29.0	186	100

Ankete katılan öğrencilerin tükettikleri içme sütü çeşitleri sorulduğunda alınan cevapların oranı Çizelge 7’de verilmiştir. Alınan cevaplardan öne çıkan sonuçlar, öğrencilerin sütü en çok soğuk (%37.6) ve sıcak (%20.1) olarak tüketmeyi sevdiği şeklindedir. Tarakçı ve ark. (2003) yılında yaptıkları benzer bir çalışmada;

öğrencilerin %27.42’sinin sütü sıcak olarak tükettiğini ve %22.65’inin şekerli sütü sevdiğini belirtmişlerdir. Yapılan iki çalışmada da alınan sonuçlara bakıldığında öğrencilerin sütü farklı şekilde tüketmeyi sevdiği görülmektedir.

Çizelge 7. Öğrencilerin tükettikleri değişik özellikteki süt türleri

Cinsiyet	Sıcak	Soğuk	Şekerli	Şekersiz	Kakaolu	Meyveli	Kahveli	Diğer	Toplam
	Öğrenci Sayısı								
Kız	30	53	15	13	27	5	4	2	149
Erkek	16	33	7	10	9	1	2	2	80
<b>Toplam</b>	46	86	22	23	36	6	6	4	229
%									
Kız	20.1	35.6	10.1	8.7	18.1	3.4	2.7	1.3	100
Erkek	20.0	41.3	8.8	12.5	11.3	1.3	2.5	2.5	100
<b>Toplam</b>	20.1	37.6	9.6	10.0	15.7	2.6	2.6	1.8	100

Öğrencilerin Sütü Temin Ettikleri Yere Göre Dağılımı ve Tercih Ettikleri Süt Çeşitleri

Öğrencilerin süt ürünlerini temin ettikleri yerler sorulduğunda sırasıyla kız öğrencilerde %83.3 marketten, %11.7 sokak sütçüsünden, %2.5’i bakkaldan ve %2.5’i pazardan aldığı; erkek öğrencilerin %77.6’sı marketten, %13.4’ü sokak sütçüsünden, %7.5’i bakkaldan ve %1.5’i pazardan aldığı tespit edilmiştir (Çizelge 8). Selçuk ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada, öğrencilerin büyük

kısımının (%66.23) süt ürünlerini marketten temin ettiğini bildirmişlerdir. Marketin öğrencilerin tercihinde ön plana çıkmasının sebebi; marketlerin şehir merkezinde istenen her noktada bulunabilmesi, çeşit zenginliği ve dolayısıyla istenilen her ürüne ulaşabilme ve bundan dolayı zaman kaybından tasarruf etme olabilir.

Çizelge 8. Öğrencilerin süt ürünlerini temin ettikleri yerler

Cinsiyet	Market		Bakkal		Pazar		Diğer		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	100	83.3	3	2.5	3	2.5	14	11.7	120	100
Erkek	52	77.6	5	7.5	1	1.5	9	13.4	67	100
<b>Toplam</b>	152	81.3	8	4.3	4	2.1	23	12.3	187	100

Öğrencilere süt çeşidi tercihi sorulduğunda; kız öğrencilerin %59.2'sinin pastörize sütü, %27.5'i sterilize sütü ve %13.3'ü de sokak sütünü tercih ettiği görülürken; erkek öğrencilerin ise %53.7'si pastörize sütü, %26.9'u sterilize sütü ve %19.4'ü sokak sütünü tercih ettiği tespit edilmiştir (Çizelge

9). Karagözlü ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, öğrencilerin %50.4'ünün pastörize sütü, %40.7'sinin UHT sütü ve %5.3'ünün sokak sütünü tercih ettiklerini bildirmişlerdir. Yapılan iki çalışmadan da öğrencilerin çoğunluğu pastörize sütü tercih ettiği görülmektedir.

**Çizelge 9.** Öğrencilerin tercih ettiği süt çeşidi

Cinsiyet	Pastörize Süt		Sterilize Süt		Sokak Sütü		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	71	59.2	33	27.5	16	13.3	120	100
Erkek	36	53.7	18	26.9	13	19.4	67	100
<b>Toplam</b>	107	57.2	51	27.3	29	15.5	187	100

Öğrencilere “İçme sütü ambalajı olarak neleri tercih ediyorsunuz?” sorusu sorulduğunda alınan cevapların oranı Çizelge 10'da görülmektedir. Kız öğrencilerin %57.1'i karton kutuyu, %35.3'ü cam şişeyi, %4.2'si plastik kutuyu ve %3.4'ü de ambalajın süt satın almada bir tercih nedenleri olmadığını bildirirken; erkek öğrencilerin %49.2'si karton

kutuyu, %41.5'i cam şişeyi, %6.2'si ambalajın süt satın almada bir tercih nedenleri olmadığını ve %3.1'i plastik kutuyu tercih ettiğini belirtmişlerdir. Ankete katılan öğrencilerin büyük bir kısmı cam şişede süt içmeyi tercih ettiklerini fakat maliyetinden dolayı karton kutuyu tercih etmek zorunda kaldıklarını da bildirmişlerdir.

**Çizelge 10.** Öğrencilerin tercih ettiği içme sütü ambalajı

Cinsiyet	Cam Şişe		Karton Kutu		Plastik		Fikrim Yok		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	42	35.3	68	57.1	5	4.2	4	3.4	119	100
Erkek	27	41.5	32	49.2	2	3.1	4	6.2	65	100
<b>Toplam</b>	69	37.5	100	54.4	7	3.8	8	4.4	184	100

Öğrencilerin Süt ve Süt Ürünlerini Tüketirken Dikkat Ettiği Unsurlar

Öğrencilerin süt ve süt ürünlerini tüketirken dikkat ettiği unsurlar sırasıyla; kız öğrencilerin %32.3'ü son kullanma tarihine, %24.2'si markaya, %21.1'i hijyene, %14.3'ü yağ oranına, %5.0'ı ürünün içeriğine ve %3.1'i genel görünümüne; erkek öğrencilerin de %32.1'i markaya, %25.6'sı son kullanma tarihine, %20.5'i yağ oranına, %19.2'si hijyene ve %2.6'sının ürünün içeriğine dikkat ettiği tespit edilmiştir (Çizelge 11). Selçuk ve ark. (2003) yaptığı çalışmada, öğrencilerin %47.80'inin süt ürünleri alırken son kullanma tarihine dikkat ettiğini bildirmişlerdir. Uzunöz ve

Gülşen (2007) yaptıkları çalışmada, öğrencilerin süt satın alırken %73.67'sinin hijyene, %85.00'ünün son kullanma tarihine, %70.33'ünün ürünün markasına, %22.33'ünün genel görünümüne ve %19.66'sının yağ oranına dikkat ettiğini bildirmişlerdir. Andıç ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, süt tüketen ailelerin %52.9'unun sütün tazeliliğine dikkat ettiğini, %29.5'inin hijyene, %13.7'sinin fiyatına, %3.1'inin bulunabilmesine ve %1'inin de markasına dikkat ettiklerini bildirmişlerdir. Yapılan iki çalışmadan da alınan sonuçlara göre; katılımcıların süt alırken değişik kriterlere dikkat ettiği görülmektedir.

**Çizelge 11.** Öğrencilerin süt ve süt ürünlerini tüketirken dikkat ettiği unsurlar

Cinsiyet	A		B		C		D		E		F		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	34	21.1	52	32.3	39	24.2	23	14.3	5	3.1	8	5.0	161	100
Erkek	15	19.2	20	25.6	25	32.1	16	20.5	0	0.0	2	2.6	78	100
<b>Toplam</b>	<b>49</b>	<b>20.5</b>	<b>72</b>	<b>30.1</b>	<b>64</b>	<b>26.8</b>	<b>39</b>	<b>16.3</b>	<b>5</b>	<b>2.1</b>	<b>10</b>	<b>4.2</b>	<b>239</b>	<b>100</b>

A: Hijyen; B: Son kullanma tarihi; C: Marka; D: Yağ oranı; E: Genel görünüm; F: Ürünün içeriği.

Öğrencilere “İçme sütü alımında üretim ve son kullanma tarihine dikkat ediyor musunuz?” sorusu sorulduğunda alınan cevapların oranı Çizelge 12’de görülmektedir. Ankete katılan öğrencilerin büyük çoğunluğu (kız %97.5, erkek %86.2) üretim ve son kullanma tarihine dikkat ettiklerini belirtmişlerdir.

Selçuk ve ark. (2003) yaptıkları benzer bir çalışmada, öğrencilerin %47.80’inin süt ürünlerini alırken tercih ettikleri markanın son kullanma tarihine dikkat ettiklerini tespit etmişlerdir. Yapılan iki çalışmadan da görüldüğü üzere; öğrencilerin içme sütü alımında son kullanma tarihine dikkat ettikleri görülmektedir.

**Çizelge 12.** İçme sütü alımında üretim ve son kullanma tarihine dikkat etme durumları

Cinsiyet	Evet		Hayır		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	116	97.5	3	2.5	119	100
Erkek	56	86.2	9	13.8	65	100
<b>Toplam</b>	<b>172</b>	<b>93.5</b>	<b>12</b>	<b>6.5</b>	<b>184</b>	<b>100</b>

Öğrencilerin İçme Sütü Hakkındaki Genel Bilgileri

Ankete katılan öğrencilere içme sütünün besin değeri hakkındaki fikirleri sorulduğunda; kız öğrencilerin %40.6’sının protein kaynağı olduğunu, %37.5’i bilgi sahibi olmadığını, %14.8’inin vitamin-mineral kaynağı olduğunu, %4.7’sinin ihtiyaç duyulan besin öğelerini içerdiğini ve %2.3’ünün de enerji verdiğini belirtirken; erkek öğrencilerin %40.3’ünün protein kaynağı olduğunu, %40.3’ü bilgi sahibi olmadığını, %11.9’unun vitamin-mineral kaynağı olduğunu, %4.5’inin enerji verdiğini ve %3.0’ısının da ihtiyaç duyulan besin öğelerini içerdiğini belirtmiştir

(Çizelge 13). Tarakçı ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada, benzer bir soruya öğrencilerin %19.11’i sütün protein içerdiği, %3.86’sı şeker içerdiği, %9.85’i yağ içerdiği, %16.02’si vitamin içerdiği, %8.30’u enerji sağladığı, %2.32’si bağışıklık kazandırdığı, %35.33’ü hepsini sağladığı şeklinde cevaplar almışlardır.

Bizim yaptığımız çalışmada da öğrencilerin sütün besleme değeri hakkında yetersiz bilgiye sahip olduğu ve bu konuda daha kapsamlı bilinçlendirme çalışmalarının yapılması gerektiği sonucuna ulaşıldı.

**Çizelge 13.** İçme sütünün besin değeri hakkındaki görüşler

Cinsiyet	A		B		C		D		E		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	52	40.6	3	2.3	19	14.8	6	4.7	48	37.5	128	100
Erkek	27	40.3	3	4.5	8	11.9	2	3.0	27	40.3	67	100
<b>Toplam</b>	<b>79</b>	<b>40.5</b>	<b>6</b>	<b>3.1</b>	<b>27</b>	<b>13.9</b>	<b>8</b>	<b>4.1</b>	<b>75</b>	<b>38.5</b>	<b>195</b>	<b>100</b>

A: Protein kaynağı; B: Enerji verir; C: Vitamin-mineral kaynağı; D: İhtiyaç duyulan besin öğelerini içerir; E: Hiç biri.



Ankete katılan öğrencilere süt fiyatları ile ilgili “Süt fiyatları hakkındaki fikriniz nedir?” sorusu sorulduğunda; kız öğrencilerin %72.3’ünün uygun olduğunu, %19.3’ünün pahalı olduğunu ve %8.4’ünün ise ucuz olduğunu belirtirken; erkek öğrencilerin %56.1’inin uygun olduğunu, %37.9’unun pahalı olduğunu ve %6.1’inin de ucuz olduğunu belirtmişlerdir (Çizelge 14). Tarakçı ve ark. (2003) yaptıkları

çalışmada, öğrencilerin yarısının süt fiyatlarını diğer gıdalara oranla pahalı bulduğunu bildirmişlerdir.

Şimşek ve Açıköz (2011) yaptıkları çalışmada, öğrencilerin yarısından fazlasının (%68.3) süt fiyatlarını normal bulduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmalar ile bizim çalışma arasında farklılık gözlemlenmekte ve süt fiyatları hakkındaki düşüncenin zamanla değiştiği görülmektedir.

**Çizelge 14.** Öğrencilerin süt fiyatları hakkındaki düşünceleri

Cinsiyet	Ucuz		Uygun		Pahalı		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	10	8.4	86	72.3	23	19.3	119	100
Erkek	4	6.1	37	56.1	25	37.9	66	100
<b>Toplam</b>	14	7.6	123	66.5	48	25.9	185	100

Ankete katılan öğrencilere sterilize kutu sütlerinin uzun süre dayanmasının nedeni sorulduğunda verilen cevapların oranı Çizelge 15’de görülmektedir. Kız öğrencilerin %45.1’inin koruyucu katkı maddesi içerdiğini, %34.4’ünün ısıtma işlem uygulandığını ve %20.5’inin fikir sahibi olmadığını belirtirken; erkek öğrencilerin %48.5’i koruyucu katkı maddesi içerdiğini, %30.3’ünün ısıtma işlem uygulandığını ve %21.2’sinin fikir sahibi olmadığını belirtmişlerdir. Şimşek ve Açıköz (2011) yaptıkları çalışmada, öğrencilerin uzun ömürlü sütlerin uzun süre dayanmasının nedeni olarak %41.6’sı koruyucu katkı maddesi içermesi, %36.8’i ısıtma işlem görmesi ve %21.6’sı konu hakkında bilgi sahibi olmadıklarını tespit etmişlerdir. Yapılan iki çalışmadan da görüldüğü

üzere; öğrencilerin sterilize kutu sütlerinin uzun süre dayanması için uygulanan yöntemler hakkında bir hayli eksik bilgiye sahip olduğunu göstermektedir.

Uzun ömürlü sütlerde katkı maddesi kullanıldığı düşüncesi doğru değildir, aksine bu sütler sadece ısıtma işlem uygulanmakta ve sütlerin daha uzun süre dayanması sağlanmaktadır. Türk gıda kodeksi ısıtma işlem görmüş uzun ömürlü (UHT) içme sütünü şu şekilde tanımlamaktadır; çiğ sütün kimyasal, fiziksel ve duyu özelliklerinde en az değişikliğe yol açarak bozulma yapabilen tüm mikroorganizmaların ve bunların sporlarının UHT (Ultra High Temperature) işlemi ile yok edilerek opak ambalaj veya paketlenme ile opak hale getirilen ambalajlara aseptik koşullarda dolmuş yapılması ile elde edilen içme sütüdür (Anonim 2000).

**Çizelge 15.** Sterilize kutu sütlerin uzun süre dayanmasının nedenleri hakkındaki fikirleri

Cinsiyet	Koruyucu Katkı Maddesi İçermesi		Isıtma İşlem Uygulanması		Bilmiyorum		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	55	45.1	42	34.4	25	20.5	122	100
Erkek	32	48.5	20	30.3	14	21.2	66	100
<b>Toplam</b>	87	46.3	62	33.0	39	20.7	188	100

Ankete katılan öğrencilerin büyük çoğunluğu (%82.1) toplumun süt içme konusunda yeterince teşvik edilmediğini belirtmişlerdir (Çizelge 16). Çetin (2003) yaptığı araştırmada, toplumun süt içme konusunda teşvik edilip edilmediği hakkındaki sorduğu soruya katılımcıların %7.33'ü yeterli,

%73.83'ü yetersiz ve %18.84'ü de fikir sahibi olmadıklarını bildirmişlerdir. Yapılan iki çalışmadan da görüldüğü gibi, toplumun süt içme konusunda yeterince teşvik edilmediği görülmektedir. Bu konuda çalışmaların daha kapsamlı devam ettirilmesi gerekmektedir.

**Çizelge 16.** Öğrencilerin, toplumun süt içme konusunda yeterince teşvik edilip edilmediğine yönelik görüşleri

Cinsiyet	Yeterli		Yetersiz		Bilgim Yok		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	21	14.3	123	83.7	3	2.0	147	100
Erkek	17	18.3	74	79.6	2	2.2	93	100
<b>Toplam</b>	38	15.8	197	82.1	5	2.1	240	100

Ankete katılan öğrencilere “Toplumun süt içmeye teşvik etmede en etkili yol sizce nedir?” sorusu sorulduğunda; kız öğrencilerin %64.7'si radyo-televizyon, %25.7'si diğer, %7.5'i seminer ve %2.1'i

gazete-dergi cevabını verirken; erkek öğrencilerin %81.7'si radyo-televizyon, %11.8'i diğer, %4.3'ü seminer ve %2.2'si de gazete-derginin daha etkili olacağını belirtmişlerdir (Çizelge 17).

**Çizelge 17.** Öğrencilerin, toplumu süt içmeye teşvik etmede en etkili yolun hangisi olduğuna yönelik düşünceleri

Cinsiyet	Gazete-Dergi		Seminer		Radyo-Tv		Diğer		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	4	2.1	14	7.5	121	64.7	48	25.7	187	100
Erkek	2	2.2	4	4.3	76	81.7	11	11.8	93	100
<b>Toplam</b>	6	2.1	18	6.4	197	70.4	59	21.1	280	100

Ankete katılan kız öğrencilerin %87'si sütün şişmanlatmadığını, %13'ü sütün şişmanlattığını; erkek öğrencilerin ise %81.7'si sütün şişmanlatmadığını, %18.3'ü ise sütün şişmanlattığını belirtmişlerdir (Çizelge 18). Akbay ve Tiryaki (2007) yaptıkları çalışmada, katılımcıların %19'unun sütün şişmanlattığını, %50,36'sının ise şişmanlatmadığına inandıklarını tespit etmişlerdir. Erdal ve Tokgöz (2011) yaptıkları çalışmada, katılımcıların %33'ünün

sütün şişmanlattığını, %54'ünün ise böyle bir yargıyı taşımadığını bildirmişlerdir. Yapılan çalışmalarda alınan sonuçlara göre küçümsenemeyecek bir katılımcı oranının sütün şişmanlattığını söylediği tespit edilmiştir.

Bu düşüncenin yanlış olduğunu ve sütün şişmanlatmadığını aksine insan sağlığı açısından faydalı olduğunu daha anlaşılır bir yöntemle anlatılması gerektiği görülmektedir.

**Çizelge 18.** Öğrencilerin sütün şişmanlatıp şişmanlatmadığı hakkındaki düşünceleri

Cinsiyet	Evet		Hayır		Toplam	
	Sayı	%	Sayı	%	Sayı	%
Kız	19	13.0	127	87.0	146	100
Erkek	17	18.3	76	81.7	93	100
<b>Toplam</b>	36	15.1	203	84.9	239	100

**SONUÇ**

Erciyes üniversitesi öğrencilerinin süt tüketim alışkanlıklarının belirlenmesi üzerine yapılan bu çalışmada;

- \* Öğrencilerin haftada bir kez süt tükettiği,
- \* Süt tüketmeyen öğrencilerin süt tüketmeme nedenlerini bilmedikleri,
- \* Öğrencilerin sütü genellikle akşam öğününde tükettikleri,
- \* Günlük tükettikleri içme sütü tüketim miktarlarının 100-250 ml arasında olduğu,
- \* Sütü tercih etme nedenlerinin besleyicilik özelliği olduğu,
- \* İçme sütü çeşidi olarak en çok soğuk sütü tercih ettikleri,
- \* Öğrencilerin büyük çoğunluğunun süt ürünlerini marketten temin ettikleri,
- \* İçme sütü ambalajı olarak karton kutuyu tercih ettikleri,
- \* Süt ürünlerini alırken dikkat ettikleri unsurun son kullanma tarihi olduğu,
- \* İçme sütünün besin içeriğinin protein ağırlıklı olduğunu düşündükleri,
- \* Öğrencilerin süt fiyatlarını uygun bulduğu,
- \* Toplum süt içme konusunda yeterince teşvik edilmediğini düşündükleri,
- \* Toplum süt içmeye teşvik etmede en etkili yolun radyo-televizyon olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; öğrencilerin süt tüketiminin düzensiz olduğu ve bu alanda tedbirlerin alınması gerektiği görülmektedir. Sağlıklı ve dengeli

beslenmede sütün öneminin vurgulanması amacıyla eğitim faaliyetleri düzenlenmesi ve bilinçlendirme çalışmalarına daha fazla önem verilmesi gerektiği söylenebilir.

**KAYNAKLAR**

- Akbay C, Tiryaki GY, 2007. Tüketicilerin ambalajlı ve açık süt tüketim alışkanlıklarının karşılaştırmalı olarak incelenmesi: Kahramanmaraş Örneği. KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 10(1): 89-96.
- Altun B, Besler T, Ünal S, 2002. Ankara'da satılan sütlerin değerlendirilmesi. Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi, 11 (2): 45-55.
- Andiç S, Şahin K, Koç Ş, 2002. Van merkez ilçe kentsel alanda süt tüketimi. Yüzyüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 12(2): 33-38.
- Anonim, 2000. Türk Gıda Kodeksi. Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliği. Tebliğ No: 2000/6.
- Ayar A, Sert D, 2005. Toplum beslenmesinde süt ve süt ürünlerinin yeri ve önemi. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, 7(1): 1-5.
- Çetin C, 2003. İstanbul ilinde içme sütü tüketim alışkanlıkları ve bu alışkanlıkları etkileyen faktörlerin belirlenmesi üzerine bir araştırma. <http://dspace.trakya.edu.tr:8080/jspui/handle/1/70>. (Erişim Tarihi: 20 Eylül, 2017).
- Çetinkaya A, 2010. Kafkas üniversitesi öğrencilerinin içme sütü ve süt ürünlerini tüketim alışkanlıklarının belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 5(2): 73-84.
- Erdal G, Tokgöz K, 2011. Tüketicilerin ambalajlı ve açık süt tüketim tercihlerini etkileyen faktörler: Erzincan ili örneği. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Sosyal Ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi, 2011(1): 111-115.
- Kahraman EM, 2016. İçme sütü tüketim alışkanlıkları ve marka seçiciliğinde etkili faktörlerin analizi: izmir ili örneği. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Doktora Tezi, 166s.
- Karagözlü N, Karagözlü C, Karaca S, Eren S, 2005. Üniversite öğrencilerinde süt ve ürünleri tüketim alışkanlıkları ve beslenme bilinçleri üzerine bir araştırma. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 1(2): 101-108.
- Mazıcıoğlu MM, Öztürk A, 2003. Üniversite 3 ve 4. sınıf öğrencilerinde beslenme alışkanlıkları ve bunu etkileyen faktörler. Erciyes Tıp Dergisi (Erciyes Medical Journal), 25(4): 172-178.
- Onurlubaş E, Doğan HG, Demirkıran S, 2015. Üniversite öğrencilerinin beslenme alışkanlıkları. Gaziosman Paşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 32(3): 61-69.
- Selçuk Ş, Tarakçı Z, Şahin K, Coşkun H, 2003. Yüzyüncü Yıl Üniversitesi lisans öğrencilerinin süt ürünleri tüketim alışkanlıkları. Yüzyüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 13(1): 23-31.
- Şimşek B, Açıkgöz İ, 2011. Süleyman Demirel Üniversitesi öğrencilerinin içme sütü tüketim alışkanlıklarının belirlenmesi. Yüzyüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 21(1): 12-18.
- Tarakçı Z, Selçuk Ş, Şahin K, Coşkun H, 2003. Üniversite öğrencilerinin içme sütü tüketim alışkanlıkları üzerine bir araştırma. Yüzyüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 13(1): 15-21.
- Uzunöz M, Gülşen M, 2007. Üniversite öğrencilerinin süt ve süt ürünleri tüketim alışkanlıklarının belirlenmesi. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3: 15-21.



## Erzurum İli Narman İlçesi Sığır Yetiştiricilerinin Sığır Besleme Tercihleri

Abdulkerim DİLER<sup>1</sup>, Rıdvan KOÇYİĞİT<sup>2</sup>, Mete YANAR<sup>2</sup>, Recep AYDIN<sup>2</sup>, Olcay GÜLER<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma, sığır yetiştiricilerinin sığır besleme ve yemleme alışkanlıklarını ortaya koymak amacıyla Erzurum İli Narman İlçesi'nde yapılmıştır. Bu amaçla Narman ilçe ve köylerinde 208 işletme sahibiyle anket çalışması yapılarak veriler elde edilmiştir. Araştırmada elde edilen bulgulara göre yetiştiricilerin % 80.8'inin yem bitkisi üretimi yaptığı saptanmıştır. Bu işletmelerde çoğunlukla yonca (% 61.5) ve arpa (% 60.1) üretimi yapıldığı belirlenmiştir. Ancak önemli kaba yem kaynağı olan silajlık mısır üretimi düşük düzeyde (% 7.7) yapılmaktadır. Mera kullanım oranı % 96.2 olup genellikle Mayıs (% 47.5) veya Haziran (% 37) aylarında meraya çıkış gerçekleşmektedir. Meradan yararlanma süreleri ise 3 ay (% 31) veya 4 ay (% 68) olarak belirlenmiştir. İşletmelerin % 41'inin yaylaya çıkma imkânı olduğu, Mayıs-Haziran aylarında yaylalara çıktıkları ve çoğunlukla 4 ay (% 43) kaldıkları tespit edilmiştir. İşletmelerde kullanılan kaba yem kaynaklarında buğday-arpa samanı (% 27) ilk sırayı alır iken bunu kuru yonca (% 21) ve kuru çayır otu (%16) takip etmektedir. Silaj ise düşük düzeyde (% 7) kullanılmaktadır. İşletmelerde kesif yem olarak genellikle arpa kırması (% 34), besi yemi (% 23) ve süt yemi (% 22) kullanılmaktadır. İlçede meranın ıslah edilerek, aktif kullanımı, yem bitkileri üretimi ve özellikle mısır silajı üretiminin artırılması gerekli görülmektedir. Ayrıca tarımsal yayım hizmetlerinin kırsal alanlarda yoğunlaştırılması yetiştiriciler için faydalı olacaktır.

**Anahtar kelimeler:** Besleme alışkanlığı, Erzurum, Narman, sığır, yem bitkileri

## Cattle Feeding Habits of Cattle Enterprises in Narman County of Erzurum Province

**ABSTRACT:** This study was carried out in order to reveal cattle nutrition and feeding habits of cattle enterprises in Narman country of Erzurum province. For this purpose, some data were obtained by conducting face to face survey study with 208 producers in Narman and it's villages. According to the findings obtained in the survey, it was determined that 80.8% of the enterprises produced forage crops. In these enterprises, alfalfa (61.5%) and barley (60.1%) were mainly planted, but production of corn silage which is a major roughage feed was at low level (7.7%). Pasture utilization ratio was 96.2% and cattle herds generally moved into the pasture in May (47.5%) or June (37%). Time interval that herds are grazed in pasture as determined as 3 months (31%) or 4 months (68%). It was also found out that 41% of the cattle breeder had a chance to move to the upland, they mostly went there in May or June and stayed in the upland for 4 months (43%). While wheat and barley straws (27%) take the first order as roughage in the enterprises, they were followed by alfaalfa hay (21%) and grass hay (16%). Silage (7%) was used at a low level. In enterprises crushed barley (34%), feed for fattening (23%) and feed for milk production (22%) were mostly used as concentrated feed. Excessive pasture usage in the country makes it necessary to improve the quality of pasture and to increase the production of forage crops, especially corn silage. Also concentration of agricultural extension services in rural areas will be beneficial for ranchers.

**Key words:** Cattle, Erzurum, Narman, feeding habits, forage crops,

<sup>1</sup> Abdulkerim DİLER (0000-0001-7958-6179), Atatürk Üniversitesi , Erzurum Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Erzurum, Turkey

<sup>2</sup> Rıdvan KOÇYİĞİT (0000-0003-4584-9676), Mete YANAR (0000-0002-2280-0899), Recep AYDIN (0000-0001-9319-9319), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Erzurum, Turkey

<sup>3</sup> Olcay GÜLER (0000-0001-8849-8680), Atatürk Üniversitesi , Hınıs Meslek Yüksekokulu , Laboratuar Veteriner Sağlık Bölümü, Erzurum, Turkey

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Recep AYDIN, raydin@atauni.edu.tr

## GİRİŞ

Süt sığırı işletmelerinde yemleme uygulamaları verimlilik açısından çok önemlidir. İstenilen verim düzeyine ulaşabilmek için diğer faktörlerin iyileştirilmesinin yanı sıra önemli ölçüde rasyonel besleme uygulamalarının da düzenli bir şekilde yapılması gerekmektedir. Kaliteli kaba yem ve karma yem kaynaklarının ve nitelikli çayır-mera alanlarının kullanılması özellikle süt sığırcılığında verimliliğin ön koşullarındandır (Diler ve ark., 2016).

Bölgede doğal ve ekonomik koşullardan dolayı nüfusun temel geçim kaynağını tarım ve hayvancılık oluşturmaktadır. Hayvancılık faaliyeti içerisinde de hem arazinin dağlık ve engebeli olması hem de çayır-mera arazilerinin genişliği meraya dayalı hayvancılığı ön plana çıkarmaktadır. Nitekim Türkiye’de mera arazilerinin % 37’si Doğu Anadolu Bölgesinde bulunmaktadır (Anonim, 2017a). Çayır ve meralarda bol miktarda bulunan önemli yem bitkileri süt sığırları için ucuz ve zengin protein kaynağı durumundadır. Ancak çayır ve meraların aşırı şekilde otlatılması sonucu doğal yem kaynaklarının verimliliği azalmakta dolayısıyla hem biyolojik çeşitliliğin azalmasına hem de hayvanlarda yetersiz beslenmeye neden olmaktadır (Diler ve ark., 2016)

Süt sığırı işletmelerinde kârlı bir yetiştiricilik için yetiştiricilerin kullanacakları kaba yemleri kendi işletmelerinde üretmeleri esastır. Sığırların selülozca zengin kaba yemleri değerlendirme yetenekleri, kaliteli ve ucuz kaba yem sağlayan yem bitkileri kültürünün önemini artırmıştır. Nitelikli yem bitkilerinin kullanımı işletmelerde yoğun yemlerin kullanımını azaltmakta ve ekonomik kazanç sağlamaktadır.

Yonca, silajlık mısır, fiğ ve korunga Türkiye’de en fazla yetiştiriciliği yapılan yem bitkileri arasında yer almaktadır (Anonim, 2017b). Erzurum ili ve Narman İlçesi’nde ise çoğunlukla yonca ve korunga yetiştiriciliği yapılmaktadır. Yonca ve korunga yetiştiriciliği bakımından Narman İlçesi’nin Erzurum ilindeki payı sırası ile % 8.7 ve % 11’ini oluşturmaktadır (Anonim, 2017b).

Bu çalışma, Erzurum İli Narman İlçesi’nde sığırcılık işletmelerinde yaygın olarak yapılan hayvan besleme ve yemleme alışkanlıklarının belirlenmesi, bu konuda var olan sorunları ve çözüm önerilerini ortaya koymak amacıyla yürütülmüştür.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma materyalini Erzurum ili Narman İlçesi ve köylerinde bulunan 2033 adet sığırcılık işletmesinden tesadüfen seçilmiş 208 sığırcılık işletmesi ile yapılan anketler oluşturmuştur.

Anket çalışmalarında örnek hacminin en az % 3’ü (Yamane, 2006) veya % 10’unun (Cochran, 1977) alınmasının yeterli olacağı bildirilmiştir. Narman ilçesinde işletmelerin % 10.23’ünü oluşturan 208 sığırcılık işletme sahibiyle yüz yüze görüşülerek anket çalışması yapılmıştır.

Elde edilen veriler işletmenin yapısal durumunu etkileyen mevcut hayvan sayısı [5 grup ( 1-10, 11-20, 21-30, 31-40 ve 41+ BBHB)] dikkate alınarak SPSS (20.0) paket programında analiz edilmiştir. Değişkenler arasındaki ilişkilerin belirlenmesinde ki-kare bağımsızlık testi uygulanmıştır (Yıldız ve Bircan, 2006).

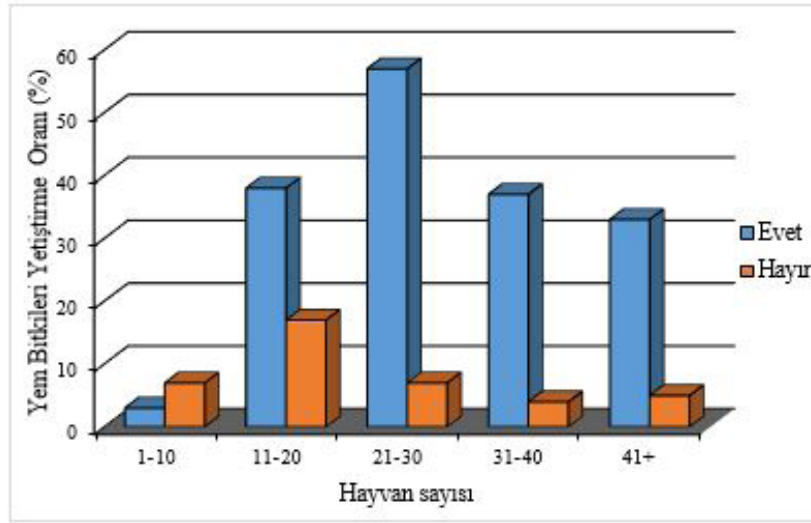
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Yem bitkisi üretimi

Erzurum İli Narman İlçesi’nde araştırma konusu işletmelerden % 80.8’inde yem bitkisi ekimi yapıldığı saptanmıştır. Nitekim Demir ve ark. (2013) Kars İli’nde yetiştiricilerin % 88.7’sinin yem bitkisi ekimi yaptıklarını ifade etmişlerdir. Öte yandan Türkiye’de yapılan diğer çalışmalarda yem bitkisi üretim oranı daha düşük rapor edilmiştir. Yem bitkisi yetiştirme oranını Diler ve ark. (2016) % 16 (Erzurum), Bakır ve Han (2014) % 61.2 (Yalova), Han ve Bakır (2009) % 9 (Ergani) ve Uzal ve Uğurlu (2006) % 47.22 (Konya) olarak bildirmişlerdir.

Hayvan sayısı ile yem bitkileri yetiştirme oranı arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur (P<0.05). Hayvan sayısı artışına bağlı olarak yem bitkisi yetiştiren işletmelerin oranında artış görülmüştür (Şekil 1). Hayvan sayısı 1-10 arası olan işletmelerde yem bitkisi yetiştiren işletmelerin oranı en düşük iken hayvan sayısı 21-30 olan işletmelerde bu oran en yüksek değeri almıştır.

Benzer şekilde Diler ve ark. (2016) ve Bakır ve Han (2014) yaptıkları çalışmada hayvan sayısının yem bitkisi yetiştiren işletme sayısını önemli düzeyde etkilediğini saptamışlardır.



Şekil 1. Yem bitkileri yetiştirme oranlarının hayvan sayısına göre değişimi (%)

Çalışmada yer alan işletmelerin % 61.5'inin yonca, % 60.1'inin arpa, % 45.7'sinin fiğ, % 37.5'inin korunga, % 17.8'inin çavdar, % 7.7'sinin silajlık mısır ve % 1.9'unun ise diğer yem bitkilerini yetiştirdikleri tespit edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda Diler ve ark. (2016) ekimi yapılan yem bitkilerini Erzurum ili Hınıs ilçesinde % 80 korunga, % 8 arpa, % 4 yonca ve % 4 fiğ, Tugay ve Bakır (2008) ise Giresun yöresinde sırasıyla mısır (% 73.2), yonca (% 20.6), arpa (% 20.4), fiğ (%17.7), korunga (% 4.6) ve çavdar (% 2.1) olarak bildirmişlerdir.

İlçede yem bitkileri yetiştiriciliğinin yüksek düzeyde (% 80.8) olması işletmelerin karlılığı açısından önemlidir.

Ancak süt verimi artışında önemli bir yeri olan silajlık mısır (% 7.7) üretiminin de artırılması gerekmektedir. Bölgede vejetasyon süresinin kısa olması ikinci ürün mısır üretimini kısıtlamaktadır.

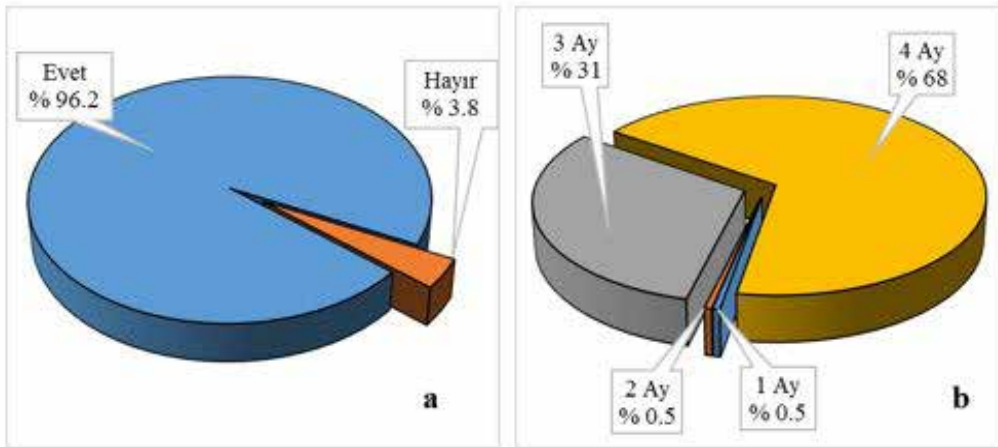
Bu sebeple silaj üretimi düşüktür. Silajlık mısır üretimini arttırabilmek için yöreye uygun, yüksek verimli ve erkenci çeşitler geliştirilmeli ve tarımı yaygınlaştırılmalıdır.

#### Mera ve yaylaya çıkma ve yararlanma durumu

Erzurum bölgesindeki coğrafik koşullar ve mera arazilerinin ekonomik oluşu hayvancılığın meraya dayalı olmasında önemli rol oynamıştır. Narman ilçesinde İşletmelerin % 96.2'si hayvanlarını meraya çıkarmaktadır (Şekil 2a). Düşük oranda meraya çıkmayan işletmelerde (%3.8) ise hayvan sayılarının fazla olduğu veya entansif yetiştiricilik yapıldığı görülmüştür.

Benzer şekilde Diler ve ark. (2016) Erzurum ili Hınıs ilçesinde ve Kaygısız ve Tümer (2009) Kahramanmaraş ilinde işletmelerin meraya çıkma oranını % 99 olarak belirtmişlerdir.

Yapılan diğer çalışmalarda meraya çıkma oranı Kars ilinde % 87.6 (Demir ve ark. 2013), Giresun yöresinde % 86.3 (Tugay ve Bakır, 2008) ve Bingöl ilinde ise % 67.5 (Daş ve ark., 2014) olarak tespit edilmiştir. İşletme sahiplerinin Mart ayında (% 0.5) hayvanlarını meraya çıkarmaya başladıkları, Mayıs (% 47.5) ve Haziran (% 37) aylarında yoğunlaştığı görülmüştür. Meradan yararlanma süreleri ise 1 ay (% 0.5), 2 ay (% 0.5), 3 ay (% 31) ve 4 ay (% 68) olarak belirlenmiştir. (Şekil 2b).

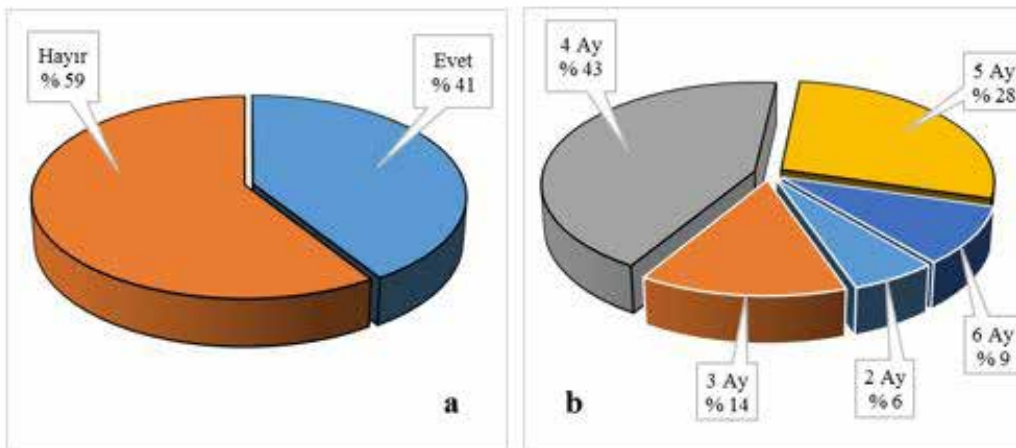


Şekil 2. İşletmelerin meraya çıkma oranı (a) ve otlatma süreleri (b) (%)

Yapılan diğer çalışmalarda Diler ve ark. (2016) yetiştiricilerin % 1'inin (Erzurum), Kaygısız ve Tümer (2009) % 43'ünün (Kahramanmaraş), Han ve Bakır (2009) % 68.2'sinin (Ergani) Mart ayında, Demir ve ark. (2013) (Kars) ve Tugay ve Bakır (2008) (Giresun) ise Nisan ayında meraya çıkarmaya başladıklarını bildirmişlerdir. Diler ve ark. (2016) meraya çıkışın Mayıs (% 37) ve Haziran aylarında (%37), Tugay ve Bakır (2008) ise Mayıs ayında yoğunlaştığını (% 78.8) bildirmiştir. Merada kalma süresi genellikle 5 ay (%30,3) (Tugay ve Bakır,

2008) ve 6 ay (% 41) (Kaygısız ve Tümer, 2009) olarak ifade edilmiştir. Çalışmalar arasında meraya çıkış ve merada kalma sürelerinde ortaya çıkan farklılıklar bölgelerin mevsimsel özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Erzurum bölgesinde kış mevsiminin uzun olması mera vejetasyonunun geç gelişmesine neden olmaktadır. Ancak işletmecilerin bu durumu dikkate almayarak meranın hazır olmadığı erken dönemde meraya çıkmaya başladıkları görülmektedir.



Şekil 3. İşletmelerin yaylaya çıkma (a) ve yaylada kalma (b) süreleri (%)

Araştırmaya konu olan işletmelerin % 41'i yaylaya çıkma imkanı olduğunu ifade etmişlerdir (Şekil 3a). Yaylada kalma süresi çoğunlukla 4 -5 ay (% 43-28) arasında değişmektedir (Şekil 3b). İşletmecilerin

çoğunlukla Mayıs-Haziran aylarında (%36-35) yaylalara çıktıkları tespit edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda yaylaya çıkma imkânı ve kalma süreleri sırası ile Erzurum ili Hınıs ilçesinde % 20 ve 2-3 ay

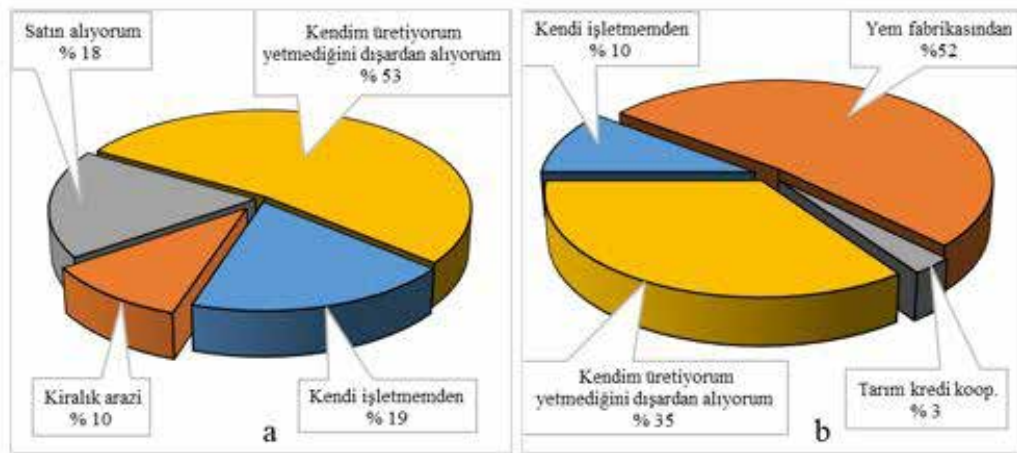


(Diler ve ark., 2016), Giresun yöresinde % 33.2 ve 3-4 ay (Tugay ve Bakır, 2008), Kahramanmaraş ilinde ise % 8 ve çoğunlukla 3-5 ay (Kaygısız ve Tümer, 2009) olarak bildirilmiştir.

### Kaba ve kesif yem temini

İşletmelerin büyük çoğunluğu kaba yemi kendi üretiliyor yetmediği zaman ise dışardan tedarik ediyor (% 53) iken tamamını kendi işletmelerinden sağlayanlar % 19, dışarıdan satın alanlar % 18, kiralık araziden temin edenler ise % 10 olarak belirlenmiştir

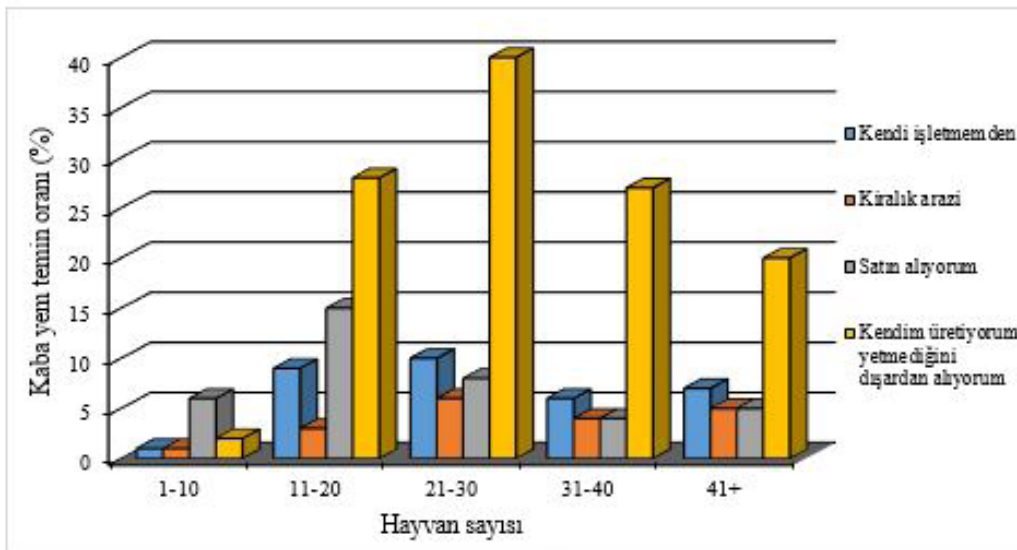
(Şekil 4a). Benzer şekilde Demir ve ark. (2013) Kars ilinde, Bogdanović et al. (2012) Sırbistan'da ve Dou et al. (2001) ABD'de işletmelerin kaba yemin büyük oranda kendi üretimleri olduklarını bildirmişlerdir. Bunun aksine Diler ve ark. (2016) Erzurum İli Hınıs İlçe'sinde (% 63), Daş ve ark. (2014) Bingöl İli'nde (% 88.7), Kaygısız ve Tümer (2009) ise Kahramanmaraş İlinde (% 61) işletmelerin büyük bir çoğunluğunun kaba yemi satın aldığını belirtmişlerdir.



Şekil 4. İşletmelerin Kaba (a) ve kesif (b) yem temin etme kaynakları (%)

Kaba yem temin kaynaklarını işletmelerdeki hayvan sayısı önemli ( $P < 0.05$ ) derecede etkilemiştir. İşletmelerdeki hayvan sayısı kaba yem üretimini kendi işletmesinde yapma ve yetmediğinde satın alma oranını

arttırmıştır (Şekil 5). Benzer şekilde Diler ve ark. (2016) hayvan sayısının kaba yem temin kaynaklarını önemli ( $P < 0.01$ ) derecede etkilediğini ifade etmiştir.



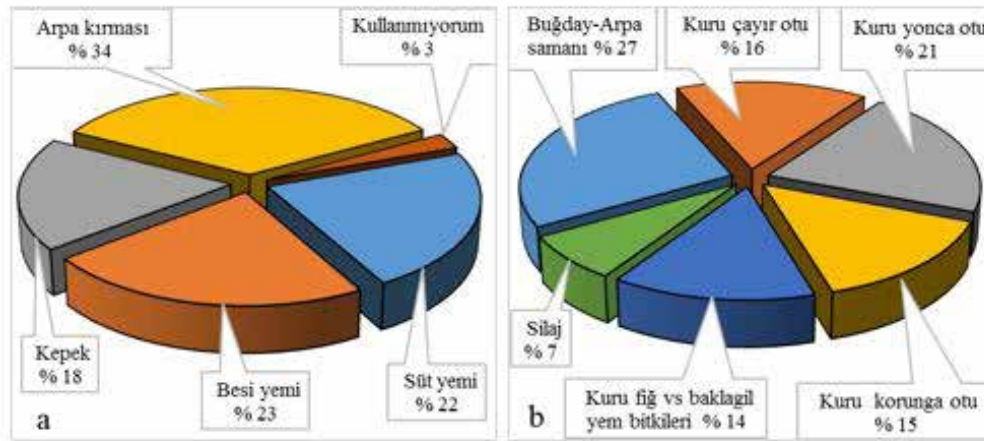
Şekil 5. İşletmelerin hayvan sayısına göre kaba yem temini oranları (%)

Kesif yem temini işletmelerde çoğunlukla yem fabrikasından satın alma (% 52) yolu ile yapılmaktadır. Kendi üretip yetmediğini dışardan satın alanlar % 35, Kendi işletmelerinden temin edenler % 10, Tarım Kredi Kooperatiflerini tercih edenler ise % 3 olarak belirlenmiştir (Şekil 4b). Diler ve ark. (2016), Daş ve ark. (2014) ve Kaygısız ve Tümer (2009) kesif yemin büyük oranda dışarıdan satın alındığını belirtmişlerdir. Diğer taraftan Dou et al. (2001), Önal ve Özder (2008), Bogdanović et al. (2012) ve Tilki ve ark. (2013) kesif yemin çoğunlukla işletmelerin kendi üretimleri olduğunu ifade etmişlerdir. İşletmelerde yem fabrikalarını tercih edenlerin oranını Tugay ve Bakır (2008) % 83.4, Diler ve ark. (2016) % 64 olarak bildirmiştir. Diğer taraftan Soyak ve ark. (2007) % 65 oranında yem bayilerinin, Demir ve ark. (2013) ise % 42.5 oranında Tarım Kooperatiflerinin tercih edildiğini ifade etmişlerdir.

Yetiştiricilerin çoğunlukla satın aldıkları kesif yemden memnun (% 77.4) oldukları belirlenmiştir. Diler ve ark. (2016) kesif yem memnuniyetini % 73, Kaygısız ve Tümer (2009) ise % 48 olarak rapor etmişlerdir.

İşletmeciler satın alınan fabrika yemlerini % 54.8 oranında kapalı bir depoda muhafaza ederken, % 43.3 oranında dışarıda üstü kapalı, % 1.9 oranında ise dışarıda üstü açık depolamaktadır. Bunun aksine Bingöl'de Daş ve ark. (2014) % 88 oranında fabrika yemlerinin ahır dışında depolandığını, Diler ve ark. (2016) ise % 64 oranında dışarıda üstü kapalı muhafaza edildiğini bildirmişlerdir.

İşletmelerin kesif yem tercih oranları; arpa kırması % 34, besi yemi % 23, süt yemi % 22, kepek % 18 ve kullanılmayanların oranı ise % 3 olarak tespit edilmiştir (Şekil 6a).



Şekil 6. İşletmelerde kullanılan kesif yem (a) ve kaba yem (b) çeşitlerinin oranları (%)

Benzer şekilde Diler ve ark. (2016) ve Bakır ve Demirel (2001) işletmelerinde yoğun yem olarak süt yemi, besi yemi, kepek ve arpa kırığı kullanıldığını bildirmişlerdir. Ancak Diler ve ark. (2016) Erzurum İli Hınıs ilçesinde arpa kırması (%6) ve kepek (%3) kullanımının çok düşük düzeyde olduğunu ifade etmişlerdir.

Narman İlçesi'nde kaba yem olarak ilk sırayı buğday veya arpa samanı (% 27) almaktadır. Bunu kuru yonca (% 21), kuru çayır otu (% 16), kuru korunga (% 15) ve diğer baklagil yem bitkileri (% 14) takip etmektedir. Silaj kullanımı ise % 7 oranında kalmıştır

(Şekil 6b). Türkiye'de yapılan diğer çalışmalar da saman kullanımının yaygın olduğu ve genellikle ilk sırayı aldığı bildirilmiştir (Özyürek ve ark., 2014; Budağ ve Keçeci, 2013; Bakır ve Demirel, 2001). Bunun aksine Bogdanović et al. (2012) Sırbistan'da süt sığırcılığı yapan işletmelerin kaba yem olarak kuru çayır otu, kuru yonca ve mısır silajı kullandıklarını bildirmişlerdir. Bu araştırmada elde edilen saman kullanım oranı diğer yapılan çalışmalardan daha düşük oranda bulunmuştur.

Kuru çayır otu yetiştiriciliği yapan işletmelerden % 60'ı kendi üretimleri olan kuru çayır otunu hayvanlarını beslemede kullandıklarını, % 28'i bir kısmını hayvan

beslemede kullandığını bir kısmını da sattığını, % 12'si ise tamamını satıp yerine buğday-arpa samanı aldığını belirtmiştir. Benzer şekilde Diler ve ark. (2016) Erzurum İli Hınıs ilçesinde kuru çayır otunu kendi işletmesinde kullananların oranını % 66, ihtiyacı kadarını işletmesinde kullandığı geri kalanını satanların oranını % 21, kuru çayır otunu satıp dışarıdan saman alanların oranını ise %13 olarak tespit etmişlerdir.

Sulu kaba yem kaynağı olan ve süt sığırı yetiştiriciliğinde önemli bir yeri olan mısır silajı ilçede % 7 oranında kullanılmaktadır (Şekil 6b). Silaj kullanım oranını Diler ve ark. (2016) çok düşük (% 0,25) düzeyde olduğunu bildirirken, Özyürek ve ark. (2014) % 13, Bakır ve Han (2014) % 21,4, Özdemir ve Karaman (2008) % 30, Önal ve Özder (2008) ise % 96,5 olarak bildirmişlerdir.

### Sığır yemleme yöntemleri

İşletmecilerin hayvanlarını günde bir defa (% 0,5), iki defa (% 58,2) ve üç defa (% 41,3) yemleme yaptıkları tespit edilmiştir. Benzer şekilde Kaygısız ve Tümer (2009) 2 ve 3 defa yemleme yapan işletme sayısını sırasıyla % 50 ve % 49 olarak bildirmişlerdir. Diler ve ark. (2016) ise Erzurum İli Hınıs ilçesinde günde bir defa yemleme yapan işletmelerin daha fazla (% 64) olduğunu ifade etmişlerdir. İşletmeler yemleme yöntemi olarak genellikle karışık yem verme yöntemini

(% 65,9) izlemektedir. Önce kaba sonra kesif yem verme oranı % 18,3, önce kesif sonra kaba yem verme oranı ise % 15,9 olarak tespit edilmiştir. Süt verimleri farklı olsa da bütün ineklere aynı yemi veren işletme oranı % 64 olarak saptanmıştır.

Yetiştiriciler yemlemeyi % 55 oranında kendi bilgilerine göre yapmaktadır. Bunu sırasıyla % 17 oranında Veteriner hekim, % 10 oranında yem fabrikaları, % 10 oranında birlik ve kooperatifler ve % 8 oranında da Ziraat Mühendislerinin tavsiyeleri (Zooteknist), doğrultusunda yemleme yaptıklarını belirtmişlerdir.

### Buzağı beslemesi

Araştırma konusu işletmelerin buzağılara kaba yem olarak % 29,5 oranında kuru ot, % 47,3 oranında saman, % 23,2 oranında ise hem kuru ot hem de saman verildiği tespit edilmiştir. Buzağı beslemede kesif yem kullanımının ise % 88,8 oranında olduğu tespit edilmiştir. Buzağılarda kullanılan kesif yem çeşitleri Şekil 7'de verilmiştir. Buzağılara başlatma yeminin % 24, büyütme yeminin % 23, arpa kırmasının ise % 21 oranında verildiği görülmektedir. Çalışmadaki bulguların aksine Tugay ve Bakır (2008) işletmelerin % 98,9'unun, Diler ve ark. (2016) ise % 60'ının buzağılara kesif yem vermediklerini ifade etmişlerdir.



Şekil 7. Buzağılara verilen kesif yem çeşitleri (%)

Narman'da buzağılara işletmecilerin % 32'si 1. haftada, % 36'sı 2. haftada, % 21'i 3. haftada, % 11'i ise 3. haftadan sonra kaba ve kesif yem vermeye başladıkları belirlenmiştir. İşletmecilerin % 48,1'i 1-3 günlük, % 44,7'si 4-7 günlük, % 7,2'si ise bir haftadan

sonra buzağılara su vermeye başladıkları tespit edilmiştir. Diler ve ark. (2016) yetiştiricilerin genellikle 4. haftada (% 52) veya 4. haftadan sonra (% 30) kaba ve kesif yem, 1-2 haftalıkken (% 77) ise su vermeye başladıklarını bildirmişlerdir.

Yurt dışında yapılan çalışmalarda Vasseur ve ark. (2009) ortalama 7 günlük yaşta kesif yem; 3 günlük yaşta kuru ot ve 2.5 günlük yaşta temiz su, Heinrichs ve ark. (1987) ise 1. haftada kesif yem (% 97.9), 2. haftada kaba yem (% 78.7) ve su (% 75.1) verildiğini ifade etmişlerdir.

Erken dönemde buzağılara verilen iyi kaliteli kaba yem rumen gelişimini desteklemekte ve ağırlık artışının daha ekonomik olmasını sağlamaktadır. Genellikle buzağılara 1-2 haftalık yaşta kaba yem, yaklaşık 10. günden sonra kesif yem (buzağı başlatma yemi) verilmelidir. Su ihtiyaçlarını sıvı yemlerle karşılayabilseler de yine de 1. veya 2. haftadan itibaren devamlı temiz su verilmelidir. Yetiştiricilerin buzağı beslemede saman kullanımı dışında diğer kriterlere uydukları görülmektedir.

## SONUÇ

Genel olarak Türkiye’de ve Erzurum ilinde meraya dayalı hayvancılık yapılmaktadır. Narman ilçesinde de işletmecilerin % 96.2 oranında merayı kullanması, mevcut meraların erken ve yoğun bir şekilde otlatılması, biyolojik çeşitliliğin ve verimliliğin azalmasına dolayısıyla doğal yem kaynaklarının yok olmasına neden olmaktadır. Mera amenajmanı otlatma vejetasyonu, toprak ve diğer doğal kaynaklara zarar vermeden en fazla hayvansal ürünü üretebilecek şekilde planlanmalıdır. Yetiştiricilerin meralarda otlatma

mevsimi, otlatma kapasitesi ve münavebeli otlatma gibi unsurlara dikkat etmeleri gerekmektedir. İlçede diğer illerde yapılan bir çok çalışmadan daha yüksek oranda (% 80.8) yem bitkisi ekimi yapıldığı belirlenmiştir. Ancak dünyada mükemmel bir silaj bitkisi olarak kabul edilen mısır üretimi düşük düzeyde (% 7.7) kalmıştır. Bununla birlikte mısır silajı da işletmelerde % 7 oranında kullanılmaktadır. Süt sığırlarından yüksek verim alınabilmesi ancak iyi bakım ve besleme koşullarında sağlanabilir. Bu koşullarda süt verimi artışında kaliteli silaj önemli bir rol oynamaktadır. Süt sığırını işletmelerinde yapılan yemleme uygulamalarında mutlaka silaja yer verilmelidir.

Yetiştiricilerin yarımından fazlası (% 55) yemlemeyi kendi bilgilerine göre yapmakta ve bunun sonucu olarak hayvanlarda yetersiz beslenme ve verim düşüklüğü görülmektedir. İşletmeciler yemleme ve besleme konularında ilgili yerlerden gerekli teknik bilgi desteği almalı, gerekli ise meraya ek yemleme yapmalı ve hayvanların ihtiyaçlarına göre dengeli rasyonlar hazırlamalıdır.

Sonuç olarak Erzurum İli’nde bulunan mera ve yaylalar etkin biçimde kullanılmalı ve gerekli ıslah çalışmaları yapılmalıdır. Yem bitkileri ve özellikle silajlık mısır üretimi için yetiştiriciler bilinçlendirilmeli, gerekli teşvik ve destekler arttırılmalıdır. İşletmecilerin bilgi, beceri ve eğitim düzeylerinin arttırılması için gereken bilgilendirme çalışmaları ve projeler geliştirilmeli aynı zamanda tarımsal yayım faaliyetleri kırsal alanlarda arttırılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Anonim 2017a. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı <http://www.tarim.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Cayir-Mera-ve-Yem-Bitkileri> Erişim tarihi: 21.03.2017.
- Anonim 2017b. Bitkisel ve Hayvansal Üretim İstatistikleri. <http://tuik.gov.tr/> [Erişim tarihi:21.03.2017]
- Bakır G, Demirel M, 2001. Van İli ve İlçelerindeki sığırcılık işletmelerinde kullanılan yem çeşitleri ve hayvan besleme alışkanlıkları. Tarım Bilimleri Dergisi, 11(1):29-37
- Bakır G, Han F, 2014. Yalova ilindeki işletmelerin yapısal özelliklerini etkileyen faktörler: Yem ve besleme alışkanlıkları. Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi 1:55-62.
- Bogdanović V, Đedović R, Perišić P, Stanojević D, Petrović MD, Trivunović S, Kučević D, Petrović MM, 2012. An assesment of dairy farm structure and characteristics of dairy production sytems in Serbia. Biotechnology in Animal Husbandry. 28 (4): 689-696

- Budağ C, Keçeci Ş, 2013. Van’da büyükbaş hayvan besilerinde kullanılan yemler ve besi şekillerine ilişkin bir anket çalışması. Yüzcüncü Yıl Üniversitesi Fen Bil. Ens. Derg. 18 (1-2):48-61
- Cochran WG, 1977. Sampling Techniques. 3rd Edition. John Wiley&Sons. New York, USA. 448 p.
- Daş A, İnci H, Karakaya E, Şengül AY, 2014. Bingöl İli Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliğine bağlı sığırcılık işletmelerinin mevcut durumu. Türk Tarım ve Doğa Bil. Derg. 1(3): 421-429
- Demir P, Aksu Elmalı D, Işık S, Tazegül R, Ayvazoğlu C, 2013. Kars İli Süt sığırcılık işletmelerinde yem kullanımı ve hayvan besleme alışkanlıklarının ekonomik önemi. Atatürk Üniv. Vet. Bil. Derg. 8(3): 229-236
- Diler A, Koçyiğit R, Yanar M, Aydın R, Güler O, Avcı M, 2016. Erzurum ili Hınıs ilçesi sığırcılık işletmelerinde sığır besleme uygulamaları üzerine bir araştırma. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 31(1): 149.

- Dou Z, Galligan DT, Ramberg JCF, Meadows C, Ferguson J D, 2001. A Survey of dairy farming in Pennsylvania: Nutrient Management Practices and Implications. *J Dairy Sci.* 84(4): 966-973.
- Han Y, Bakır G, 2009. Ergani İlçesindeki özel besi işletmelerinde besi uygulamaları ve ırk tercihleri. 6. Zootekni Bilim Kongresi 24-26 Haziran, Erzurum.
- Heinrichs AJ, Kiernan NE, Graves RE, Hutchinson LJ, 1987. Survey of calf and heifer management practices in Pennsylvania Dairy Herds. *J Dairy Sci* 70(4): 896-904.
- Kaygısız A, Tümer R, 2009. Kahramanmaraş İli süt sığırcılığı işletmelerinin yapısal özellikleri: 3. Hayvan besleme alışkanlıkları. *KSÜ Doğa Bil. Dergisi*, 12(1): 48-52.
- Önal AR, Özder M, 2008. Edirne ili damızlık sığır yetiştiricileri birliğine üye işletmelerin yapısal özellikleri. *Namık Kemal Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 4(2): 197-203.
- Özdemir YÖ, Karaman S, 2008. Tokat Merkez İlçedeki süt sığır ahırlarının yapısal ve çevre koşulları yönünden yeterliliklerinin ve geliştirme olanaklarının araştırılması. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2): 27-36.
- Özyürek S, Koçyiğit R, Tüzemen N, 2014. Erzincan İlinde süt sığırcılığı yapan işletmelerin yapısal özellikleri: Çayırılı İlçesi örneği. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 11(2): 19-26.
- Soyak A, Soysal Mİ, Gürkan EK, 2007. Tekirdağ İli Süt sığırcılığı işletmelerinin yapısal özellikleri ve bu işletmelerin siyah alaca süt sığırı popülasyonunun çeşitli morfolojik özellikleri üzerine bir araştırma. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 4(3): 297-305.
- Tilki M, Aydın E, Sarı M, Aksoy AR, Önk, K, 2013. Kars İli sığır işletmelerinde barınakların mevcut durumu ve yetiştirici talepleri: 1. Mevcut durum. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 19(1): 109-116, 2013.
- Tugay A, Bakır G, 2008. Giresun yöresindeki sığırcılık işletmelerinde kullanılan yem çeşitleri ve hayvan besleme alışkanlıkları. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Dergisi*, 39(2): 231-239.
- Uzal S, Uğurlu N, 2006. Konya ili besi sığır işletmelerinin yapısal analizi. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(40): 131-139.
- Vasseur E, Borderas F, Cue RI, Lefebvre D, Pellerin D, Rushen J, Wade KM, Passillé AM, 2010. A survey of dairy calf management practices in Canada that affect animal welfare. *Journal of Dairy Science*. 93(3): 1307-1315.
- Yamane T, 2006. Temel Örneklemeye Yöntemleri. Çev. Esin A, Bakır MA, Aydın C, Güzbüzel E, Literatür Yayınları: 53, İstanbul, TÜRKİYE. 528 s.
- Yıldız N, Bircan H, 2006. Uygulamalı İstatistik. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, TÜRKİYE. 402 s.