

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



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, Türkiye Atıf Dizini, International Institute of Organized Researches, Sindex, CrossRef, Eurasian Scientific Journal Index

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

Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY / Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY

Dr. Öğr. Üyesi Adem KOÇYİĞİT / Assist. Prof. Dr. Adem KOÇYİĞİT

Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO / Assist. Prof. Dr. Ümit YILDIKO

Yayın Komisyonu / Publication Committee

Dr. Öğr. Üyesi Gökçe DİLEK KÜÇÜK / Assist. Prof. Dr. Gökçe DİLEK KÜÇÜK

Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ / Assist. Prof. Dr. Tuba GENÇ KESİMCİ

Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER / Assist. Prof. Dr. Uğur GÜLLER

Dr. Öğr. Üyesi 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
- Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY, Bahçe Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Mücahit PEHLUVAN, Bahçe Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Bitki Koruma Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Celalettin GÖZÜAÇIK, Bitki Koruma Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, Bitki Koruma Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biyoloji Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Emel DİRAZ, Biyoloji Kahramanmaraş Üniversitesi 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
- Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Adem KOÇYİĞİT, Elektrik-Elektronik Müh. Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Elektrik-Elektronik Müh. Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İkrım 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
- Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Gıda Mühendisliği Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Doç. Dr. İlker KAZAZ, İnşaat Mühendisliği, Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Yasin ÇODUR, İnşaat Müh., Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Kimya, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TURHAN IRAK, Kimya, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, 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
- Dr. Öğr. Üyesi İsmail Hakkı KORKMAZ, Makine Müh. Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Gökçe DİLEK KÜÇÜK, Matematik Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Matematik Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

DİL EDİTÖRLERİ

LANGUAGE CONSULTANTS

- Okutman Didem ERDEL, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

BU SAYININ HAKEM LİSTESİ

REFEREE LIST IN THIS NUMBER

BU SAYININ HAKEM LİSTESİ (Cilt 8, Sayı 2, 2018)

- Prof. Dr. Suat ŞENSOY, Bahçe Bitkileri Bölümü Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye
- Prof. Dr. Atilla DURSUN, Bahçe Bitkileri Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Prof. Dr. Mehmet BAŞBAĞ, Tarla Bitkileri Bölümü Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye
- Prof. Dr. Suat AKBULUT, İnşaat Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

Prof.Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Orman Endüstri Mühendisliği, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, 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
- Dr. Öğr. Üyesi İlnur MERİÇ, Su Ürünleri Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Prof. Dr. Fusun ERDEN, Tarım Ekonomisi Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Kamil HALİLOĞLU, 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
- Dr. Öğr. Üyesi Adem GÜNEŞ, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye
- Prof. Dr. Sulhattin YAŞAR, Zootekni Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Doç. Dr. Eser Kemal GÜRCAN, Zootekni Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi 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.Snezana ANDJELKOVIC, Forage Crops Institute for Forage Crops(IFC), Krusevac, Republic of Serbia
- Dr. Ferhat ABBAS, Vet- Animal Science, CASVAB University of Balochistan, Balochistan, Pakistan
- Dr. Naveen KUMAR, Horticulture University of Florida, Florida, USA

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

Prof.Dr. Alper ÖNENÇ, Zootekni Namık Kemal Üniversitesi, Türkiye

- Prof. Dr. Eyyüp RENCÜZOĞULLARI Biyoloji Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman, Türkiye
- Prof. Dr. Muharrem ERGUN, Bahçe Bitkileri Bölümü Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
- Prof.Dr. İlkay DELLAL, Tarım Ekonomisi Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Prof.Dr. Kamil HALİLOĞLU, Tarla Bitkileri Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Prof.Dr.Hasan YILMAZ, Peyzaj Mimarlığı Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof.Dr. Sibel MANSUROĞLU, Peyzaj Mimarlığı
Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye

Prof.Dr. Tanay BİRİŞÇİ, Peyzaj Mimarlığı
Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

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

Prof.Dr. Evrim Arzu KOÇKAYA, Biyoloji
Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Prof.Dr. İbrahim Hakkı YÖRÜK, Kimya
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof.Dr. Hasan KARABIYIK, Fizik
Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof.Dr. Canan KAZAK, Fizik
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Prof.Dr. Yusuf KUMLUTAŞ, Biyoloji
Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof.Dr. Hülya Kara SUBAŞAT, Fizik
Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye

Prof.Dr. Elif DAĞDEMİR, Gıda Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof.Dr. Zekai TARAKÇI, Gıda Mühendisliği
Ordu Üniversitesi, Ordu, Türkiye

Prof.Dr. Murat ÖZDEMİR, Matematik
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç.Dr. İsa YILDIRIM, Matematik
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç.Dr. Ahmet ÖZTÜRK, Bahçe Bitkileri
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Doç.Dr. Hülya AKINCIOĞLU, Kimya
Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye

Doç.Dr. Dürdane YANAR, Bitki Koruma
Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, Türkiye

Doç.Dr. Başaran KARADEMİR, Veteriner
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç.Dr. Hatice BAŞ, Biyoloji
Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye

Doç.Dr. Selçuk GÜMÜŞ, Kimya
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Doç.Dr. Osman Murat ÖZKENDİR, Enerji Sistemleri Mühendisliği
Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

Doç.Dr. Halil İbrahim OĞUZ, Biyosistem Mühendisliği
Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye

Doç.Dr. Oğuzhan ÇALIŞKAN, Bahçe Bitkileri
Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye

Doç.Dr. Muttalip GÜNDOĞDU, Bahçe Bitkileri
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Doç. Dr. Arzu Ala GÖRMEZ, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Mehmet Akif IRMAK, Peyzaj Mimarlığı
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç.Dr. Mevlüt GÜL, Tarım Ekonomisi
Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye

Doç.Dr. Bayram Cemil BİLGİLİ, Peyzaj Mimarlığı
Çankırı Karatekin Üniversitesi, Çankırı, Türkiye

Doç. Dr. Zöhre POLAT Peyzaj Mimarlığı
Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye

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

Dr.Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Kimya
İğdır Üniversitesi, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi
İğdır Üniversitesi, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Çeknas ERDİNÇ, Bahçe Bitkileri
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY, Bahçe Bitkileri
İğdır Üniversitesi, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Murat AYDIN, Tarla Bitkileri Bölümü
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Gıda Mühendisliği
İğdır Üniversitesi, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Namık KILINÇ, Kimya
İğdır Üniversitesi, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Murat BEYTUR, Kimya
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Zeynep TURHAN IRAK, Kimya
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Gökçe Dilek KÜÇÜK, Matematik
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Cem ÖZİÇ, Biyomühendislik Bölümü
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, Kimya
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Atilla ÇAKIR, Bahçe Bitkileri
Bingöl Üniversitesi, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Mücahit PEHLUVAN, Bahçe Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, Biyoloji
Atatürk Üniversitesi, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Hilal MEDETALİBEYOĞLU, Kimya
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Celalettin GÖZÜAÇIK, Bitki Koruma Bölümü
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, Bitki Koruma Bölümü
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Emre Demir DURAK, Bitki Koruma Bölümü
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Ferit SÖNMEZ, Tohum Bilimi ve Teknolojisi
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Nuri ATALAR, Kimya
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Furkan Orhan, Biyoloji
Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Tuba YETİM, Kimya
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Dilek OKUYUCU, İnşaat Mühendisliği
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Türkay KOTAN, İnşaat Mühendisliği
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Dilek OKUYUCU, İnşaat Mühendisliği
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Hakan SEPET, Çevre Mühendisliği
Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Elektrik-Elektronik Mühendisliği
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Kemal AVCİ, Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Serkan ÖRTÜCÜ, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi İskender KARAATLI, Beslenme ve Diyetetik
Yeditepe Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Zeynep Neşe Kurt ALBAYRAK, İnşaat Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Şevki ÖZTÜRK, İnşaat Mühendisliği
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Aylin Ağma OKUR, Zootekni
Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Nuh DURNA, Matematik
Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS, Çevre Mühendisliği
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi İhsan CANAN, Bahçe Bitkileri
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Gülden BALCI, Bahçe Bitkileri
Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Ramazan TOPKAYA, Elektrik Elektronik
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi İlkay DEMİR, Nanoteknoloji Mühendisliği
Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Adem KOÇYİĞİT, Fizik
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Hakan POLATCI, Biyosistem Mühendisliği
Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Osman GÖKDOĞAN, Biyosistem Mühendisliği
Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Özbay DEDE, Tarla Bitkileri
Ordu Üniversitesi, Ordu, Türkiye

Dr.Öğr. Üyesi Erol ORAL, Tarla Bitkileri
Mardin Artuklu Üniversitesi, Mardin, Türkiye

Araş. Gör. Dr. Zuhul ALIM, Kimya
Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye

Arş.Gör.Dr. Mehmet GÜLER, Su Ürünleri Mühendisliği
Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye

İĞDIR ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)
YAYIN İLKELERİ

1. FBED, Uluslararası hakemli bir dergi olup 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 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 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 adresine başvurun.

IĞDIR UNIVERSITY

Journal of The Institute of Science and Technology (JIST)

PUBLISHING POLICIES

1. JIST is International Peer Reviewed Journal and published 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 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 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

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Bahçe Bitkileri / *Horticulture*

Bazı Çilek Çeşitlerinin Merzifon (Amasya) Ekolojisindeki Verim Durumlarının Tespiti
Determining Yield of Some Strawberry Cultivars in Ecology of Merzifon (Amasya)
Mustafa Kenan GEÇER, Müttalip GÜNDOĞDU, Gökhan BAŞAR 11

Bazı Kavun Genotiplerinde *Arbuscular Mikorhizal Fungus* (AMF) Uygulamalarının *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*'e Dayanıklılık Düzeylerine Etkileri
Effects of Different Arbuscular Mycorrhizal Fungi Applications on Resistance Levels of Fusarium oxysporum f.sp. *melonis* in Some Melon Genotypes
Ayşe TORUN, Önder TÜRKMEN 17

Hakkari İlinde Yetiştirilen Meyve Türlerinin Üretimi Konusunda Bir Araştırma
A Research on Fruit Species' Production Grown on Hakkari Province
Mikdat ŞİMŞEK 23

Malatya'da Meyve Fidanı Yetiştiriciliğinin Durumu, Sorunları ve Çözüm Önerileri
Situation, Problems and Suggestions for Fruit Sapling Growing in Malatya
Hüseyin KARLIDAĞ, Salih ATAY, Fırat Ege KARAAT, Tuncay KAN, Hakan YILDIRIM 29

Bitki Koruma / *Plant Protection*

Bazı Entomopatojen Fungusların Baklazınını, *Epicometis hirta* (Poda) (Coleoptera: Scarabaeidae) Erginlerine Karşı Virülensliği
Virulence of Some Entomopathogenic Fungi Against Adult of Blossom Beetle, Epicometis hirta (Poda) (Coleoptera: Scarabaeidae)
Sevim ATMACA, Gamze PEKBEY, Ramazan CANHİLAL 37

Biyoloji / *Biology*

Bisfenol A'nın Sıçan İnce Bağırsak Dokusunda Oluşturduğu Histopatolojik Değişiklikler Üzerine Taurin ve Kurkumin'in Koruyucu Rolü
Bisphenol A-Induced Histopathological Alterations on Small Intestine Tissues of Rats: The Protective Role of Taurine and Curcumin
Fatma Gökçe APAYDIN, Meltem UZUNHİSARCIKLI, Ayşe ASLANTÜRK, Suna KALENDER 43

Borçka-Karagöl Tabiat Parkı (Artvin / Türkiye) ve Çevresinin Kurbağaları
Amphibians of the Borçka-Karagöl Nature Park (Artvin / Turkey) and Vicinity
Murat AFSAR, Birgül AFSAR, Dinçer AYZ, Kerim ÇİÇEK, Cemal Varol TOK 49

Capoeta capoeta'da Lambda Cyhalothrin'in Biyokimyasal ve Moleküler Karakterizasyonu
Biochemical and Molecular Characterization of Lambda Cyhalothrin in Capoeta capoeta
Evren KOÇ, Mustafa AKÇAY 57

Koruyucu Madde Paraben'in *Allium cepa* L.'daki Fizyolojik, Anatomik ve Sitogenetik Etkilerinin Araştırılması
The Investigation of Physiological, Anatomical and Cytogenetic Effects of Protective Substance Paraben in Allium cepa L.
Deniz KURT, Kültiğin ÇAVUŞOĞLU, Emine YALÇIN 65

Biyosistem Mühendisliği / Biosystem Engineering

73

Türkiye için Koruyucu Tarımın Önemi

The Importance of the Conservation Agriculture for Turkey

Sefa ALTIKAT, Emrah KUŞ, Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM, Alper GÜLBE

Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

81

Tek Fazlı Katı Oksit Yakıt Hücresi tabanlı Güç Sisteminin Modellenmesi, Tasarlanması ve Kontrolü

Modelling, Design and Control of a Single Phase Solid Oxide Fuel Cell based Power System

Doğan ÇELİK, Mehmet Emin MERAL

Fizik / Physics

89

Cr Katkılı ZnS KuantumNoktalarının Karakterizasyonu ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi

Characterization and Photovoltaic Properties of Cr-doped ZnS Quantum Dots

Sabit HOROZ

99

İkinci Tip BSCCO Süper İletkenlerine Y (İtriyum) Katkılmasının Etkileri

Effects of Y (Yttrium) Addition on Second Type BscCo Superconductors

Hakan GÜNDOĞMUŞ

107

Yeşil Lazer Uygulaması İçin Gadolinyum Borogermanat Camlarındaki Tb³⁺ İyonlarının Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Luminescence Properties of Tb³⁺ Ions In Gadolinium Borogermanate Glasses For Green Laser Application

Melis GÖKÇE

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

115

Kış Yoğurdu

Winter Yoghurt

Şenol KÖSE

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

123

Geri Dönüştürülmüş Karbon Karasının Killi Zeminlerin Kıvam Limitlerine Etkisi

Effect of Recycled Carbon Black on Consistency Limits of Clayey Soils

Fatih IŞIK, Rahim Kağan AKBULUT

Kimya / Chemistry

131

Assessment of Element Concentrations in Soil, Root and Leaf of Spinach Plant (*Spinacia oleracea* L.) Grown in Manisa

Manisa'da Yetiştirilen Ispanak Bitkisinin (Spinacia oleracea L.) Toprak, Kök ve Yaprak Element Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi

Sermin Çam KAYNAR, Ümran HİÇSÖNMEZ, Ali ÖZDEMİR, Canan ÖZDEMİR

Glutasyon S-Transferaz Enzim Aktivitesi Üzerine Amoksilin ve Vankomisin Hidroklorid Hidratın Etkisi: Bir in vitro çalışma

The Effects of Amoxicillin and Vancomycin Hydrochloride Hydrate on Glutathione S-Transferase Enzyme Activity: An in vitro study

Fikret TÜRKAN, Mehmet Nuri ATALAR

141

Hidrate Edilmiş Uleksit Mineralinin Borik Asit Çözeltilisindeki Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi

Investigation of Kinetic Parameters of Dehydrated Ulexite Mineral in Boric Acide Solution

Mehmet Harbi ÇALIMLI, Mehmet TUNÇ

149

Laktoperoksidaz Enziminin Farklı Kaynaklardan Saflaştırılması: Kapsaisin ve Pirogallol'ün İnhibisyon Profili

Lactoperoxidase Enzyme Purified from Different Milk Sources: Inhibition Profile of Capsaicin and Pyrogallol

Zeynep KÖKSAL

159

(1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid molekülünün yapısal ve elektronik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi

Theoretical investigation on the structural and electronic properties of (1-naphthylmethylidene)isonicotinohydrazide molecule

Güventürk UĞURLU, Hacali NECEFOĞLU

167

2-N-Formilaminotiyofenol Bileşiğinin Spektroskopik Karakterizasyonu, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri

Spectroscopic Characterization, Electronic and NonLinear Optical Properties of 2-N-Formylaminothiophenol Compound

Onur AKYILDIRIM, Murat BEYTUR, Faruk KARDAŞ, Özlem Gürsoy KOL

179

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği / Materials Science and Engineering

Bilecik Yöresi Mermer Atıklarının "Fiber-Sement" Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Investigation of the Usability of Bilecik Region's Waste Marble Powders in "Fiber-Cement" Production

Ali Murat SOYDAN, Abdulkadir SARI, Recep AKDENİZ

191

Matematik / Mathematics

Keyfi Aralıkta Sürekli Fonksiyonlar İçin S-İterasyon Metodunun Yakınsaklığı

Convergence of S-Iteration Method for Continuous Functions on An Arbitrary Interval

İbrahim KARAHAN

201

Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic

Eugenol'ün *Fusarium culmorum* Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Investigation of the Effects of Eugenol on Fusarium culmorum

Emre YÖRÜK, Özlem SEFER, Ayşe Server SEZER, Zeynep KONUKCU, Elif Sedef DEVELİ

215

Yeni 1H-Pirazol-4-(5H)-il Diazen Türevlerinin Sentezi ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi

Antimicrobial Investigation and Synthesis of Novel 1H-Pyrazole-4-(5H)-yl Diazene Derivatives

Havva KURT, Adnan CETİN, Sedat BOZARI

223

Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture

231

Atatürk Üniversitesi Merkezi Açık-Yeşil Alandaki Fiziki Değişim Memnuniyetinin Belirlenmesi
Measuring the Satisfaction Regarding Physical Renovation of the Central Open-Green Square in Atatürk University

Ayşegül AKSU, Hasan YILMAZ

239

Çukurova Üniversitesi Yerleşkesinde Görüntü Kirliliğine Neden Olan Etkenlerin Belirlenmesi
Determination of Factors Causing Visual Pollution in Çukurova University Campus

Deniz ÇOLAKKADIOĞLU, Muzaffer YÜCEL

247

İlköğretim Okul Bahçesi Peyzaj Uygulamalarının Eğitim Öğretim ve Öğrencilere Katkıları
The Contributions of Landscape Implementations in Primary School Gardens to Education and Students

Hüccet VURAL, Sevgi YILMAZ

Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy

257

Erzurum İlinde Taze Fasulye Üretimi Yapan İşletmelerin Karlılık Analizi ve Pazarlama Yapısı
Profitability Analysis and Marketing Structure of Green Beans Farms in Erzurum

Emine AŞKAN, Vedat DAĞDEMİR, Serkan TERCAN

267

Iğdır İlinde Tüketicilerin Komşu Ülkelerden Gelen Gıda Ürünlerini Ayırt Edip Edememe Durumunun Satın Alma Kararlarına ve Satın Alma Davranışlarına Etkisi

Effects of Consumers Living In Iğdır Central District on Both Purchasing Decisions and Purchasing Behaviours of Distinguish The Border Trade and Products Come From Illegal Ways

Ayşe Karadağ GÜRSOY, Bahri KARLI

Tarla Bitkileri / Field Crops

275

Bazı Yem Bezelyesi Hat ve Çeşitlerinin (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.) Tohum Verimi ve Kes Kalitesi Açısından Değerlendirilmesi

*Evaluation of Some Forage Pea (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.) Lines and Cultivars in Terms of Seed Yield and Straw Quality*

Erdal ÇAÇAN, Mahmut KAPLAN, Kağan KÖKTEN, Halit TUTAR

285

Sera Koşullarında İleri Patates Hatları ve Çeşitlerinin Mini Yumru Performanslarının Belirlenmesi

Determination of Minituber Performance of Advanced Potato Lines and Cultivars in Greenhouse Conditions

Ercan ÖZKAYNAK, Tuğba ŞİMŞEK

293

Van İlinde Yenilebilir Üç Yabani Bitkinin Mineral ve Ağır Metal Bileşenleri

Mineral and Heavy Metal Constituents of Three Edible Wild Plants Growing in Van Province

Murat TUNÇTÜRK, Ruveyde TUNÇTÜRK, Tamer ERYİĞİT, Ali Rahmi KAYA

Zootekni / Animal Science

299

Dünya’da ve Türkiye’de Organik Hayvancılığa Genel Bir Bakış

An Overview of Organic Livestock in the World and in Turkey

Hasan ÇELİKYÜREK, Kadir KARAKUŞ

Bazı Çilek Çeşitlerinin Merzifon (Amasya) Ekolojisindeki Verim Durumlarının Tespiti*

Mustafa Kenan GEÇER¹, Müttalip GÜNDOĞDU², Gökhan BAŞAR³

ÖZET: Çilek üzümü meyve grubu içerisinde üretim ve tüketim değerleri bakımından birinci sıradadır. Tüketici taleplerindeki artış, geliştirilen birçok ticari çeşit ve değişik iklim koşuluna uyumu sayesinde çilek yetiştiriciliği günden güne artış göstermektedir. Çok sayıda geliştirilen çilek çeşidinin değişik iklim ve toprak şartlarında verim ve kalitelerinin değerlendirilmesi ve bu çalışmalar sonucunda üreticilere önerilmesi gerekmektedir. Bu çalışma ile Amasya'nın Merzifon ilçesinde dört ticari çilek çeşidinin (Albion, Sweet Charlie, San Andreas, Monterey) verim özellikleri ve üretim imkanları incelenmiştir. Çalışmada bitki başına verim en yüksek 307.8 g ile Monterey çeşidinde belirlenmiş olup bunu 283.7 g ile Albion, 243.7 g ile San Andreas ve 64.41 g ile Sweet Charlie çeşidi takip etmiştir. Bitki başına meyve sayısı en fazla Monterey çeşidinde (26.08 adet) tespit edilmiştir. İriliği indeksi bakımından da Albion çeşidi 12.8 g meyve⁻¹ ile en iri meyvelere sahip olurken, en küçük meyvelere sahip çeşit Sweet Charlie (7.39 g meyve⁻¹) olmuştur. Suda çözünebilir kuru madde miktarı (SÇKM) bakımından çeşitler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark gözlenmemesine rağmen en yüksek SÇKM içeriği %9.81 ile Monterey çeşidinde tespit edilmiştir.

Çalışma ile iklim ve toprak özellikleri bakımından bitkisel üretim için uygun koşullara sahip olan Merzifon ilçesinde çilek üretiminin yapılabileceği ve özellikle Albion, Monterey ve San Andreas çilek çeşitlerinin yöre halkı için alternatif ürün olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çilek, Merzifon, meyve verimi.

Determining Yield of Some Strawberry Cultivars in Ecology of Merzifon (Amasya)

ABSTRACT: Strawberry is ranked as the first within berry fruit group in terms of production and consumption values. With the increase in consumer's demands, strawberry production increases day by day due to the fact that strawberry has many developed commercial cultivars and adaptation to various climate conditions. It is necessary to evaluate the yield and quality under various climate and soil conditions of many developed strawberry cultivars and recommend them to producers as a result of these studies. This study was conducted to investigate yield characteristics and production opportunities of four commercial strawberry cultivars (Albion, Sweet Charlie, San Andreas, and Monterey) grown in Merzifon district of Amasya city. In the study, Monterey cultivar had the highest yield with an average of 307.8 g plant⁻¹, followed by Albion cultivar (283.7 g plant⁻¹), San Andreas cultivar (243.7 g plant⁻¹), and Sweet Charlie cultivar (64.41 g plant⁻¹). Monterey cultivar gave the highest result with the average of 26.08 in fruit number per plant. In fruit index, Albion cultivar had the largest fruits (12.8 g berry⁻¹), whereas, the cultivar having the smallest fruits was Sweet Charlie (7.39 g berry⁻¹). Even though no statistically significant difference was observed between the examined cultivars in terms of soluble solid content, Monterey cultivar had the highest soluble solid (9.81 %).

It was concluded in the present study that strawberry production could be realized and especially Albion, Monterey and San Andreas strawberry cultivars could be evaluated as an alternative product for locals in Merzifon district that have suitable conditions for plant production in terms of climate and soil conditions.

Keywords: Fruit yield, Merzifon, strawberry.

¹ Mustafa Kenan GEÇER (0000-0003-1959-9909), İğdır Üniversitesi, İğdır Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, İğdır, Türkiye

² Müttalip GÜNDOĞDU (0000-0002-9375-7365), Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Bolu, Türkiye

³ Gökhan BAŞAR (0000-0002-4499-0339), İğdır Üniversitesi, İğdır Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, İğdır, Türkiye

* Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mustafa Kenan GEÇER, mkenangecer@hotmail.com

Bu çalışma 09-11 Ekim 2017 tarihinde İğdır-Türkiye'de düzenlenen II. International İğdır Symposium'unda sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Çilek, hem ülkemizde hem dünyada üzüksü meyveler içerisinde üretim ve tüketim miktarı en fazla olan türdür. Türkiye, ekolojik özellikleri sayesinde çilek üretimi açısından elverişli bir konuma sahiptir. Bu potansiyel bakımından diğer meyve türlerinde olduğu gibi çilek yetiştiriciliğinde de başarılı bir yol izlenmiş ve tüketicilere neredeyse yıl boyunca taze meyve sağlama imkanı doğmuştur (Mengüç ve ark., 1968; Özbek, 1987). Ayrıca yaz mevsimi öncesinde özellikle diğer meyve türlerinin pazarda bulunmadığı dönemde çileğin hasada gelmesi üreticilere iyi bir gelir kaynağı olurken, tüketiciler için de lezzetli ve taze meyve bulma imkânı sağlamaktadır (Kılıçel, 2005).

Diğer üzüksü meyveler gibi çilek de sahip olduğu birçok fitokimyasal madde, tat ve yüksek aroma sayesinde taze olarak oldukça fazla tüketilmektedir. Gıda, ilaç ve kozmetik endüstrisinde ham madde olarak yaygın kullanımı son dönemlerde oldukça arttığından önemli bir gelir kaynağı olmuştur (Ağaoğlu, 1986; Türemiş ve ark., 2000; Çevik ve Erhan, 2003).

Ülkemizde ve dünyada bilinirliği giderek artan çileğin üretim miktarı da giderek artmaktadır. FAO verilerine göre 9.118.336 tonluk 2016 yılı dünya çilek üretiminde Çin, A.B.D, Meksika ve Mısır'dan sonra Türkiye 415.150 tonla beşinci sırada yer almaktadır (FAO, 2017).

Türkiye'de çilek üretimi gerek üretim alanı gerekse üretim miktarı bakımından her yıl düzenli bir şekilde artmaktadır. Özellikle son on yıllık dönemde; yani 2007 yılında 109.545 da alandan 250.916 ton ürün alınırken 2016 yılında 154.308 da alandan 415.150 ton ürün alınmıştır (TÜİK, 2017).

Ülkemizde çilek üretimi en fazla Mersin (164.988 ton) ilinde yapılmakta olup bunu sırasıyla Aydın (59.973 ton), Bursa (44.313 ton) ve Antalya (43.647 ton) illeri izlemektedir. Ülkemizde dekara verim bakımından Mersin (3.732 kg da⁻¹) ve Aydın (3.695 kg da⁻¹) illeri ilk 2 sırada yer almaktadır (TÜİK, 2017).

Karadeniz bölgesinde, yetersiz güneşlenme ve yüksek nemin oluşturduğu olumsuzlukların dışında çilek üretimi, aile işgücünün değerlendirilmesi ve ekonomik girdi sağlaması bakımından önem kazanmaya başlamıştır (İslam ve ark., 2003). 2016 yılı verilerine göre Amasya ilinde Merkez (217), Merzifon (16) ve Suluova (23) olmak üzere toplam 256 ton çilek üretimi gerçekleştirilmiştir. Bölgeye uygun çeşit seçimi, dikim zamanı, örtüaltı uygulamalar ve kültürel işlemlerin

uygun biçimde planlanmasıyla mevcut durumun çok daha ileriye götürülmesi mümkün olabilecektir.

Kullanılan çeşit ve özelliği, dikim zamanı, dikim şekli ve bakım şartları çilekte dekara verimi etkileyen en önemli hususlardandır. Ayrıca çilek yetiştiriciliğinde malç uygulamasının toprak sıcaklığını artırdığı, sıcaklığın artması ile birlikte verimin arttığı bildirilmektedir (Galletta and Bringham, 1990). İklim faktörlerinin sebep olduğu olumsuzluklara karşı malçlama, dikim zamanının ayarlanması, değişik örtüaltı yapı ve yetiştirme sistemleri kullanılarak erkencilik, verim ve kalite artışında yaşanabilecek aksaklıkların giderilmesi mümkündür (Taşkın ve Pekmezci, 1992; Öztürk ve Demirsoy, 2004; Yılmaz ve ark., 2006). Çilekte bitki büyümesi ve verim üzerine iklim ve toprak faktörleri etkili olmaktadır. Sıcaklık ve ışık en önemli iklim faktörlerindedir. Günlük ışıklenme süresi bakımından ışık ve sıcaklığa farklı tepkiler veren çilekte (Demirsoy ve ark., 2012) değişik ekolojilerde yetiştiriciliğe uygun çeşitlerin belirlenmesi önem arz etmektedir. Üretimde kullanılan çilek çeşitleri birbirleri ile karşılaştırıldığında irilik, renk, aroma, şekil, verim, olgunlaşma zamanı, hastalıklara dayanım bakımından büyük oranda farklılık gösterirler (Hancock et al., 2002). Bu farklılıklar sayesinde üretim mevsimi boyunca düzenli ve kaliteli ürün alınmakta ve piyasaya sunulabilmektedir.

Bu çalışma ile 2015-2016 yıllarında Merzifon'da (Amasya) Albion, Sweet Charlie, San Andreas ve Monterey çilek çeşitlerinin yetiştirilme olanakları ve verim özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma; Amasya ili Merzifon ilçesinde 2015-2016 yılları arasında yürütülmüştür. Merzifon ilçesi; Amasya iline 47 km uzaklıkta, 740 m rakımlı ve 40° 52' 29.1756'' Kuzey ve 35° 27' 42.3144'' Doğu koordinatları üzerinde yer almaktadır. Araştırmada nötr gün çilek çeşitleri olan Albion, Monterey ve San Andreas ile kısa gün çeşidi olan Sweet Charlie kullanılmıştır. Fide dikim yastıkları damla sulama borusu yerleştirildikten sonra siyah plastik malçla kaplanmış ve fideler 35x35 cm aralıklarla çapraz dikim yöntemiyle 5 Nisan 2015 tarihinde dikilmişlerdir. Deneme, 3 tekrarlı ve her tekrar için 15 bitki dikilerek kurulmuştur. Dikimde, Adana'da özel bir firmadan temin edilen frigo fideler kullanılmıştır.

Araştırmada incelenen verim ve kalite parametreleri:

Fide tutma oranı (%): Dikimden 20 gün sonra tutmayan fideler sayılarak tespit edilmiş ve aşağıdaki formüle göre fide tutma oranı belirlenmiştir.

Fide Tutma Oranı (%) = $100 - A / B \times 100$
(Formüldeki; A= Tutmayan fide sayısı B= Toplam fide sayısı)

Verim miktarı (g bitki⁻¹): Her tekerrürdeki meyveler hasat edilerek 0.1 g duyarlı terazide tartılmış ve parsel başına elde edilen toplam verim miktarı parseldeki bitki sayısına bölünerek bitki başına verim tespit edilmiştir.

Meyve sayısı (adet bitki⁻¹): Hasat edilerek alınan meyveler sayılmış ve parselde bulunan bitki sayısına bölünerek bitki başına düşen meyve sayısı hesaplanmıştır.

İrilik indeksi (g meyve⁻¹): Her tekerrürden hasat edilen meyvelerin verim miktarları meyve sayısına bölünerek meyve irilik indeksi belirlenmiştir.

Suda çözünür kuru madde oranı (% SÇKM): Hasat sonrası tesadüfi olarak seçilen 3 meyve ezilerek suyu alınmış ve refraktometre yardımıyla suda çözünür kuru madde miktarları belirlenmiştir.

Sonuçların değerlendirilmesi: Deneme, tam şansa bağlı deneme desenine göre 3 tekrarlı olarak kurulmuştur. Elde edilen veriler SPSS istatistik paket programında analiz edilmiştir. İki yıllık ortalamalarla elde edilen veriler istatistiksel olarak “Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi” ile karşılaştırılmış ve %5 önemlilik düzeyine göre ortalamalar arasındaki farklılıklar belirlenmiştir (Yıldız, 1986).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Fide tutma oranı (%): Dikim tarihinden 20 gün sonra fideler sayıldığında herhangi bir fide kaybı gözlenmemiş fide tutma oranı % 100 olarak gerçekleşmiştir. Van ekolojisinde Sweet Charlie, Camarosa, Aromas ve Selva çeşitleri ile yürütülen bir çalışmada fide tutma oranının birinci kalite fideler de daha yüksek olduğu, birinci kalite fidelerin meyve veriminin da yüksek (336.73 g bitki⁻¹) olduğu ve ‘Sweet Charlie’ çeşidinin 435.27 g bitki⁻¹ ile en verimli çeşit olduğu bildirilmiştir (Geçer ve Yılmaz, 2011). Yapılan çalışmalarda fide tutma oranının; iklim koşulları, dikim yöntemi ve çeşide bağlı olarak değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir (Kaşka ve ark., 1993; Yılmaz, 1997).

Meyve verimi (g bitki⁻¹): Çizelge 1 incelendiğinde meyve verimi açısından çeşitler arasındaki farkın

istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür. ‘Monterey’ çeşidi bitki başına 307.8 gr bitki⁻¹ ile en yüksek verime ulaşmış ve bunu ‘Albion’ çeşidi (283.7 gr bitki⁻¹) ile ‘San Andreas’ çeşidi (243.7 gr bitki⁻¹) takip etmiştir. Çilekte verim miktarının çeşitlere göre değiştiği bildirilmiştir (Faedi et al., 1989; Kanmaz, 1995; Türemiş ve ark., 1996). İslam ve ark. (2003) Ordu ekolojisinde en yüksek verimi ‘Camarosa’ ve ‘Chandler’ çeşitlerinden elde etmişlerdir. Benzer bir çalışmada, en yüksek meyve veriminin ‘Sweet Charlie’ çeşidinden elde edildiği ve Van iklim şartlarında örtü altı ve açık arazi koşulları için en uygun çeşidin ‘Sweet Charlie’ olarak önerilebileceği bildirilmiştir (Gülsoy ve Yılmaz, 2004). Erzincan’ da yapılan bir çalışmada ise ‘Fern’, ‘Aromas’, ‘Camarosa’ ve ‘Sweet Charlie’ çeşitlerinin kullanılması tavsiye edilmiştir (Kadioğlu ve ark., 2009). Geçer ve ark., 2011 Van’da üretilen frigo fidelerin verim durumlarını belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmalarında ‘Aromas’ çeşidinin bitki başına 261.78 g ile en fazla verim veren çeşit olduğunu bildirmişlerdir. Van iklim şartlarında yapılan bir çalışmada ‘Sweet Charlie’ çeşidinde bitki başına meyve verimi açık arazide 409.00 g, alçak tünel uygulamasında ve 459.81 g olarak ölçülmüştür (Gecer et al., 2013). Samsun ekolojik koşullarında ‘Sweet Charlie’ çilek çeşidinde bitki başına meyve veriminin açık arazide 239.0 g, örtüaltında ise 630.7-1014.8 g arasında değiştiği bildirilmiştir (Demirsoy et al., 2007).

Meyve sayısı (adet bitki⁻¹): Meyve sayısı yönünden çeşitler arasındaki fark istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur. Meyve sayısı, ‘Monterey’ çeşidinde 26.08 adet bitki⁻¹, ‘Albion’ çeşidinde 22.91 adet bitki⁻¹, ‘San Andreas’ çeşidinde 22.42 adet bitki⁻¹ ve ‘Sweet Charlie’ çeşidinde 8.73 adet bitki⁻¹ olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 1). Benzer çalışmalara göre de meyve iriliğinin çeşitlere göre değişkenlik gösterebildiği ifade edilmiştir (İştar ve ark. 1983; Lopez-Aranda et al. 1993). Gülsoy (2003) ‘Fern’, ‘Camarosa’, ‘Sweet Charlie’ ve ‘Dorit’ çeşitlerinin frigo fideleri kullanılarak açıkta, alçak tünelde ve yüksek tünelde dikim yapmış ve sonuçta alçak tünel uygulamasında ‘Fern’ çeşidinin meyve sayısının daha fazla olduğunu belirlemiştir. Geçer ve ark. (2011) en fazla meyve sayısının 22.10 adet bitki⁻¹ ile ‘Aromas’ çeşidinden elde edildiğini belirtmişlerdir. Geçer ve Yılmaz (2011), en yüksek bitki başına meyve sayısına ‘Aromas’ (19.49 adet bitki⁻¹) ve Sweet Charlie (20.10 adet bitki⁻¹) çeşitlerinin sahip olduğunu bildirmişlerdir. Yine bir çalışmada açık arazi ve alçak tünel uygulamasından elde edilen meyve sayılarının sırasıyla 31.67 ve 33.01 adet bitki⁻¹ ile en fazla ‘Sweet Charlie’ çeşidinden elde edildiği tespit edilmiştir (Gecer et al., 2013).

İrilik indeksi (g meyve⁻¹): Çizelge 1’deki sonuçlara göre en iri meyveler ‘Albion’ çeşidinde 12.80 g meyve⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bunu takiben, ‘Monterey’ (11.73 g meyve⁻¹), ‘San Andreas’ (11.30 g meyve⁻¹) ve ‘Sweet Charlie’ (7.39 g meyve⁻¹) çeşitleri değişik meyve iriliklerine sahip bulunmuştur. Gülsoy (2003) Van ekolojisinde en iri meyvelerin ‘Dorit’, ‘Sweet Charlie’ ve ‘Camarosa’ çeşitlerinden elde edildiğini belirtmiştir. ‘Sweet Charlie’ çeşidinde ortalama meyve ağırlığını; Demirsoy et al. (2007) 9.3-11.2 g, Geçer ve ark. (2011) 13.36 g, Geçer et al (2013) 13.29-14.04

g olarak belirlemişlerdir. Meyve iriliğinin çeşitlere göre farklılık gösterdiği yapılan diğer çalışmalarla da belirlenmiştir (Lopez-Aranda et al., 1993; Geçer ve Yılmaz, 2011).

Suda çözünür kuru madde (%): Suda çözünür kuru madde açısından çeşitler arasında istatistiksel olarak önemli fark olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 1). Bununla birlikte ‘Monterey’ çeşidi (%9.81) en yüksek suda çözünür kuru madde miktarına sahip olmuştur. SÇKM içeriği en düşük ‘San Andreas’ çeşidinde (%8.70) belirlenmiştir.

Çizelge 1. Çilek çeşitlerinin verimleri, meyve sayıları, irilik indeksleri ve suda çözünür kuru madde içerikleri

Çeşit	Meyve Verimi (gr bitki ⁻¹)	Meyve Sayısı (adet bitki ⁻¹)	İrilik İndeksi (g meyve ⁻¹)	SÇKM (%)
Albion	283.70 ± 30.50ab	22.91 ± 4.52a	12.80 ± 1.09a	9.44 ± 0.47a
Sweet Charlie	64.41 ± 6.92c	8.73 ± 1.03b	7.39 ± 0.24b	8.76 ± 0.01a
San Andreas	243.70 ± 11.10b	22.42 ± 2.86a	11.30 ± 1.71a	8.70 ± 0.11a
Monterey	307.80 ± 24.20a	26.08 ± 1.19a	11.77 ± 0.58a	9.80 ± 0.36a
Genel	224.90 ± 30.10	20.04 ± 2.34	10.82 ± 0.77	9.18 ± 0.19

^{a,b,c} : Aynı sütunda farklı harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (P<0.05)

Van’da yüksek tünel uygulamasında yetiştirilen ‘Camarosa’ ve ‘Sweet Charlie’ çeşitlerinin SÇKM içeriklerinin diğer çeşitlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Gülsoy 2003). Samsun ekolojik koşullarında açık arazide SÇKM içeriğinin ‘Camarosa’ çilek çeşidinde %7.4 (Öztürk ve Demirsoy, 2004); ‘Sweet Charlie’ çeşidinde %8.2 (Demirsoy et al., 2007) olduğu belirlenmiştir ‘Sweet Charlie’ çeşidinin SÇKM içeriğinin; Demirsoy et al. (2007) örtüaltı uygulamalarında %6.2-7.3; Geçer et al. (2013) açık arazide %8.17, alçak tünel koşullarında %8.33 olduğunu bildirmişlerdir. ‘Sweet Charlie’ çilek çeşidinin SÇKM içeriğinin diğer çeşitlere göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Balcı 2005; Atasay ve ark., 2006; Macit ve ark., 2006). Önceki çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da SÇKM içeriğinin çeşitlere göre değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

SONUÇ

Çalışma sonucunda en yüksek verim 307.8 g bitki⁻¹ ile ‘Monterey’ çeşidinden elde edilmiştir. Yine en yüksek meyve sayısı 26.08 adet bitki⁻¹ ile ‘Monterey’ çeşidinden elde edilmiştir. İrilik indeksi bakımından da ‘Albion’ çeşidi 12.8 g meyve⁻¹ ile en iri meyvelere sahip

olurken, en yüksek SÇKM içeriği %9.81 ile ‘Monterey’ çeşidinde tespit edilmiştir.

Çilek meyvesi; beslenme ve sağlık açısından sağladığı birçok avantajın yanında sanayi ürünü olarak da (gıda, ilaç, kozmetik...) önemli bir ürün haline gelmiştir. Ayrıca çilek; tüketim şekilleriyle sağladığı faydalar dışında, üretici için iyi bir gelir kaynağı olmasıyla da özellikle aile işgünün değerlendirilmesi açısından kıymeti artan bir ürün olmuştur. Çilek üretiminin yoğun yapıldığı bölgelerden diğer bölgelere taşıma ile ortaya çıkan üretim maliyeti ve ürün kayıpları dikkate alındığında yerel üreticilerin teşviki ürün fiyatı ve kalitesi açısından da kârlılık sağlayacaktır.

Bu bilgiler doğrultusunda; uygun toprak şartlarının ve doğal gübreleme planlarının hazırlanması, malçlama ve örtüaltı sistemlerin planlanması, uygun çeşit seçimi ve gerekli kültürel işlemlerin etkin biçimde yapılması önem arz etmektedir. Bu planlamalar dışında uygun kalite ve sayıda fidenin temini ve bahçe tesisi için dikim zamanının iyi tespit edilmesi de gerekmektedir. Yapılan bu çalışmada ilkbahar dikimi yapılmış ve bunun bu bölge için uygun dikim zamanı olduğu görülmüştür. Böylelikle alternatif olabilecek kaliteli, sağlıklı ve ekonomik ürün elde etmenin yanında bölge insanı için de kârlı bir bitkisel üretim faaliyeti oluşmuş olacaktır.

KAYNAKLAR

- Ağaoğlu YS, 1986. Üzümsü Meyveler. Ankara Üniv., Ziraat F. Yayınları. Yayın No: 984, Ankara. 377.
- Atasay A, Türemiş NF, Demirtaş İ, Göktaş A, 2006. Eğirdir (Isparta) Koşullarında Yaz Dikimi Yapılan Bazı Çilek Çeşitlerinin Verim ve Kalite Özellikleri. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 14-16 Eylül 2006, Tokat, s: 100-105.
- Balcı G, 2005. Klasik ve Organik Çilek Yetiştiriciliğinin Verim, Kalite ve Kârlılık Yönünden Karşılaştırılması Üzerine Bir Araştırma. (yüksek lisans tezi, basılmamış). Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Bilimleri Enst., Samsun.
- Çevik İ, Erhan M, 2003. Bazı Üzümsü Meyve Çeşitlerinin Teknolojik Özellikleri Üzerine Araştırmalar. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi, 3: 1-6.
- Demirsoy L, Demirsoy H, Uzun S, Öztürk A, 2007. The Effects of Different Periods of Shading on Growth and Yield in 'Sweet Charlie' Strawberry. Europ. J. Hort. Sci., 72(1):26-31
- Demirsoy L, Öztürk A, Serçe S, 2012. Çileklerde (*Fragaria*) çiçeklenme ile fotoperiyot arasındaki ilişkiler. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi. 27(2):110-119.
- Faedi W, Turci P, Siroli M, Dercole N, Bazzocchi C, 1989. Effect of Different Propagation Systems on Strawberry Plant Performance. Acta Horticulturae, 265: 321-326.
- FAO 2017. FAOSTAT Verileri <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (E.T: 25.12.2017).
- Galetta GJ, Bringham RS, 1990. Strawberry management. In: Galetta, G. J., Himelrick, D. (Eds.). Small fruit crop management. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 83-156.
- Geçer MK, Gündoğdu M, Muradoğlu F, Yılmaz H, 2011. Van Ekolojik Şartlarında Yetiştirilen Farklı Çilek Çeşitlerinde Frigo Fide Üretimi ve Bu Fidelerin Verim Özellikleri. YYÜ Tar. Bil. Dergisi, 21(2): 82-88.
- Geçer MK, Yılmaz H, 2011. Van Ekolojik Koşullarında Üretilen Çilek Fidelerinin Meyve Verim Özelliklerinin Belirlenmesi. İğdir Üniv. Fen Bilimleri Enst. Der., 1(2): 15-22.
- Gecer MK, Eydurun E, Yılmaz H, 2013. The Effect of Different Applications on Fruit Yield Characteristics of Strawberries Cultivated Under Van Ecological Condition. The Journal of Animal & Plant Sciences, 23(5): 1431-1435.
- Gülsoy E, 2003. Van Ekolojik Koşullarında Farklı Örtü Tiplerinde Bazı Çilek Çeşitlerinin Adaptasyonu (yüksek lisans tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Gülsoy E, Yılmaz H, 2004. Van Ekolojik Koşullarında Farklı Örtü Tiplerinin Bazı Çilek Çeşitlerinin Adaptasyonu Üzerine Etkileri. Y. Y. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9 (1): 50-57.
- Hancock JF, Luby JJ, Dale A, Callow PW, Serce S, El-Shiek A, 2002. Utilizing wild *Fragaria virginiana* in strawberry cultivar development: Inheritance of photoperiod sensitivity, fruit size, gender, female fertility and disease resistance. Euphytica 126:177-184.
- İslam A, Cangi R, Özgüven AI, 2003. Doğu Karadeniz Bölgesinde Çilek Yetiştirme Olanakları. Ulusal Kivi ve Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 23- 25 Ekim 2003, Ordu. 203- 207.
- İştar A, Güteryüz M, Şen SM, 1983. Erzurum Koşullarında Çilek Yetiştiriciliği Üzerine Araştırmalar. Atatürk Üniv. Ziraat Fakültesi Dergisi, 14: 3-4.
- Kadioğlu Z, Aslantaş R, Albayrak M, Vurgun H, Esmek İ, Albayrak S, 2009. Erzincan Şartlarında Yaz Dikiminde Yetiştirilen Bazı Çilek Çeşitlerinin Verim ve Kalitelerinin Belirlenmesi. III. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu Bildirileri, 10-12 Haziran 2009, Kahramanmaraş. 16.
- Kanmaz G, 1995. Yeni Bazı Çilek Çeşitlerinde Günün Kısaltma Uygulamalarının Verim ve Kalite Üzerine Etkileri. (yüksek lisans tezi, basılmamış). Çukurova Üniv. Fen Bil. Enst., Adana.
- Kaşka N, Paydaş S, Eti S, Türemiş N, 1993. Ülkemizde Yetiştiriciliği Yapılan Çilek Çeşitlerinin Güneydoğu Anadolu Bölgesine Adaptasyonu. Gap Yayınları, Yayın No:73, Adana.
- Kılıçel İ, 2005. Bazı Çilek Çeşitlerinin Van Ekolojik Koşullarında Fide Verim Özelliklerinin Belirlenmesi (yüksek lisans tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniv. Fen Bil. Enst. Van.
- Lopez-Aranda JM, Lopez-Montera R, Chaves M, Alvarez A, Bartual R, 1993. Evaluation of New Spanish Cultivars of Strawberry in Huelva, South Western Spain. Acta Horticulture, 348: 207-213.
- Macit İ, Koç A, Akbulut M, 2006. Bazı Çilek Çeşitlerinin Samsun Sahil Koşullarında Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 14-16 Eylül 2006, Tokat. 70-74.
- Mengüç V, Ölez H, Poyraz H, 1968. Çilek ve Çilek Yetiştiriciliği. Yalova Bölge Bağ-Bahçe Araştırma Enstitüsü Yayınları: 1, İstanbul.
- Özbek S, 1987. Genel Meyvecilik. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları Ders Kitabı, No:31, Adana. 386 s.
- Öztürk A, Demirsoy L, 2004. Değişik gölgeleme uygulamalarının Camarosa çilek çeşidinde verim ve büyüme üzerine etkileri. Bahçe. 33(1-2): 39-49.
- Taşkın S, Pekmezci M, 1992. Bazı Erkenci Çilek Çeşitlerinin Açıkta ve Değişik Örtü Tipleri Altında Yetiştirilmesi Üzerinde Bir Araştırma. I. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Cilt: 1, Ege Üniv. Ziraat Fak. Bornova, İzmir.
- TÜİK, 2017. Türkiye İstatistik Kurumu verileri, rapory.tuik.gov.tr/27-09-2017-15:07:06-8979241721116050842073681314.html? (E.T: 27.09.2017).
- Türemiş N, Özdemir E, Kaşka N, 1996. Bazı Önemli Çilek Çeşitlerinde Değişik Dikim Mesafelerinin Fide Verim ve Kalitesi Üzerine Etkileri. Bahçe Dergisi, 25 (1-2): 3-10.
- Türemiş N, Özgüven AI, Paydaş S, 2000. Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Çilek Yetiştiriciliği. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Türkiye Tarımsal Araşt. Projesi Yayınları, Adana, 36 s.
- Yıldız N, 1986. Araştırma ve Deneme Metodları. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Ders Notları, Erzurum. 239s.
- Yılmaz H, 1997. Van Ekolojik Şartları İçin Çileklerde Uygun Dikim Zamanları Ve Çeşitlerin Tespiti Üzerine Araştırmalar (doktora tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniv. Fen Bil. Enst., Van.
- Yılmaz H, Oğuz Hİ, Yıldız K, Geçer MK, 2006. Soğuk Bölgelerde Çilek Yetiştiriciliğinde Karşılaşılan Sorunlar ve Bazı Çözüm Önerileri. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 14-16 Eylül 2006, Tokat. 61-69.

Bazı Kavun Genotiplerinde *Arbuscular Mikorhizal Fungus* (AMF) Uygulamalarının *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*'e Dayanıklılık Düzeylerine Etkileri*

Ayşe TORUN¹, Önder TÜRKMEN¹

ÖZET: Bu araştırma, Van Gölü Havzası'ndan selekte edilen ve *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkına (Fom) dayanıklılık düzeyleri belirlenmiş bazı yerel kavun genotiplerinde *Arbusküler Mikorizal Fungus* (AMF) uygulamalarının Fom'un 1 nolu ırkına dayanıklılık düzeylerindeki değişimleri ortaya koymak amacıyla yürütülmüştür. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi seraları ve laboratuvarlarında yürütülen bu çalışmada, bitki materyali olarak 65 MUR 01, 65 ERD 06, 65 EDR 03, 13 TAT 01, 65 MER 06 ve 65 EDR 02 kavun genotipleri, mikorizal fungus olarak *Glomus intraradices* (*G. intraradices*) ve *Gigaspora margarita* (*G. margarita*) türleri kullanılmıştır. Denemede 1:2:2 oranında dere kumu, bahçe toprağı ve çiftlik gübresinden oluşan yetiştirme ortamı kullanılmıştır. Deneme boyunca doğal olarak ortaya çıkabilecek mikorizal bağımlılık ve farklı toprak kaynaklı hastalık etmenlerinden sakınmak için yetiştirme ortamı sterilize edilmiş ve sulamalarda saf su kullanılmıştır. Üç tekerrürlü olarak yürütülen çalışmada, her parselde 250 ml hacimli 15 saksı ve her saksıda bir bitki bulundurulmuştur. Tohum ekiminden 40 gün sonra deneme sonlandırılmış, her parselden 5 bitki *fusarium* testi için laboratuvara alınmış ve 30 gün süre ile gözlem altında tutulmuşlardır. Kontrol grubu parsellerde değişik oranlarda duyarlılık gösteren 65 MUR 01, 65 EDR 03, 13 TAT 01 ve 65 MER 06 genotiplerinin Fom 1 inokulasyonu yapılmış *G. intraradices* uygulamasında, hastalıktan hiç etkilenmedikleri görülmüştür. *G. margarita*'da ise 65 MUR 01, 65 ERD 06 ve 13 TAT 01 nolu genotiplerde yapılan testleme sonucu hastalık belirtisi gözlenmemiştir. Genel olarak *G. intraradices* mikoriza türü Fom'un 1 nolu ırkına dayanıklılık seviyesinin artmasında en iyi etkiye sahip olmuştur.

Anahtar Kelimeler: *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*, *Glomus intraradices*, *Gigaspora margarita*, kavun

Effects of Different *Arbuscular Mycorrhizal Fungi* Applications on Resistance Levels of *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis* in Some Melon Genotypes

ABSTRACT: The study was conducted to determine the effects of *Arbuscular Mycorrhizal Fungus* (AMF) applications on resistance levels of some selected from Van Lake Basin local melon genotypes that were predetermined resistant situations against to the Fom 1 race of *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*. In study carried out at Selçuk University, Agricultural Faculty Experimental greenhouses and laboratories, 65 MUR 01, 65 ERD 06, 65 EDR 03, 13 TAT 01, 65MER 06 and 65 EDR 02 melon genotypes were used as plant material; *Glomus intraradices* (*G. intraradices*) and *Gigaspora margarita* (*G. margarita*) were used as mycorrhizal fungi. In experiment, the ratios of 1:2:2 sand, garden soil and farmyard manure were used as growth media. To protect the diseases associated from soils and naturally presence of mycorrhizal problems, growth media was irrigated with distilled water. The each plots had the 15 pots with a capacity of 250 ml and there was only one plant in each pot. The experiment was ended after the 40 days from seed sowing. The five plants were taken from each plot for fusarium test and they were put on 30 days observation in laboratory. In the control plots, from various sensitive genotypes, 65 MUR 01, 65 EDR 03, 13 TAT 01 and 65 MER 06 numbered genotypes never became ill in the *G. intraradices* application. Moreover, 65 MUR 01, 65 ERD 06 and 13 TAT 01 numbered genotypes never became ill in the *G. margarita* applications. It was indicated *G. intraradices* mycorrhiza species had generally the best effect in increasing level of tolerant to Fom 1.

Key Words: *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*, *Glomus intraradices*, *Gigaspora margarita*, melon

¹ Ayşe TORUN (0000-0002-5983-0039), Önder TÜRKMEN (0000-0003-3218-6551), Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Konya, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ayşe TORUN, aozer@selcuk.edu.tr

GİRİŞ

Türkiye, Anadolu'dan Japonya'ya kadar uzanan kavunun ikincil gen merkezleri arasında yer almaktadır (Pitrat ve ark., 1999). Türkiye'de zengin yerel kavun popülasyonları olduğu değişik araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Günay 2005, Türkmen ve ark. 2005).

Kavun monoik veya andromonoik karakterlerde çiçek yapısına sahip olan ve bu çiçek yapısından dolayı yabancı dölleme özelliği gösteren bir sebzedir. Yabancı döllemeden dolayı oluşan bu zengin genetik çeşitliliğin, Van Gölü Havzası kavun ıslahı ve seleksiyonunda verim, kalite ve olumsuz çevre koşullarına toleransı geliştirilebilecek seleksiyon ve ıslah programları için önemli bir gen kaynağı olabileceği belirtilmektedir (Türkmen ve ark. 2005).

Yetiştiricilikte bazı kültürel işlemlerin yanlış veya eksik uygulanması tüm bitkilerde olduğu gibi kavunda da hastalık ve zararlı probleminin artmasına ve büyük sıkıntılarının yaşanmasına yol açmaktadır. Türkiye'deki kavun üretiminde karşılaşılan önemli sorunlardan birisi de *Fusarium solgunluğu*dur. Toprak kökenli bir hastalık etmeni olan ve 0, 1, 2 ve 1-2 olmak üzere 4 farklı ırkı olan *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*, Türkiye'de ve dünyanın birçok kavun üretim bölgesinde yaygın bir şekilde görülmektedir (Baran 2000, Schreuder ve ark., 2000, Kurt ve ark. 2002, Türkmen ve ark. 2005).

Fusarium solgunluğunun gelişiminde, çevre, bitki, patojen ve bitki-patojen etkileşiminin etkili olduğu bilinmektedir (Schreuder et al. 2000, Burger et al. 2003). Bu nedenle, kimyasal mücadelenin etkisiz, pratik ve ekonomik olmadığı bu toprak kökenli hastalık etmenine karşı dayanıklı çeşit kullanımı ön plana çıkmaktadır (Türkmen ve ark. 2005).

Yapılan sayısız araştırmada, AMF ile birlikte oluşan mikorizal infeksiyon bitkinin direncini artırdığı için hastalık ve zararlıların etkisini azaltabileceği gibi şiddetini de düşürebileceği bildirilmiştir. Bitki kök bölgesinde veya dokularında mikorizal fungus ile patojen arasındaki ilişkide, kök salgılarının konsantrasyonu ve içeriğinde meydana gelen değişim patojenin etkisini zayıflattığı gibi aynı zamanda mikorizal kök tarafından üretilen antibiyotik yanında patojenlere karşı koyacak yararlı mikroorganizmanın kök yüzeyinde oluşmasını fiziksel olarak patojenlerin köklere etki etmesini engellemektedir. Doğadaki birçok endemik patojenlerden *Fusarium* ve *Pythium* türlerine karşı mikorizal fungusun belirli biyokontrol ajanlarını devreye sokarak zararlıyı kontrol edebildiği bildirilmiştir (Ortaş ve ark. 2000). Bitki ile ilişkiye giren AMF mantarı, bitkiye penetrasyon yaptıktan sonra

bitkide önemli fizyolojik değişikliklere yol açmakta ve bu durum bitkilerin hastalık etmenlerine karşı davranışlarını da etkilemektedir (Schönbeck 1980).

Bazı durumlarda bir bitkinin bir zararlıya veya hastalığa gösterdiği görünürdeki direnç, beslenmedeki artışın bir sonucu olabilir (Cordier ve ark., 1996, Karagiannidis. 2002). AMF kolonizasyonu, bitkide patojen saldırısından önce meydana gelirse dayanıklılık mekanizması ortaya çıkacaktır (Slezack ve ark., 1999, Matsubara ve ark., 2001, Sylvia ve Chellemi 2001).

Fusarium solgunluğuna karşı çeşitli kimyasal mücadele yöntemlerinin etkinlikleri de denenmiş ancak kimyasal mücadelede uygulanan fungusitlerin etkili, pratik ve ekonomik olmaması nedeniyle hastalıkla mücadelede dayanıklı çeşit kullanımının öneminin daha da arttığı ve bu nedenle etkili ve ekonomik bir mücadele yöntemi olduğu bildirilmiştir (Demir ve ark. 2006).

Araştırmada özellikle kavun yetiştirilen arazilerde en büyük sorunlardan birisi olan ve solgunluk hastalığı olarak bilinen toprak kökenli *F. oxysporum* f.sp. *melonis* mücadelesinde alternatif bir yöntem olabileceği düşünülen AMF uygulamalarının etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, daha önce Türkmen ve ark.'nın (2005) Van Gölü Havzası'ndan selekte ettikleri ve *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'e dayanıklılık düzeylerini belirledikleri bazı kavun genotiplerinin kullanıldığı araştırmada, AMF uygulamalarının *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'e dayanıklılık seviyelerini olumlu yönde etkileyebileceği hipotezi test edilmeye çalışılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Denemede bitkisel materyal olarak Türkmen ve ark. (2005)'nin Van Gölü havzasından selekte 65 MUR 01, 65 ERD 06, 65 EDR 03, 13 TAT 01, 65 MER 06 ve 65 EDR 02 kavun genotipleri kullanılmıştır. AMF uygulamaları *Glomus intraradices*, *Gigaspora margarita* ve kontrol şeklinde belirlenmiş olup bu AMF türleri Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü ve *Fusarium* izolatları Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü'nden temin edilmiştir.

Araştırmada kullanılan fide yetiştirme harcını oluşturan toprak+ dere kumu+ çiftlik gübresi karışımı deneme süresince oluşabilecek hastalıkları önlemek ve yetiştirme ortamında doğal olarak bulunabilecek mikorizalardan kaynaklanacak etkileri ortadan kaldırmak amacıyla 120 °C'de 2 saat otoklav edilerek sterilize edilmiştir. Faktöriyel deneme desenine göre üç tekrarlamalı olarak yürütülen araştırmada, her tekrarda

15 saksı bulundurulmuştur. Denemede 250 ml hacimli plastik kaplara fide harcı yaklaşık 300 g doldurulduktan sonra tohum ekimi esnasında, 10 spor/g inokulum yoğunluğuna sahip ortamdaki her saksıya tohum ekim derinliğine 4 g uygulanmıştır. Kontrol grubuna ise aynı özelliklere sahip mikorizasız ortama tohum ekimi yapılmıştır. Sulama suyundan kaynaklanacak herhangi bir bulaşmayı önlemek için deneme boyunca saf su kullanılmıştır. Denemede besin çözeltisi olarak N (300 ppm), P (200 ppm) ve K (200 ppm) uygulanmıştır.

Köklerde mikorizal enfeksiyon teşhisi için, bitki köklerinin canlılığının korunması amacıyla bir kez çeşme suyunda, iki kez de saf suda yıkanmış olan bitki kökleri etil alkolde korunmaya alınmışlardır. Mikorizal enfeksiyon için boyama işlemi Koske ve Gamma'ya (1989) göre yapılmıştır.

Köklerdeki AMF kolonizasyon yüzdesini saptamak üzere ise Grid-Line Intersect Metodu kullanılmış (Giovenetti and Mosse 1980) ve ilişkin model eşitlik 1 de verilmiştir.

$$\text{İnfeksiyon Oranı (\%)} = \frac{\text{AMF ile kolonize olmuş kök sayısı}}{\text{Toplam kök sayısı}} \times 100 \quad (1)$$

Dayanıklılık tespiti için hastalık inokulasyonu klasik hastalık bulaştırma yöntemiyle yapılmıştır. Kum kültürü adı da verilen bu metotla yapılan inokulasyonda mısır unu +kum kültürü kullanılmıştır (Turhan ve Grosman 1987). Bu yöntemde, otoklavda sterilize edilen 250 ml'lik cam şişeler içine 20 g mısır unu, 20 g agar ve 120 g steril yıkanmış dişli dere kumu konarak şişelerin içine ¼ oranında PDA' da geliştirilmiş 7-10 günlük *F. oxysporum* f.sp. *melonis* 1 nolu ırk kültürleri bırakılmıştır. Şişeler bir ay süre ile 25±2 °C'de inkübe edilerek fungusun gelişimi sağlanmıştır

Gelişimi tamamlanan fungus kültürleri sterilize edilmiş 2:2:1 oranında bahçe toprağı, çiftlik gübresi, dişli dere kumu karışımından oluşan harç toprağına 19/1 oranında karıştırılarak 1000 ml'lik plastik kaplara konmuş ve AMF bulaştırılmış kavun fidelerinin ekimi yapılmıştır. Kontrol kaplarında ise mikorizal fungus inokule edilmemiştir. Plastik kaplar 25°C gündüz ve 16 °C gece sıcaklığında ve günlük ortalama 12 saat ışık alan laboratuvarında 4 hafta boyunca tutularak hastalık gelişimi izlenmiştir.

Hastalık şiddeti değerlendirmesi 0-3 skalası kullanılarak yapılmıştır (Demir ve Tezcan 1995). Bu skalaya göre bitkilerdeki hastalık değerlendirmeleri aşağıda verildiği şekilde değerlendirmeye tabi tutulmuştur;

- 0: Hastalık semptomu yok
- 1: Kök boğazının 1/3'ünde hastalık lezyonu var
- 2: Kök boğazının 2/3'ünde hastalık lezyonu var
- 3: Bitki tamamen ölmüş

0-3 skalasına göre yapılan değerlendirme sonucunda kavun bitkilerinin aldıkları skala değerleri aşağıda eşitlik 2 de verilen formülde yerine konarak her

bir genotip için hastalık şiddeti belirlenmiştir.

$$\text{Hastalık şiddeti (\%)} = \frac{(0 \times n_0) + (1 \times n_1) + (2 \times n_2) + (3 \times n_3)}{n \times 3} \times 100 \quad (2)$$

Eşitlikte;

n_0 : hastalık semptomu görülmeyen bitki sayısı;

n_1 : kök boğazının 1/3'ünde hastalık lezyonu olan bitki sayısı;

n_2 : kök boğazının 2/3'ünde hastalık lezyonu olan bitki sayısı;

n_3 : tamamen ölmüş bitki sayısı;

n : toplam bitki sayısı;

3: kullanılan skaladaki en yüksek hastalık derecesi değeridir.

Genotiplerin hastalığa duyarlılık ve dayanıklılık seviyeleri ise genotiplerin hastalık yoğunluğu değerlerine göre belirlenmiştir. Kavun genotiplerinin dayanıklılık-duyarlılık seviyelerinin belirlenmesinde (1) dayanıklı (%0-10) ve (2) duyarlı veya heterojen (%10'un yukarısı) olmak üzere iki skala değeri kullanılmıştır.

Duyarlı bitkilerin bazen dış semptom oluşturmada gecikme göstermelerinden dolayı, genotiplerin duyarlılık seviyelerinin nihai tespitinde, kavun bitkilerinin kök boğazı gövde kesitlerinde vasküler dokudaki kahverengileşmeye de bakılmıştır (Karries ve ark., 2000, Wang ve ark.,2000).

Deneme tekniğine uygun olarak alınan tüm verilerin Mstad-c paket programında varyans analizleri yapılmıştır. İstatistik anlamda önemli çıkan ortalamalar Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

F. oxysporum f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkına karşı genotiplerin dayanıklılık düzeylerindeki değişimler

0-3 skalasına göre belirlenmiş, sonuçlar oransal olarak gösterilmiş ve varyans analizi yapılmamıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 1’de özetlenmiştir.

Çizelge 1. Bazı yerel kavun genotiplerinin AMF uygulamalarında *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkına dayanıklılık şiddetine (%) etkisi

Mikoriza	65MUR01	65ERD06	65EDR03	13TAT01	65MER06	65EDR02	Ortalama
AMF (-)	67	52	48	48	22	15	42
AMF(Gi)	0	4	0	0	0	4	1
AMF(Gm)	0	0	15	0	4	11	5
Ortalama	22	19	21	16	9	10	

Araştırmada kullanılan kavun genotiplerinde AMF uygulanmayan parsellerde ortalama % 42, *G. intraradices*'de % 1, *G. margarita*'da ise % 5 oranında bitkilerin hastalandıkları tespit edilmiştir. Genel olarak AMF uygulamaları hastalık şiddetini önemli düzeylerde azaltmış olup, *G. intraradices*, *G. margarita*'dan daha etkili bulunmuştur. *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkına ait izolatla yapılan testlemede duyarlılık düzeyleri AMF uygulanmayan parsellerde % 67 ile %15 arasında değişmiştir. *G. intraradices* uygulanmış parsellerde yapılan testlemelerde ise genotiplerin hastalanma oranları % 0 ile % 4 arasında değişmiş, *G. margarita*'da ise bu oran % 0 ile % 15 aralığında saptanmıştır (Çizelge 1).

F. oxysporum f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkına karşı genotiplerin duyarlılıklarında en dikkat çekici sonucu 65 MUR 01 nolu genotip vermiştir (Çizelge 1 ve Şekil 1). Bu genotipte AMF'nin kontrol parsellerinde % 67 oranında hastalanma gözlenirken, *G. intraradices* ve *G. margarita*'da bu oran % 0 olarak tespit edilmiştir. Kontrol parsellerinde *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkına ait izolatla karşı değişik oranlarda duyarlılık gösteren 65 MUR 01, 65 EDR 03, 13 TAT 03 ve 65 MER 06 nolu genotiplerin duyarlılıkları *G. intraradices* uygulaması ile % 0'a inmiştir. *G. margarita* uygulamasında ise % 100 dayanıklı bulunan genotipler 65 MUR 01, 65 ERD 06 ve 13 TAT 01 olmuştur (Çizelge 1).



Şekil 1. 65 MUR 01 genotipine AMF uygulamalarının *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkına etkisi

Araştırmamızda kavun genotiplerinde *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkının hastalığı şiddetinin azalmasında AMF uygulamalarının, önemli oranlarda etkisinin olduğu saptanmıştır. Nitekim kontrol grubu parsellerde ortalama hastalanma oranı % 42 olarak hesaplanırken, *G. intraradices* uygulanan parsellerde bu oran % 1'e, *G. margarita* uygulanan parsellerde ise %5'e düşmüştür. Kontrol grubu parsellerde değişik oranlarda duyarlılık gösteren 65 MUR 01, 65 EDR 03, 13 TAT 01 ve 65 MER 06 genotiplerin hastalık inokülasyonu ile birlikte *G. intraradices* uygulamasında hastalıktan hiç etkilenmedikleri görülmüştür. Aynı zamanda *G. margarita*'da 65 MUR 01, 65 ERD 06 ve 13 TAT 01 nolu genotiplerde yapılan hastalık

testlemesi sonucunda hastalık belirtisi gözlenmemiştir. Akköprü (2004) domateste yürüttüğü benzer çalışmada AMF uygulamalarının toprak kaynaklı patojenlerin kontrolünde etkili olabileceğini bildirmiştir. Ayrıca Yeşilova (2005) kavunda *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'in kontrolünde AMF uygulamalarının kullanılabilirliğini bildirmiştir. Ancak burada kullanılan iki AMF ırkı arasında hastalık şiddeti açısından önemli farklılıklar görülmüştür. Pek çok araştırma AMF uygulamalarında yüksek başarı için konukçu konuk ilişkisinin çok önemli olduğunu vurgulamaktadır (Türkmen ve ark. 2008, Vicari ve ark., 2002, Waceke ve ark., 2002). Bu hipotez bizim araştırmamızda kavun genotipleri ile AMF ırkları interaksyonunda da net olarak görülmektedir.

Çizelge 2. Bazı yerel kavun genotiplerinde AMF uygulamalarının köklerdeki kolonizasyon oranları (%)

Mikoriza	65MUR01	65ERD06	65EDR03	13TAT01	65MER06	65EDR02	Ortalama
AMF (-)	20	20	0	20	0	10	12
AMF(Gi)	90	70	70	80	70	50	72
AMF(Gm)	80	90	30	80	60	40	63
Ortalama	63	60	33	60	43	33	

Mikorizal bağımlılıkta en önemli parametrelerden birisi olarak kabul edilen kök kolonizasyonunun da fide yetiştirme ortamını sterilize etmemize rağmen kontrol grubu parsellerde % 12 oranında kök kolonizasyonu gerçekleşmiştir. *G. intraradices*'de ortalama % 72, *G. margarita* da % 63 kolonizasyon görülmüş olup, genel olarak kavunda yüksek bir kolonizasyon oranına ulaşılmıştır (Çizelge 2). Buna göre kolonizasyon oranlarının genotiplere ve AMF türlerine göre değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Onoğur ve Demir (1998), Ortaş ve ark. (2000), Matsubara ve ark., (1995), Caron ve ark., da (1985) yaptıkları araştırmalarında kolonizasyon yoğunluğunun AMF ırklarına göre değiştiğini bildirmişlerdir.

SONUÇ

Sonuç olarak bu çalışmada kavunda bitki gelişimi üzerine AMF uygulamaların etkisi net olarak ortaya konmuş olup, *G. margarita* *G. intraradices*'ten daha üstün bir performans sergilemiştir. Diğer taraftan kullanılan kavun genotiplerinde genotiplere göre değişmekle birlikte *F. oxysporum* f.sp. *melonis*'in 1 nolu ırkından etkilenmesini azaltmıştır.

Dayanıklılık testleri üzerinde *G. intraradices*'in başarısı öne çıkmış olmasına rağmen, *G. margarita*'nın da hastalık şiddeti üzerine etkisi dikkate alındığında her iki AMF türünün de bu amaçla kullanılabilirliği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akköprü A, 2004. Arbusküler Mikorizal Fungus (AMF) *Glomus intraradices* ve Bazı Kök Bakterilerinin (KB) Domateste *Fusarium* Solgunluğuna (*Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici*) (Sacc) Synd. Et (Hans) ve Bitki Gelişme Parametrelerine Etkisi. Yüzcüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 88s.
- Baran B, 2000. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Kavun Ekim Alanlarında Solgunluk Hastalığı Etmeni "*Fusarium*

oxysporum f.sp. *melonis*'in (Leach and Currence)" Yaygınlığı ve Bu Etmene Karşı Bazı Kavun Çeşitlerinin Tepkileri. Yüksek Lisans Tezi. Yüzcüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 29s.

- Burger Y, Katzir N, Tzuri G, Portnoy V, Saar U, Shriber S, Perl-Treves R, Cohen R, 2003. Variation in the Response of Melon Genotypes to *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis* Race 1. Determined by Inoculation Tests and Molecular Markers. Plant Pathology 52:204-211.

- Caron M, Fortin JA, Richard C, 1985. Influence of Substrate on the Interactions of *Glomus intraradices* and *Fusarium oxysporum* f.sp. *radicis lycopersici* on Tomatoes. Plant and Soil 87: 233 - 236.
- Cordier C, Trouvelot A, Gianinazzi S, Gianinazzi-Pearson V, 1996. Arbuscular Mycorrhiza Technology Applied to Micropropagated *Prunus avium* and to Protection Against *Phytophthora cinnamomi*. Agronomie 16, 679-688.
- Demir S, Tezcan H, 1995. Van İli Kavunlarında Toprak Kaynaklı Fungusların Neden Olduğu Kurumalar Üzerinde Araştırmalar. VII. Türkiye Fitopatoloji Kongresi Adana, 26-29 Eylül, 204-207.
- Demir S, Türkmen Ö, Şensoy S, Akkökprü A, Erdinc C, Yıldız M, Kabay T, 2006. Reactions of Melon Landraces Grown in the Lake Van Basin to the Physiologic Races of *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis*. European Journal of Horticultural Science, 71(2).s.91-95.
- Giovanetti M, Mosse B, 1980. An Evaluation of Techniques for Measuring VAM Infection in Roots. New Phytol. 84: 489-500.
- Günay A, 2005. Özel Sebze Yetiştiriciliği Cilt V. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Ankara
- Karagiannidis N, Bletsos F, Stavropoulos N, 2002. Effect of Verticillium Wilt (*Verticillium dahliae* Kleb.) and Mycorrhiza (*Glomus mosseae*) on Root Colonization, Growth and Nutrient Uptake in Tomato and Eggplant Seedlings. Sci. Hortic 94, 145-156.
- Karries T, Dean R, Thomas C, 2000. Toward the Development of Molecular Markers Linked to Race 2 *Fusarium* Wilt Resistance in Melon (*Cucumis melo* L.). Proc. Cucurbitaceae 2000. (Eds. N. Katzir & H.S. Paris.) Acta Hort. 510:415-419.
- Koske RE, Gamma JE, 1989. A Modified Procedure for Staining Roots to Detect VAM. Mycological Research 92, 486-505.
- Kurt S, Baran B, Sarı N, Yetişir H, 2002. Physiologic Races of *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis* in the Southeastern Anatolia Region of Turkey and Varietal Reactions to Races of the Pathogen. Phytoparasitica 30(4):395-402.
- Matsubara Y, Tamura H, Harada T, 1995. Growth Enhancement and Verticillium Wilt Control by Vesicular - Arbuscular Mycorrhizal Fungus Inoculation in Eggplant. J. Japan Soc. Hort. Sci. 64(3): 555 - 561
- Matsubara Y, Ohba N, Fukui H, 2001. Effect of Arbuscular Mycorrhizal Fungus Infection on the Incidence of *Fusarium* Root Rot in Asparagus Seedlings. J. Jpn. Soc. Hortic. Sci. 70, 202-206.
- Onoğur E, Demir S, 1998. Bazı Kültür Bitkilerinde Vesiküler-Arbusküler Mikorhiza (VAM) Oluşumu ve Bunun Bitki Gelişimi ve Dayanıklılıktaki Rolü Üzerinde Araştırmalar. TÜBİTAK. Tarım ve Ormancılık Grubu. Proje No: TOGTAG-1506.
- Ortaş İ, Kaya Z, Sarı N, Gök M, Çakmak İ, Almaca A, Ergün B, Ortakçı D, Ercan S, Bolat H, 2000. Doğal Bir Gübre Olan Mikoriza Uygulamasının Bitkisel Verim ve Mineral Gübre Tasarrufundaki Rolü ve Mikorizaya Bağımlılık Duyan Kültür Bitkilerinin Seleksiyonu. DPT Proje No: 96K 120-580.
- Pitrat M., Chauvet M, Foury C, 1999. Diversity, History and Production of Cultivated Cucurbits. Proc. 1st Int. Symp. on Cucurbits (Eds.K.Abak&S.Büyükalaca) Acta Hort. 492:21-28.
- Schönbeck F, 1980. Endomycorrhiza in Relation to Plant Diseases Soil-Borne Plant Pathogens, Edited by B. Schippers and W. Gams., Academic Press, New York, 23, P:271-280.
- Schreuder W, Lamprecht SC, Holz G, 2000. Race Determination and Vegetative Compatibility Grouping of *Fusarium oxysporum* f.sp. *melonis* from South Africa. Plant Disease 84(3):231-234.
- Slezacek S, Dumas-Gaudot E, Rosendahl S, Kjoller R, Paynot M, Negrel J, Gianinazzi S, 1999. Endoproteolytic Activities in Pea Roots Inoculated With the Arbuscular Mycorrhizal Fungus *Glomus mosseae* and/or *Aphanomyces euieichs* in Relation to Bioprotection. New Phytol. 142, 517-529.
- Sylvia DM, Chellemi DO, 2001. Interactions Among Root-Inhabiting Fungi and Their Implications for Biological Control of Root Pathogens. Adv. Agron 73: 1-33.
- Turhan G, Grossman F, 1987. Antagonistic Activity of *N. vasinfecta* var. *africans* (Von Arx.) Cannon and Hawkworth Against Soilborne Fungi. J. Phytopath. 123:199-206.
- Türkmen Ö, Şensoy S, Demir S, Erdinç C, 2008. Effect of Two Different AMF Species On Growth and Nutrient Content of Pepper Seedlings Grown Under Moderate Salt Stress. African Journal of Biotechnology 7(4):394-396.
- Türkmen Ö, Şensoy S, Demir S, Yıldız M, 2005. Van Gölü Havzası'nda Yerel Kavun Popülasyonlarının Islahı ve Seçilen Tiplerin Ticari Çeşitlerle Karşılaştırılması. TÜBİTAK-TOGTAK 2681
- Vicari M, Hatcher PE, Ayres PO, 2002. Combined Effect of Foliar and Mycorrhizal Endophytes on an Insect Herbivore. Ecology 83, 2452-2464.
- Waceke JW, Waudu SW, Sikora R, 2002. Effect of Inorganic Phosphatic Fertilizers on the Efficacy of an Arbuscular Mycorrhiza Fungus Against a Root-Knot Nematode on Pyrethrum. Im. J. Pest Manage 48, 307-313.
- Wang YH, Thomas CE, Dean RA, 2000. Genetic Mapping of a *Fusarium* Wilt Resistance Gene (*Fom-2*) in Melon (*Cucumis melo* L.). Mol Breed 6:379-389.
- Yeşilova Ö, 2005. Kavunlarda VAM Uygulamasının Bitki Gelişimi ve *Fusarium* Solgunluğu Üzerindeki Etkilerinin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 50s.

A Research on Fruit Species' Production Grown on Hakkari Province

Mikdat ŞİMŞEK¹

ABSTRACT: Hakkari is one of provinces in Turkey's East Anatolia Region. In this province, a number of fruit species can be grown, and pear, walnut, apple, plum and apricot's production is more prominent. According to 2016 statistics, total fruit production was 19.555 tons in Hakkari. Considering the same year total fruit production of Hakkari districts, Center, Yüksekova and Şemdinli rank first, second and third with 7.883, 6504.2 and 4.953 tons of fruit productions respectively as Çukurca is the last with a production of 1.242 tons. Again, regarding the fruit production by species, 7.093 tons of apple, 6.979 tons of walnut, 1.949 tons of plum and 1.482 tons of pear were produced in Hakkari in the same year. In this study, through presenting the existing status of the fruit production potential of the Hakkari province, we aimed to increase the awareness and set light to decision makers in future plans for making use of the existing fruit potential of our country.

Keywords: Development opportunities, Hakkari, Fruit Production

Hakkari İlinde Yetiştirilen Meyve Türlerinin Üretimi Konusunda Bir Araştırma

ÖZET: Hakkari, Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki illerinden biridir. Bu ilde, bir çok meyve türü yetiştirilebilir ve armut, ceviz, elma, erik ve kayısı'nın üretimi daha fazla göze çarpmaktadır. 2016 istatistiklerine göre Hakkari'de toplam meyve üretimi 19.555 ton olarak gerçekleşmiştir. Aynı yılda Hakkari ilçelerinin toplam meyve üretimleri göz önüne alındığında, Merkez, Yüksekova ve Şemdinli sırasıyla 7.883, 6504.2 ve 4.953 ton meyve üretimi ile birinci, ikinci ve üçüncü sırada yer alırken Çukurca 1.242 ton ile son sırada yer almaktadır. Yine aynı yıl Hakkari'de meyve türleri gözönünde bulundurulduğunda 7.093 ton elma, 6.979 ton ceviz, 1.949 ton erik ve 1.482 ton armut üretilmiştir. Bu çalışmada, Hakkari ilinin meyve üretim potansiyelinin mevcut durumunu ortaya koyarak, ülkemizin mevcut meyve potansiyelinden faydalanmak için gelecek planlarda karar vericilerin bilinç düzeyini arttırmayı ve ışık tutmayı amaçladık.

Anahtar Kelimeler: Geliştirme olanakları, Hakkari, meyve üretimi

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

INTRODUCTION

In the world, fruits and as well some other plants' production are of great importance because of human nutrition, raw material supply for industry and foreign trade (Şimşek and Gülsoy, 2017; Şimşek and Kızmaz, 2017). Anatolia has a quite large potential regarding fruit species and production in the world (Dizdaroğlu, 1985; Simsek and Kara, 2016) and has favorable ecological (climate and soil) conditions for growing many fruit species and cultivars (Simsek and Kara, 2016). It is a gene center for many fruit species such as pistachios, figs, hazelnuts, almonds, apricots, walnuts, pomegranates and apples.

It has been known that many fruit species were grown in Turkey from a few thousand years ago according to archaeological research (Gerçekcioglu et al., 2014; Şimşek, 2017) In this context, Hakkari province has 17 fruit species grown generally in Turkey.

Hakkari, one of Turkey's Serhat provinces, is located at the southeast end of the Eastern Turkey. This province lies between 44-50 eastern longitude and between 36-57 and 37-48 north latitudes (ÇŞB, 2013) In addition, the province is neighbor with the Iranian state in the east and the Iraqi state in the south.

Very harsh land climate prevails in Hakkari region. Winter is very hars and cold. Winter comes early and takes a long time. It is snowing constantly from November to March. There are many places under snow for 7 months. There are regions with a snow thickness of 217 cm. It rains in the spring and autumn.

The summers are hot and dry. There is a large temperature difference between summer and winter, reaching up to 63° C. Hakkari is under the influence of black weather in the "Tropical" regions in summer as the mass of black air formed in Siberia in winter as in Eastern Anatolia (HİBO, 2017).

Hakkari is one of provinces in Turkey's East Anatolia Region. According to 2016 year statistics, Hakkari has a share of 0.13% in Turkey's total

fruit production which indicates that it is not a considerable fruit producer (TSI, 2016). In this province, a number of fruit species can be grown and pear, walnut, apple, plum and apricot is more prominent.

Considering the fruit production of Hakkari districts, Center, Yüksekova and Şemdinli rank first, second and third with respect to fruit productions respectively as Çukurca is the last (TSI, 2016).

In this study, through presenting the existing status of the fruit production potential of the Hakkari province, it was aimed to increase the awareness and set light to decision makers in future plans for making use of the existing fruit potential of our country.

Hakkari Province's Fruit Production Potential

Hakkari province of Turkey map and the district's map of Hakkari were given Figure 1 (HM, 2017a) and Figure 2 (HM, 2017a) respectively. Our country has 237.625.723 hectares of area of agricultural land and 33.292.166 decares of the area for fruits and the beverage-spice (TSI, 2016). According to the year of 2016, Hakkari province has 19.555 tons of fruit potential production, 613.659 of number of fruitful trees, 112.330 of number of unfruitful trees and 725.989 of total number of trees (TSI, 2016). (Table 1).

Considering the total fruit production of Hakkari districts, Center, Yüksekova and Şemdinli rank first, second and third with 7.883, 6.504,2 and 4.953 tons of fruit productions respectively as Çukurca is the last with a production of 1.242 tons. Again, regarding the fruit production by species, 7.093 tons of apple, 6.979 tons of walnut, 1.949 tons of plum and 1.482 tons of pear were produced in Hakkari in the same year (TSI, 2016).

In addition, quince, raspberry, mulberry, almond, pistachio, fig, apricot, wild apricot, cherry, pomegranate, nectarine, peach and cherry are grown in Hakkari province (TSI, 2016) (Table 1). According to these statistics the province is suitable for the cultivation of many fruit species and varieties.

Table 1. Hakkari province's fruit production (TSI, 2016).

Fruits's Name	Area covered by bulk fruit (hectar)	Production (t)	Average yield per tree (kg)	Number of fruitful trees	Number of unfruitful trees	Total number of trees
Pear	1.023	1.482	31	48.000	32.500	80.500
Quince	127	269	20	13.210	5.570	18.780
Raspberry	0.2	0.002	1	2	0	2
Berry	0	74	27	2.700	1.500	4.200
Almond	35	10	6	1.675	1.435	3.110
Walnut	9.741	6.979	36	193.400	16.000	209.400
Pistachio	80	28	7	4.250	600	4.850
Apple	9.858	7.093	35	202.027	19.535	221.562
Figs	21	70	20	3.455	930	4.385
Plum	1.266	1.949	22	86.750	6.000	92.750
Apricot	1.885	731	33	22.350	11.710	34.060
Cherry	530	254	21	12.050	8.430	20.480
Pomegranate	11	53	20	2.675	485	3.160
Nectarine	175	291	35	8.350	1.200	9.550
Peach	82	39	17	2.240	3.210	5.450
Wild apricot	130	75	30	2.500	205	2.705
Cherry	147	156	19	8.025	3.020	11.045
HAKKARİ	25.113	19.553.2		613.659	112.330	725.989

**Figure 1.** Hakkari province in Turkey map (HM, 2017a)

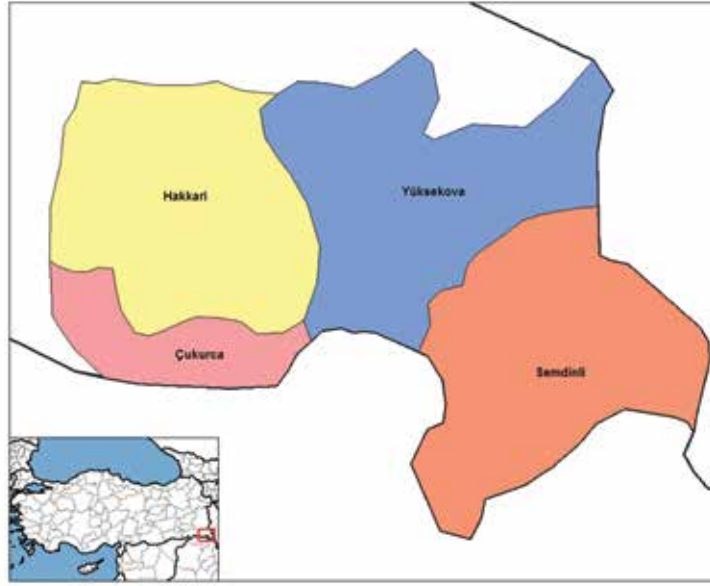


Figure 2. The Districts' Map of Hakkari province (HM, 2017b)

1. Central district's fruit production potential

Central district has the most fruit production with 7.883 tons of fruit potential production, 207.140 of number of fruitful trees, 87.675 of number of unfruitful trees and 294.815 of total number of trees. Almond, walnut, apple, mulberry, pear, quince, apricot, wild apricot, cherry, plum, peach, nectarine and sour cherry are grown in Central district (TSI, 2016). The highest and lowest fruit production were obtained from apple with 2.997 tons and from almond with 5 tons, respectively (TSI, 2016). According to these information Central district of Hakkari is suitable for the cultivation of many fruit species and varieties.

2. Çukurca district's fruit production potential

According to the year of (TSI, 2016), the district where the least fruit production is done in the districts of Hakkari is Çukurca with 1.242 tons. Besni district has 65.800 of number of fruitful trees, 13.540 of number of unfruitful trees and 79.340 of total number of trees.

Pear, quince, mulberry, walnut, pistachio, apple, fig, plum, apricot, cherry, pomegranate and nectarine are grown in Çukurca district. The highest and lowest fruit productions were obtained from plum with 692 tons and cherry with 3 tons, respectively. In this context, this district is suitable for the cultivation of some fruit species and varieties.

3. Şemdinli district's fruit production potential

According to the year of (TSI, 2016), the district where the least fruit species is grown in the districts of Hakkari is Şemdinli with 10. Şemdinli district has 4.953 tons of fruit potential production, 136.995 of number of fruitful trees, 27.195 of number of unfruitful trees and 164.190 of total number of trees. Pear, quince, almond, walnut, apple, fig, plum, apricot, cherry and pomegranate are grown in Şemdinli district. The highest and lowest fruit production were obtained from apple with 2419 tons and almond with 3 tons, respectively (TSI, 2016). In this context, this district is suitable for the cultivation of some fruit species and varieties.

4. Yüksekova district's fruit production potential

Yüksekova district has 6504.2 tons of fruit potential production, 232.734 of number of fruitful trees, 18.790 of number of unfruitful trees and 251.524 of total number of trees. Pear, quince, raspberry, almond, walnut, pistachio, apple, fig, plum, apricot, cherry, nectarine and peach are grown in Yüksekova district. The highest and lowest fruit productions were obtained from apple with 2.609 tons and raspberry with 0.002 ton (TSI, 2016). According to the statistics, this district is suitable for the cultivation of many fruit species and varieties.

CONCLUSION

Apple, walnut, plum, pear, quince, raspberry, mulberry, almond, pistachio, fig, apricot, wild apricot, cherry, pomegranate, nectarine, peach and cherry are grown in Hakkari province. In this context, this province is suitable for the cultivation of many fruit species and varieties. Fruit producers in Hakkari need to make regular cultural processes to reduce profit inefficiency and need to increase fruit yield and quality in order to reduce production costs, more contribution of the technical and scientific research. It is necessary to accelerate the

development of new fruit species and varieties suitable for Hakkari climate and soil conditions and planting systems. In order to achieve good quality production, fruit producers of Hakkari need to cultivation fruit orchards with certified seedlings. Fruit producers have to make agricultural insurance for the loss of natural disasters. Fruit producers should act in cooperation with other institutions and organizations, in facilitating this; provincial governor may provide coordination of relevant institutions such as faculties of agriculture, vocational schools and the institutes of universities.

REFERENCES

- ÇŞB, 2013. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (ÇŞB). Hakkari Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü Hakkari İl Çevre Durum Raporu. 113 p. Hakkari.
- Dizdaroğlu T, 1985. Economic evaluation of peach, apricot and plum cultivation in İzmir's Menemen Village. (PhD Thesis). Ege University Science Institute, İzmir.
- Gerçekcioglu R, Bilgener S, Soylu A, 2014. General Orchard- ing (Principles of Fruit Growing). NOBEL Academic Pub- lishing, Improved 4th Edition, Istanbul, 498 p. (n Turkish).
- HİBÖ, 2017. Hakkari İklim ve Bitki Örtüsü (HİBÖ). [http:// www.cografya.gen.tr/tr/hakkari/iklim.html](http://www.cografya.gen.tr/tr/hakkari/iklim.html) (Accessed: 01.11.2017).
- HM, 2017a. Hakkari Map (HM). [https://www.google.com.tr/ search?q=Hakkari+Map&safe= active&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwic4qru2rnXAhWJY1AKHf-17BEoQsAQILQ&biw=1366&bih=637#imgre=AJl5aTs5oz- zg9M](https://www.google.com.tr/search?q=Hakkari+Map&safe=active&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwic4qru2rnXAhWJY1AKHf-17BEoQsAQILQ&biw=1366&bih=637#imgre=AJl5aTs5oz- zg9M): (Accessed: 01.11.2017).
- HM, 2017b. Hakkari Map (HM). [https://www.google.com.tr/ search?q=Hakkari+ Map&safe =active&tbn =isch& tbo=u&s ource=univ &sa=X&ved=0 ahUKEwic4qru 2rnXAhWJ- Y1AK Hf17BEoQsAQILQ&biw=1366&bih=637#imgre=l- G1h8_yqoYqpV](https://www.google.com.tr/search?q=Hakkari+Map&safe=active&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwic4qru2rnXAhWJY1AKHf-17BEoQsAQILQ&biw=1366&bih=637#imgre=l- G1h8_yqoYqpV): (Accessed: 01.11.2017).
- Şimşek M, 2017. A general overview of pomegranate (*Punica granatum L.*) production potential, effects to health, problems and solution proposals of Turkey. Middle East Journal of Science (MEJS), 3 (1): 51-58.
- Şimşek M, Gülsoy E, 2017. A Research on Pomegranate (*Punica granatum L.*) Production Potential of Southeastern Anatolia Region. Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech. 7(2): 131-141. (in Turkish).
- Simsek M, Kara, A., 2016. Diyarbakir fruit growing potential an overview. International Diyarbakir Semposium 2-5 October 2016, Diyarbakir-Turkey (in press).
- Şimşek M, Kızmaz V, 2017. Determination of chemical and Mineral compositions of promising almond (*Prunus amygdalus L.*) genotypes from Beyazsu (Mardin) re- gion. International Journal of Agriculture and Wildlife Science, 3 (1). 6-11.
- TSI, 2016. Turkish Statistical Institute (TUIK). www.tuik.gov.tr (Accessed: 01/09/2017) (in Turkish).

Malatya’da Meyve Fidanı Yetiştiriciliğinin Durumu, Sorunları ve Çözüm Önerileri

Hüseyin KARLIDAĞ¹, Salih ATAY², Fırat Ege KARAAT¹, Tuncay KAN¹, Hakan YILDIRIM¹

ÖZET: Malatya’da 2015 yılında yürütülen bu çalışmada, ilde fidan üretimi yapmakta olan 16 farklı üretici ile yüz yüze görüşülerek ve bu üreticilere ait fidan üretim alanları incelenerek elde edilen veriler çerçevesinde, Malatya ili fidancılık durumunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen verilere göre, ildeki fidan üretim işletmelerinin küçük ölçekli ve yaklaşık %90’ının 50 da ve daha küçük üretim alanına sahip oldukları belirlenmiştir. Üretim durumları incelendiğinde; üretimin 1/3’ünü kayısı fidanı oluştururken, bunu elma, kiraz, armut ve badem fidanı izlemektedir. Üretilen fidanların %66.81’i Malatya’da, geri kalanı çevre illerde pazarlanmaktadır. Sertifikalı meyve fidanı fiyatı ortalama olarak 4.87 TL olarak bulunurken, en yüksek fiyat 6.5 TL ile kiraz fidanında tespit edilmiştir. Fidan üreticileri, üretimle ilgili süreçte önemli bir sorun olmadığını belirtirken, üretici birliklerinin olmayışı, sertifikasız ve kontrolsüz fidancıların varlığı ve maliyet ile fiyat arasında bir denge oluşturulamaması problem olarak vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Anaç, aşı, fidan yetiştiriciliği, işletme büyüklüğü

Situation, Problems and Suggestions for Fruit Sapling Growing in Malatya

ABSTRACT: In the present study which was conducted in Malatya in 2015, the situation of seedling production was aimed to be determined by interviewing with the growers and visiting the nurseries. As a result of the study, nurseries were found to be small scaled and approximately 90% of them have 50 da or smaller production areas. When the production of the nurseries were analyzed, apricot seedlings was found to constituted 1/3 of the total seedling production and it was followed by apple, cherry, pear and almond seedling production. 66.81% of the seedlings are sold in Malatya and the rest are marketed to nearby cities. The average price for certified fruit seedling was found as 4.87 TL and the highest price was determined in cherry seedlings with the price of 6.5 TL. While seedling growers haven’t observed any important issues in seedling production, the lack of grower associations, the facts of pirate seedling growers and balance between costs and prices could not have been constituted are emphasized as the main problems.

Keywords: Rootstock, grafting, sapling growing, farm size

¹ Hüseyin KARLIDAĞ (0000-0002-9317-8021), Fırat Ege KARAAT (0000-0002-4676-0721), Tuncay KAN (0000-0002-3584-5279), Hakan YILDIRIM (0000-0002-8130-5417), İnönü Üniversitesi, Ziraat fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Malatya, Türkiye

² Salih ATAY (0000-0002-9361-9755), T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Meyve Araştırma Enstitüsü, Malatya, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hüseyin KARLIDAĞ, huseyin.karlidag@inonu.edu.tr

GİRİŞ

Türkiye 16.9 milyon tonluk yaş meyve üretimiyle dünyada %2.3'lük paya sahip olup, 10. sırada yer almaktadır (Anonim, 2014). Meyvecilik, Türkiye'de ve Malatya'da yaygın olarak yapılan önemli bir tarımsal faaliyet alanı olup, başlangıç materyali olan fidan üretimiyle başlamaktadır. Fidancılık ülkemizde hızla büyüyen bir işletme kolu olup, her yıl milyonlarca meyve fidanı üretilmektedir. Fidan üretimi yoğun işgücü ve zaman gerektirmekte ve her bir aşaması kritik bir önem teşkil etmektedir. Örneğin anaç üretimi için kullanılacak tohumlardaki çimlenme oranından başlayarak, vejetatif gelişme, aşı tutma oranı ve fidan gelişme ve dallanma özellikleri gibi parametreler fidancılığın başarısını belirlemektedir.

Türkiye'de başlangıçta, meyve ve asma fidanı üretiminin önemli bir bölümü kamu işletmelerinde üretilirken, günümüzde fidan üretiminin çok büyük bir kısmı özel sektör fidancılık işletmeleri tarafından yapılmakta ve bunun sonucunda da farklı yörelerde özel sektör fidancılık işletmeleri yaygınlaşmaktadır (Gençtan ve ark., 2003). 2002 yılında fidan üretiminin %16'sını karşılayan kamu işletmelerinin, 2010 yılındaki payı %2.5'e kadar düşmüştür (Büyükarıkan ve Büyükarıkan, 2014). Kamu sektörünün fidan üretimindeki payının azalması ve Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından sertifikalı fidan kullanımının desteklenmesiyle, fidan üretiminde önemli artışlar sağlanmıştır. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı verilerine göre; 2002 yılında 2 420 730 adet olan meyve fidanı üretimi 2014 yılında 58 384 744 adete yükselmiştir. Bu yıllar arasında en yüksek üretim miktarı 2007 yılında 64 230 921 adet olarak gerçekleşmiştir. Bu üretim değerlerine kayıt altına alınamayan fidanların dahil olmaması gerçeği de gözardı edilmemelidir. Üretimdeki bu artışlara karşın, Türkiye'de meyve ve asma fidancılığında devam eden plansız ve dağınık yapılaşma, özellikle üretimde kalite yönüyle istikrarsız ve yetersiz bir tabloyu yansıtmaktadır (Söylemezoğlu ve ark., 2010).

Türkiye fidan üretiminde %39 pay ve yıllık 25 milyon adet üretim ile Akdeniz Bölgesi ilk sırayı alırken, ikinci sırayı %19'luk paylarla Ege ve Marmara Bölgeleri izlemektedir. Doğu Anadolu Bölgesinin üretimdeki oranı ise sadece %2'dir. İllere göre fidan üretimi incelendiğinde ise; Isparta

ili %21.2 ile ilk sırada yer almakta, bunu sırasıyla; %11.1 ile Bursa, %9.1 ile Manisa, %6.1 ile Hatay, %5.3 ile Aksaray, %4.6 ile Balıkesir takip etmektedir (Anonim, 2012).

Yukarıdaki veriler, Malatya'nın meyve fidanı üretimi alanında istenilen seviyede olmadığına bir göstergesidir. Ancak bulunduğu konum ve sahip olduğu ekolojik yapı Malatya için büyük bir potansiyel oluşmasına vesile olmaktadır. Söz konusu bu çalışma ile Malatya'da bulunan fidan işletmelerinin yapıları, mevcut durumları, üretimleri, pazar durumları, işletmelerin sorunları ve bunlara yönelik çözüm önerileri ortaya konulmaya çalışılmıştır. Fidan işletme sahipleri ile yüz yüze görüşülerek ve fidanlıkların alanları incelenerek elde edilen verilerle ilin fidan üretim durumu, sorunları ve çözüm yollarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma, 2015 yılı Malatya İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü kayıtlarına göre fidan üretimi yapan 16 işletmede yürütülmüştür. İşletme sahipleri ile Mayıs ve Haziran 2015'te yüz yüze görüşülerek ve fidan üretim alanları gezilerek veriler elde edilmiştir.

İldeki 16 adet fidan üreticisiyle yüzyüze görüşülerek alınan bilgilere göre değerlendirme yapılmıştır. Fidan üreticilerine fidan işletme büyüklükleri, fidan üretimi, pazarlama ve karşılaşılan sorular ana başlığı altında toplam 20 soru sorulmuştur. Toplanan veriler analiz edilerek yorumlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Fidanlıkların İşletme Büyüklükleri

Çalışmanın gerçekleştirildiği 16 işletmede, ortalama işletme büyüklüğü 42.73 da, ortalama parsel büyüklüğü ise 20.73 da olarak belirlenmiştir. İşletmelerin %37.50'si yani 1/3'ünden fazlası 30.1 - 40.0 da arasındaki büyüklüğe sahip işletmelerdir. Diğer taraftan, işletmelerin sadece ikisi 20 da üretim alanına sahip iken, 50 dekadardan daha fazla üretim alanına sahip işletme sayısı da 1 olup, bu işletmenin büyüklüğü 100 da'dır. Isparta ili meyve fidancılığı üzerine yapılan çalışmada, özel sektör fidanlıklarının fidan üretim alanlarının 0,5-190 da arasında değiştiği bildirilmiştir (Yıldırım, 2005).

Çizelge 1. Fidan üretim işletmelerinin büyüklüklerine göre dağılımı

İşletme Büyüklüğü (da)	İşletme Sayısı (adet)	Oranı (%)
0 – 20	2	12.50
20 – 30	3	18.75
30 – 40	6	37.50
40 – 50	4	25.00
50 ve üzeri	1	6.25
Toplam	16	100.00

Fidan Üretimi

Çalışmanın yürütüldüğü 16 fidan işletmesinden 4 tanesi (%25) üretiminin tamamını sertifikalı olarak gerçekleştirirken, 12 tanesi (%75) hem sertifikalı hem de sertifikasız üretim yapmaktadır. Sertifikasız fidan üretimlerinin sadece ceviz çöğürüyle sınırlı kaldığı görülmüştür. Çalışmada Malatya ili toplam meyve fidanı üretimi 567 190 adet olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). İşletmelerde en fazla fidan üretiminin yapıldığı tür kayısı (280 000 adet) olurken bunu elma, kiraz ve badem türlerine ait üretimler takip etmiştir. İncelenen işletmelerin tamamı kayısı fidanı üretimi yapmakta

iken, dut fidanı üretimini sadece bir işletmenin yaptığı belirlenmiştir.

Sert çekirdekli ve yumuşak çekirdekli meyve türlerinin hemen hemen tamamında fidan üretimi yapılırken; sert kabuklu meyvelerden badem ve ceviz; üzümü meyvelerden ise dut fidanı üretiminin yapıldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla Malatya ili ve çevre illerin ılıman iklim meyve türlerinin yetiştiriciliğine uygun olması, fidan üreticilerinin ürettikleri fidanın büyük bir bölümünü Malatya ili ve komşu illere pazarlamaları nedeniyle fidan üretimi ılıman iklim meyve türleri fidanıyla sınırlı kalmıştır.

Çizelge 2. İşletmelerin meyve türlerine göre fidan üretim miktarları ve üretim yapan işletme sayıları

Fidan Türü	Fidan Üretimi (adet/işletme)	İşletme	
		Sayı (adet)	Oran (%)
Kayısı	17 500	16	100
Elma	4 800	14	87.50
Kiraz	5 010	13	81.25
Erik	1 800	12	75.00
Şeftali	2 300	12	75.00
Vişne	760	11	68.75
Ceviz	2 050	11	68.75
Badem	3 250	11	68.75
Armut	3 100	10	62.50
Ayva	750	10	62.50
Dut	500	1	6.25
Toplam	567 190	16	100

Çalışmanın yürütüldüğü 16 işletmenin tamamı kayısı, 14 işletme elma, 13 işletme kiraz, 12 işletme erik ve şeftali, 11 işletme vişne-ceviz-badem, 10

işletme armut ve ayva, 1 işletme ise dut fidanı üretimi yapmaktadır (Çizelge 2).

Fidan üretiminde kullanılan anaçlar

İncelenen işletmelerin üretimde kullandıkları

anaçlar ve bunların kullanım oranları Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3. İşletmelerin meyve türlerine göre kullandıkları anaçlar ve oranları

Meyve Türü	Kullanılan Anaç	Kullanım Oranı (%)	Meyve Türü	Kullanılan Anaç	Kullanım Oranı (%)
Kayısı	Kayısı çöğürü	100	Ceviz	Ceviz çöğürü	100
Şeftali	Şeftali çöğürü	100	Erik	Myrobalan29c Erik çöğürü	27.27 72.73
Elma	M9	9.13	Vişne	Mahlep çöğürü	48.23
	MM106	71.22		Vişne çöğürü	18.34
	MM111	8.35		Kuş kirazı çöğürü	22.27
	Elma çöğürü	11.30		MaxMa	11.16
Badem	GF-677	12.26	Kiraz	Mahlep çöğürü	44.54
	Badem çöğürü	87.74		Kuş kirazı çöğürü	37.16
Armut	Armut çöğürü	100	Ayva	MaxMa	18.30
Dut	Dut çöğürü	100		---	---

Çizelge 3’de de görüleceği gibi kayısı ve ceviz türleri için anaç olarak işletmelerin tamamı kayısı çöğürü kullanmaktadır. Bu anlamda Malatya’nın ve bölgenin en önemli meyve türü olan kayısı için çöğür anacı haricinde bir anaç arayışının olmadığı anlaşılmaktadır. Elma’da MM106 anacı ön plana çıkarken, kullanım oranı %71.22 bulunmuştur.

Bodur elma yetiştiriciliğinde giderler oldukça yüksek bir paya sahiptir. Elma üretiminde hastalık ve zararlıların çokluğu, seyreltme gereksinimi, su ve gübre ihtiyacının yanısıra bodur yetiştiricilikte destek ve terbiye sistemlerinin oluşturulmasındaki ihtiyaçlar nedeniyle giderler diğer geleneksel yetiştiriciliğe göre daha fazla olmaktadır (Küçük ve Özken, 2012). Bu durum üreticilerin tam bodur anaçtan ziyade yarı bodur anaçları tercih etmelerine sebep olmuş olabilir.

Klon anacı kullanımı elmada %89.70 iken, bu oran diğer türlerde oldukça düşük bulunmuştur. Armut, ayva, kiraz ve erik türlerinde günümüzde klon anacı kullanımı yaygınlık kazanmasına rağmen bölgede halen bu türlerde çöğür anacının tercih

edilme oranının oldukça yüksek olması dikkat çekmektedir. Badem, erik ve şeftalide çöğür anacı kullanımı yaygın olmakla birlikte, bu türlerde klon anacı kullanımı erikte (%27.23) diğer iki türe göre daha yüksektir.

Çöğür anacı kullanımının klon anacından daha yüksek olmasının nedeni, fidan işletmelerinin küçük, anaç parsellerinin olmayışı, çiftçilerin anaç konusunda yeterince bilgi sahibi olamamaları, fidan üreticilerinin klonal anaç üretim yöntemlerini yeterince bilmemeleri ve bunun sonucunda da klonal anaçlarını dışarıdan temin etmeleri sonucu maliyetin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aşılama

Çalışmanın bu kısmında aşı yöntemi, aşıya gelme ve aşı tutma oranı olmak üzere 3 kriter üzerinde durulmuştur. İşletmelerin tamamı durgun T göz aşısını kullanmakta olup diğer aşı yöntemleri kullanılmamaktadır. Aşıya gelme ve aşı tutma oranlarına ilişkin elde edilen değerler Çizelge 3’te verilmiştir.

Çizelge 3. İşletmelerde kullanılan anaçların aşıya gelme ve aşı tutma oranları

Meyve Türü	Aşıya Gelme Oranı (%)	Aşı Tutma Oranı (%)
Kayısı	82.28	87.10
Elma	88.67	91.44
Kiraz	86.38	89.88
Erik	85.88	87.88
Şeftali	80.50	83.13
Vişne	89.00	87.75
Badem	85.00	86.88
Ceviz	---*	---*
Armut	86.28	90.21
Ayva	86.36	89.34
Dut	86.11	86.54
Bağ Fidanı	---*	---*

* Bağ fidanı yerel fidan üreticiler tarafından başka şehirlerden aşılınmış olarak alınıp satılmaktadır.

İşletmelerde fidan üretiminde kullanılan anaçların yaz sonunda aşıya gelme oranları bütün meyve türlerinde %80’in üzerinde gerçekleşirken, en yüksek aşıya gelme oranı %89 ile vişnede gerçekleşmiş olup bunu %88.67 ile elma ve %86.38 ile kiraz anaçları izlemiştir.

İşletmelerin elde ettikleri aşı tutma oranlarına bakıldığında (çizelge 3) bu oranın bütün türlerde %83’ün üzerinde olduğu görülmektedir. En yüksek aşı tutma oranı %91.44 ile elmada, en düşük aşı tutma oranı ise %83.13 ile şeftalide belirlenmiştir.

Diğer taraftan, işletmelerde üretilen ceviz fidanları tohumdan yetiştirilmekte ve aşılardan satışı sunulmaktadır. Aşılı ceviz fidanlarının ise başka illerden getirilerek satışının yapıldığı bildirilmiştir.

Fidanlıklarda uygulanan kültürel işlemler

Fidan üretiminin yapıldığı işletmelerde sulama durumu incelendiğinde İşletmelerden 14 tanesinin (%87.50) damla sulama sistemini, 2 tanesinin (%12.50) ise yağmurlama sistemini kullandıkları belirlenmiştir. Bunun yanında işletmelerin

tamamında açık köklü fidan üretimi yapıldığı tespit edilmiştir.

Toprak işleme ve yabancı ot mücadelesinde işletmelerin tamamı üretim sırasında hem çapa motoru ile hem de elle çapalama yapmaktadır. Her fidan üretim döneminde ortalama 2 defa çapa motoru kullanılarak, 2 defa da elle çapalama yapıldığı bildirilmiştir.

Fidan üretimi yapan işletmelerin tamamı münavebe uygulamaktadır. İşletmelerin %81.82’si münavebeyi kiraladıkları araziler üretim yapmaya devam ederek gerçekleştirmektedir. Diğer taraftan münavebede yeşil gübreleme uygulaması hiç bir işletme tarafından uygulanmamaktadır.

Fidan işletmelerinin üretim alanlarında hastalık ve zararlılarla ilgili genel anlamda büyük bir problem görülmemekle birlikte Meyve ağacı dip kurtları (*Capnodis* spp.) ve Şeftali filiz güvesi (*Anarsia lineatella*) zararlılarının %36.36 oranı ile en büyük sorun olduğu tespit edilmiştir. İşletmelerin %90.91’inin fidan üretiminin herhangi bir aşamasında hastalıktan etkilenmediği, %36.36’sının da zararlılardan etkilenmediği belirlenmiştir.

Çizelge 4. İşletmelerin fidan üretimi sırasında etkilendiği hastalık ve zararlı durumu

		İşletme Sayısı (adet)	Oran (%)
Hastalık	Kök çürüklüğü	1	9.09
	Hastalık sorunu yok	10	90.91
Zararlı	Meyve ağacı dip kurtları	4	36.36
	Şeftali filiz güvesi	4	36.36
	Kırmızı örümcek	2	18.18
	Elma pamuklu biti	2	18.18
	Zararlı sorunu yok	4	36.36

Üretilen Fidanların Muhafazası, Satış ve Pazarlama Durumu

Üretim alanlarından sökülen fidanların genel olarak yörede toprak ve kumda hendeklendikleri tespit edilmiştir. İşletmelerin %75'inin sökümünden sonra fidanları toprakta hendekledikleri ve bu şekilde ortalama 23.83 gün muhafaza ettikleri belirlenmiştir. Dört işletme yani işletmelerin %25'inin ise sökülen fidanları kumda hendekledikleri ve hendeklenmiş fidanları ortalama 13.75 gün muhafaza ettikleri bildirilmiştir.

İşletmelerde fidan üretimi hem sertifikalı hem de sertifikasız olarak yapılmaktadır. Yörede fidan üretimi yapan 16 işletmeden 12 işletme hem sertifikalı hem de sertifikasız (ceviz çöğürü) üretim gerçekleştirmektedir. Sertifikasız ortalama ceviz fidan fiyatı 7.58 TL olarak belirlenmiştir. Sert ve yumuşak çekirdekli meyve türlerine ait en yüksek ve en düşük sertifikalı fidan satış fiyatları sırasıyla 6.50 TL (kiraz), 4.0 TL (kayısı) ve 4.75 TL (armut ve ayva), 4.33 TL (elma) olarak bildirilmiştir (Çizelge 5).

Çizelge 5. İşletmelerde meyve çeşitlerine göre ortalama fidan fiyatları ve standart sapma değerleri

Fidan Türü	Fiyat (TL)	Standart Sapma (TL)
Kayısı	4.00	0.91
Elma	4.33	1.61
Kiraz	6.50	3.53
Erik	4.82	1.65
Şeftali	4.94	1.74
Vişne	4.82	2.02
Ceviz	7.58	3.93
Badem	4.94	2.02
Armut	4.75	1.93
Ayva	4.75	1.55
Dut	4.75	0*
Bağ	2.83	1.06

* Sadece bir işletme tarafından satıldığı için standart sapma olmamıştır.

Üretilen fidanların büyük bir bölümü il sınırları içerisinde pazarlanmaktadır. Bu bağlamda üretim yapan firmaların fidan satışlarının yaklaşık %67'lik kısmını Malatya'da gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Bunun yanında toplamda %17'lik satışın Elazığ, Kahramanmaraş ve Sivas illerine yapıldığı tespit edilmiştir. Geriye kalan yaklaşık %17'lik fidan satışının ise Erzincan, Erzurum,

Tunceli, Bingöl, Muş, Siirt ve Van illerine yapıldığı bildirilmiştir.

Sorunlar ve Çözüm Önerileri

Çalışmanın yürütüldüğü fidan işletmelerinin sorunları 10 başlıkta toplanabilmektedir. Buna göre işletmelerin sorunları ve bunları sorun olarak gören işletmelerin oranları Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. İşletmelerin sorunlarına ilişkin değerlendirme

Sorunlar	İşletme	
	Sayısı (adet)	Oran (%)
- Yerel bazda fidan üretici birliğinin olmayışı	16	100.00
- Kayıt dışı (korsan) fidancılardan varlığı	16	100.00
- Maliyet – satış fiyatı dengesinin rekabetten dolayı oluşturulamaması	16	100.00
- Dışarıdan fidan girişinde kontrol mekanizmasının yetersizliği	14	87.50
- Fidan üretimine yönelik devlet desteğinin olmayışı	14	87.50
- Fiyat istikrarının olmayışı	12	75.00
- Fidan satış yerlerinin düzensizliği ve altyapının olmaması	10	62.50
- Fidan üreticisi-denetleyen kurum ve kontrolör zincirinde yaşanan sorunlar	3	18.75
- Anaç parselinin olmayışı	3	18.75
- Bilimsel değil ticari yaklaşım (fidan üreticileri için)	1	6.25

Yerel bazda fidan üretici birliklerinin olmayışı, kayıt dışı fidancılardan pazarda etkin olması ve buna bağlı olarak maliyet ile pazar fiyatı dengesinin oluşturulamaması ankete katılan bütün işletmeler tarafından en önemli sorunlar olarak vurgulanmıştır. Fidan üretici birliklerinin oluşturulamamasından dolayı üretici sorunlarının ilgili makamlara ulaştırılmamasına neden olduğu gibi, üreticiler arasında fiyat istikrarının sağlanamaması sonucunu ortaya çıkardığı bildirilmiştir.

Her ne kadar Şarka virüsünün yayılma tehlikesi nedeniyle (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından yayınlanan, “Şarka Hastalığı İle Mücadele Hakkında Talimat” çerçevesinde sert çekirdekli fidanların Elazığ, Şanlıurfa illeri dışından Malatya’ya girişi yasak olsa da, üreticiler yasal olmayan yollardan önemli miktarlarda fidan girişinin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu anlamda yasal takip ve kontrolün yetersizliğinden büyük ölçüde yakınmışlardır. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı oluşan boşluktan dolayı kayıt dışı fidancılar için açık bir pazarlama alanının oluşmasına neden olduğu bildirilmiştir. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı’nın denetlemede ve üretimi kayıt altına almada daha titiz hareket etmesi bu problemin giderilmesinde önemli bir rol oynayabilecektir. Yine bakanlık desteklemelerinin fidan üreticilerine dolaylı olarak yapıldığı (bahçe kurulumu sırasında sertifikalı fidan kullanımını teşvik etmesi), bu

nedenle de fidan üreticilerinin üretim standartlarının düşük olduğu vurgulanmıştır. İlgili belediyelerin fidan üreticileri için satış yerleri oluşturmada geç kaldığına ve oluşturulan satış yerlerinin altyapılarının yetersizliğine fidan üreticilerinin %63.63’ü tarafından dikkat çekilmiştir.

SONUÇ

Çalışma kapsamında yapılan incelemeler sonucunda Malatya’da meyve fidanı yetiştiriciliği açısından; fiyat istikrarsızlığının ve maliyet – satış fiyatı dengesinin oluşmamasının en önemli sorunlar olduğu, bu sorunların temel olarak üretici birliklerinin yetersizliği, fidan satış yerlerinin düzensizliği, kayıt dışı fidan satışının yaygınlığı, fidan üreticisi işletmelerin küçük ölçekli olması, klonal anaç kullanımının yaygın olmaması gibi nedenlerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bunun yanında anaç parselinin olmaması ve şehir dışından kontrolsüz fidan girişlerinin yaygın olmasının önemli tehditler oluşturduğu belirlenmiştir. Fidan üretiminde, satışında ve temininde ticari yaklaşım yerine bilimsel yaklaşımın öncelenmesi, yerel bazda üretici birliklerinin yaygınlaştırılması, fidan üretiminin devlet tarafından desteklenmesi, şehir dışından kontrolsüz fidan girişinin ve kayıt dışı fidan üretim ve satışının denetim mekanizmalarının iyileştirilmesi alınabilecek en önemli tedbirler olarak önerilmiştir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2012. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü (BÜGEM) kayıtları, Ankara.
- Anonim, 2014. T.C. Ekonomi Bakanlığı yaş meyve ve sebze sektörü raporu, Ankara.
- Büyükarıkcan U, Büyükarıkcan B, 2014. Türkiye’de meyve fidanı üretiminin mevcut durumu üzerine bir araştırma. MKU Ziraat Fakültesi Dergisi, 19: 16-25.
- Gençtan T, Tugay ME, Geçit HH, Bozkurt B, Ergun E, Ekiz H, Yalvaç K, Gevrek MN, Elçi A, Balkan A, 2003. Türkiye’de tohumluk, fide ve fidan üretimi ve kullanımı. Ziraat Mühendisleri Odası Yayınları, 2: 803-823.
- Küçükler E, Özkan Y, 2012. Bodur ve yarı bodur sistemli elma yetiştiriciliğinin ekonomik analizi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2(3): 9-16.
- Söylemezoğlu G, Dumanoglu H, Çelik H, Kunter B, Atıcı A, Tahmaz H, 2010. Türkiye’de asma ve meyve fidanı üretimi ve kullanımı. Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, 11-15 Ocak 2010, Ankara.
- Yıldırım AN, Koyuncu F, 2005. Isparta ili meyve fidancılığı üzerine bir çalışma. Derim, 22: 20-28.

Bazı Entomopatojen Fungusların Baklazını, *Epicometis hirta* (Poda) (Coleoptera: Scarabaeidae) Erginlerine Karşı Virülensliği*

Sevim ATMACA¹, Gamze PEKBEY¹, Ramazan CANHİLAL²

ÖZET: Baklazını, *Epicometis hirta* (Poda) (Coleoptera: Scarabaeidae), elma üretimini sınırlandıran önemli bir zararlıdır. Bu çalışma, Adana ve civarından alınan topraklardan izole edilen iki entomopatojen fungusun (*Beauveria bassiana* ve *Fusarium* sp.) etkinliğini incelemek amacıyla yapılmıştır. Yozgat ili Sorgun ilçesi Gedikhasanlı köyünden *E. hirta* erginleri toplanmış ve püskürtme yöntemi ile 1×10^6 , 1×10^7 ve 1×10^8 konidi ml^{-1} dozlarında entomopatojen funguslar zararlıya inoküle edilmiştir. Dört tekerrürlü kurulan denemede konsantrasyon başına (her tekerrürde) 10 ergin ve toplamda 40 ergin kullanılmıştır. İnokülasyondan sonra 7. ve 14. günde ölüm oranları ve mikozis değerleri hesaplanmıştır. Yedinci günde mortalite oranları sırasıyla; *B. bassiana* için %60, %85, %80 ve *Fusarium* sp. izolatları için %40, %35, %40 olarak hesaplanmıştır. On dördüncü günde mortalite oranları sırasıyla; *B. bassiana* için %70, %90, %90 ve *Fusarium* sp. izolatları için %50, %70, %75 olarak hesaplanmıştır. LC_{50} değerleri *Fusarium* sp. (213) ve *B. bassiana* (310) izolatları sırasıyla 251.83×10^5 ve 101.94×10^5 konidi ergin⁻¹ olarak bulunmuştur. Çalışmanın sonucunda *B. bassiana* izolatının (1×10^7 ve 1×10^8 konidi ml^{-1} dozları) zararlıyı yönetmeye yönelik biyolojik mücadele programlarında potansiyel biyolojik kontrol ajanı olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Beauveria bassiana*, entomopatojen fungus, *Epicometis hirta*, *Fusarium* sp.

Virulence of Some Entomopathogenic Fungi Against Adult of Blossom Beetle, *Epicometis hirta* (Poda) (Coleoptera: Scarabaeidae)

ABSTRACT: The Blossom Beetle *Epicometis hirta* (Poda) (Coleoptera: Scarabaeidae) is one of the important pest that limits apple production.. This study was aimed to examine the role of two entomopathogenic fungi (*Beauveria bassiana* and *Fusarium* sp.) were isolated from field soil from Adana province. *E. hirta* collected from Yozgat, Sorgun, Gedikhasanlı province and the districts and the entomopathogenic fungi inoculated on *E. hirta* adults by spraying method. In the experiment, 1×10^6 , 1×10^7 and 1×10^8 conidia ml^{-1} concentrations were used. 40 adults per concentration and 10 adults per recurrence were used within four recurrences. After the inoculation, mortality rates mycosis rate and were calculated for day 7 and 14 days. At 7th day, the mortality rates of *B. bassiana* were calculated as, 60%, 85%, 80% and for *Fusarium* sp. isolates were calculated as; 40%, 35%, 40% respectively. At 14th day, the mortality rates of *B. bassiana* were calculated as 70%, 90%, 90% and for *Fusarium* sp. isolates; 50%, 70%, 75% respectively. LC_{50} values were determined using *Fusarium* sp. (213) and *B. bassiana* (310) isolates were 251.83×10^5 and 101.94×10^5 conidia mature⁻¹, respectively. The results of the study *B. bassiana* isolates (1×10^7 and 1×10^8 conidia ml^{-1} doses) could be used as potential biological control agents in classical biological control programs aimed at managing the pest.

Keywords: *Beauveria bassiana*, entomopathogenic fungi, *Epicometis hirta*, *Fusarium* sp.

¹ Sevim ATMACA (0000-0001-8568-3469), Gamze PEKBEY (0000-0002-0314-0071), Bozok Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Yozgat, Türkiye

² Ramazan CANHİLAL (0000-0002-5374-5458), Erciyes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Kayseri, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Sevim ATMACA, sevim.dogan@bozok.edu.tr

* Bu çalışma 14-16 Eylül 2017 tarihinde Tokat-Türkiye’de düzenlenen 6th Entomopathogens and Microbial Control Congress’inde sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Epicometis hirta (Poda) (Coleoptera: Scarabaeidae) erginleri meyve ağaçları ve diğer bitkilerin çiçek açma zamanında, çiçek organlarının polen tozlarını, genç yaprakları, tomurcuk ve meyveleri yiyerek zararlı olurlar (Anonim, 2008). Bunun sonucu olarak zarar görmüş çiçekler meyve bağlayamaz ve verimde azalma, ürün kalitesinde farklılık gözlemlenir (Özbek, 2008). Konukçuları arasında başta elma olmak üzere, armut, kiraz, kayısı gibi meyve ağaçları, buğdaygiller, süs bitkileri ve bazı yabancı otlar bulunmaktadır.

Zararlı ile mekanik, biyoteknik, kültürel ve kimyasal mücadele yapılmaktadır. Ülkemizde *E. hirta*'ya karşı ruhsatlı ilaç bulunmaması bu zararlı ile mücadeleyi zorlaştırmaktadır. Uygulanan biyoteknik ve kültürel mücadele yöntemleri doğru uygulanmadığı takdirde mücadeleyi başarısız kılmaktadır. Kimyasal mücadele bal arılarının ölümüne ve ağaçlarda çiçek, tomurcuk dökümüne sebep olmasından ötürü tavsiye edilmemektedir.

Yapılan çalışmalarda önemli yer tutan yöntemlerden biri, biyolojik mücadele yöntemidir. Entomopatojen funguslar da biyolojik mücadelede kullanılan önemli etmenlerin başında gelmektedir. Entomopatojen funguslar, böceklerin vücutlarında hastalık oluşturmak suretiyle ölümlerine sebep olmaktadır. Yapılan literatür

taramalarında ülkemizde daha önce *E. hirta*'ya karşı, entomopatojen fungusların mücadele ajanı olarak kullanılmadığı görülmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, zararlının dahil olduğu taksonomik gruba (Coleoptera: Scarabaeidae) karşı entomopatojen fungusların etkileri araştırılmıştır (Ansari et al., 2006; Nong et al., 2011; Erler and Ates, 2015; Khanal, 2016; Kheswa et al., 2016).

Bu çalışma ile yerel entomopatojen fungus izolatlarının yöremizde ekonomik zararlı olan baklazının erginlerine karşı laboratuvar ortamında virülensliği test edilmiştir.

MATERYALVE YÖNTEM

Epicometis hirta'nın Erginlerinin Elde Edilmesi

Yozgat İli Sorgun İlçesi Gedikhasanlı Köyü'ünde bulunan Ziraat Fakültesi araştırma arazisine gidilerek, elma, armut, kiraz ağaçlarının çiçeklenme döneminde, 27 Nisan 2017 tarihinde sürvey yapılmıştır (Şekil 1). Çalışma için yeterli miktarda *E. hirta* erginleri bitkilerden elle toplanarak, numune kaplarına konulmuştur. Beslenmeleri için kapların içine elma çiçekleri konularak kapların üzeri havayı geçiren tül ile kapatılmıştır. Laboratuvara getirilen erginler, deneme desenine göre petrilere aktarılmıştır. (Şekil 2).



Şekil 1. Araştırma alanı genel görünüm



a)

b)

Şekil 2. a) Araziden toplanan ergin böcekler, b) Erginlerin petrilere aktarılması

Entomopatojen Fungusların Elde Edilmesi

Entomopatojen fungus (EPF)'lar Erciyes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölüm Laboratuvarı'ndan temin edilmiştir. Daha önce yürütülen bir proje kapsamında Adana ve civarındaki araziler Eylül-Ekim-Kasım ve Mart-Nisan-Mayıs aylarında gezilerek topraktan izolasyon yapılmıştır (Atmaca, 2016). Kültüre alınan entomopatojen funguslara kodlar verilmiştir (*B. bassiana* (310), *Fusarium* sp. (213)).

Biyolojik Etkinliklerinin Belirlenmesi

Denemelerde, *B. bassiana* ve *Fusarium* sp. entomopatojen fungusları kullanılmıştır. Mevcut kültürler, içerisinde Potato Dextrose Agar (PDA) (Merck) ortamı bulunan 90 mm çaplı steril petri kaplarına ekilmiş ve $25\pm 1^\circ\text{C}$ ' de 14 gün boyunca geliştirilmiştir. Spor sayısı, mikroskopta Thoma lamında

sayılıp, 1ml %0.01 Tween-20 solüsyonunda 1×10^6 , 1×10^7 ve 1×10^8 konidi olacak şekilde ayarlanmıştır. Kontrolde ise %0.01 Tween-20 solüsyonu kullanılmıştır. Belirlenen dozlar, içinde kurutma kağıdı bulunan 9 cm'lik cam petri kaplarında bulunan *E. hirta* erginlerine 1 ml dozunda spreyle inokule yöntemiyle uygulanmıştır (Atmaca, 2016). Denemeler 4 tekerrürlü ve her tekerrürde 10 ergin birey olacak şekilde gerçekleştirilmiş olup, petriler $27\pm 2^\circ\text{C}$ 'deki inkübatöre konulmuştur.

İnkübasyon süresince *E. hirta*'nın erginlerinin beslenmesi için her petri kabına, araziden toplanan elma ağacı yaprak ve çiçekleri konulmuştur (Şekil 3). Yürütülen denemede sayımlar 7 ve 14. günde yapılarak kayıt altına alınmıştır. Ölü erginler %1'lik sodyum hipoklorit çözeltisiyle yüzey sterilizasyonu yapıldıktan sonra steril nemli filtre kağıdı içeren petrilere konulmuştur, mikozis gözlenen bireyler kaydedilmiştir (Şekil 4).



Şekil 3. Sprey inokule yöntemi ve içlerinde besin bulunan petri kapları



Şekil 4. Mikozis gelişimi gösteren ölü bireyler

Veri Analizleri

EPF'ların yüzde ölüm oranları Abbott'un (1925) formülü ile kontrole göre düzenlenmiştir. Fungusların *E. hirta* üzerinde oluşturduğu ölüm oranları arasındaki farkların karşılaştırılmasında, SPSS 20.0 istatistik programı kullanılarak ANOVA uygulanmış ve Duncan testi kullanılmıştır. Letal konsantrasyon (LC_{50}) değerleri probit analizi ile hesaplanmıştır (SPSS, 2003).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ölen ve mikozis oluşan *E. hirta* erginlerinin oluşturduğu ortalama % ölüm oranları ve Letal konsantrasyon (LC_{50}) değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 1, Çizelge 2 ve Çizelge 3).

Çizelge 1. *Beauveria bassiana* ve *Fusarium sp.*'nin *Epicometis hirta* üzerine 7. günde farklı dozlarda oluşturduğu ortalama % ölüm oranları

Entomopatojen Fungus	İzolat No	Ortalama % ölüm oranları		
		1x10 ⁶	1x10 ⁷	1x10 ⁸
<i>Beauveria bassiana</i>	310	60.000 ab*	85.000 a	80.000 ab
<i>Fusarium sp.</i>	213	40.000 abc	35.000 bc	40.000 abc
Kontrol	-	10.000 c	10.000 c	10.000 c

* Aynı harfi içeren ortalamalar arasında istatistikî olarak önemli bir fark yoktur ($P<0.05$)

Yedinci günde 1×10^6 konidi ml^{-1} dozunda, *B. bassiana* ve *Fusarium sp.* izolatlarının ölüm oranları sırasıyla, %60, %40 olarak bulunmuş ve istatistiki açıdan aynı grupta yer almıştır. 1×10^7 konidi ml^{-1} dozunda elde edilen değerler incelendiğinde, *B. bassiana* ve

Fusarium sp. izolatlarının ölüm oranları sırasıyla; %85 ve %35 olarak bulunmuştur. 1×10^8 konidi ml^{-1} dozunda, *B. bassiana* izolatının oluşturduğu ölüm oranı (%80) ve *Fusarium sp.* izolatının oluşturduğu ölüm oranı (%40) istatistiki olarak aynı grupta yer almıştır.

Çizelge 2. *Beauveria bassiana* ve *Fusarium sp.*'nin *Epicometis hirta* üzerine 14. günde farklı dozlarda oluşturduğu ortalama % ölüm oranları

Entomopatojen Fungus	İzolat No	Ortalama % ölüm oranları		
		1x10 ⁶	1x10 ⁷	1x10 ⁸
<i>Beauveria bassiana</i>	310	70.000 a*	90.000 a	90.000 a
<i>Fusarium sp.</i>	213	50.000 ab	70.000 a	75.000 a
Control	-	10.000 b	10.000 b	10.000 b

* Aynı harfi içeren ortalamalar arasında istatistikî olarak önemli bir fark yoktur ($P<0.05$)

İzolatların oluşturdukları ölüm oranları istatistiki açıdan birbirlerinden farklı bulunmamıştır. Sayısal değer olarak en yüksek ölüm oranı *B. bassiana* izolatının 1×10^7 konidi ml^{-1} ve 1×10^8 konidi ml^{-1} dozlarında hesaplanmıştır (Çizelge 2).

Yapılan bu çalışma önceki yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında; *Polyphylla fullo* (Linnaeus) (Coleoptera: Scarabaeidae)'ya karşı biyolojik kontrol ajanı olarak *B. bassiana*'nın 4×10^9 konidi ml^{-1} dozu genç ve yaşlı larvalarda sırasıyla %79.8 ve %71.6'ya kadar ölümler oluşturmuştur.

Çalışmada kullanılan doz (4×10^9 konidi ml^{-1}) bu çalışmadaki dozlardan fazla olmasına rağmen ölüm oranları benzerlik göstermektedir (Erlar and Ates, 2015).

Kheswa et al., (2016) yaptıkları çalışmada; iki *Beauveria brongniartii* izolatını Scarabaeidae (Coleoptera) familyasındaki bazı türlere, 1×10^9 konidi ml^{-1} 'lik konsantrasyonda denemiş ve larvalar üzerindeki ölüm oranını, %80-90 olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmadaki sonuçlarla (%75-90) hemen hemen benzerdir.

Çizelge 3. *Beauveria bassiana* ve *Fusarium* sp. izolatlarının LC₅₀ değerleri

Entomopatojen Fungus	İzolat No	LC ₅₀ (x10 ⁵)	X ²	P
<i>B.bassiana</i>	310	101.940	57.960	0.000 1
<i>Fusarium</i> sp.	213	251.830	63.580	0.000 1

Bu çalışmadaki, LC₅₀ değerleri, *Fusarium* sp. ve *B. bassiana* izolatları için sırasıyla, 251.83x10⁵ ve 101.94x10⁵ konidi ergin⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, ölüm oranları ile paralellik göstermektedir.

Nong et al., (2011) yaptıkları çalışmada; *B. bassiana*'nın *Holotrichia oblita* (Faldermann) ve *Anomala corpulenta* (Motschulsky)'nın (Coleoptera: Scarabaeidae) üzerinde oluşturduğu LC₅₀ değerini 4.49x10⁶ konidi ml⁻¹ olarak belirtmişlerdir. Çalışmada kullanılan izolatın LC₅₀ değeri bu değerden daha yüksek bulunmuştur.

SONUÇ

Bu çalışma ile daha önce hiç çalışma yapılmayan *E. hirta*'nın alternatif mücadelesinde kullanılabilir entomopatojen fungus türlerinin öldürücü etkileri belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, *Fusarium* sp. (213) ve *B. bassiana* (310) izolatları 1x10⁸ konidi ml⁻¹ dozunda istatistiki olarak birbirine yakın sonuçlar vererek, *E. hirta* için virülens izolatlar olarak tespit edilmiştir. Scarabaeidae familyasındaki bazı türlere karşı yapılan önceki çalışmalarda, *B. bassiana* izolatı en virülens bulunurken, bu çalışmada, *Fusarium* sp. izolatının da *B. bassiana* kadar virülens olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abbott WS, 1925. A method of computing the effectiveness of an insecticide. *Journal of Economic Entomology*, 18: 265-267.
- Anonim, 2008. Zirai Mücadele Teknik Talimatları. Cilt 4, Ankara, TÜRKİYE. 129 s.
- Ansari MA, Shah FA, Tirry L, Moens M, 2006. Field trials against *Hoplia philanthus* (Coleoptera: Scarabaeidae) with a combination of an entomopathogenic nematode and the fungus *Metarhizium anisopliae* CLO 53. *Biological Control*, 39:453-459.

Bu çalışma, entomopatojen fungusların potansiyel olarak *E. hirta* erginlerine karşı kullanılması için bir ön çalışma niteliğindedir. Etkili bulunan *Fusarium* sp. (213) ve *B. bassiana* (310) izolatlarının, elma zararlıları ve diğer zararlılara karşı kullanılabilirliğinin araştırılması gereklidir. Tarla denemeleri için *B. bassiana* (310) izolatının 1x10⁷ konidi ml⁻¹ ve 1x10⁸ konidi ml⁻¹ dozlarının denebileceği kanaatine varılmıştır. Gelecekteki çalışmalarla, entomopatojen fungusların etki süresinin kısaltılması, daha spesifikleştirilmesi, raf ömrünün uzatılabilmesi gibi konularda kaydedilecek ilerlemeler ve diğer mücadele teknikleri ile sinerji oluşturulması, entomopatojen fungusların kullanılabilirliğini artıracaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamızı 6602b-ZF/16-20 nolu proje ile destekleyen, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler (BAP) Birimi Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

Bu çalışmanın özeti, yazarlar tarafından 14-16 Eylül 2017 tarihlerinde Tokat'ta yapılan '6th International Participated Entomopathogens and Microbial Control Symposium' da (Poster, s. 79) sunulmuştur.

- Atmaca S, 2016. Adana topraklarından entomopatojen fungusların izolasyonu, morfolojik karakterizasyonu ve *Sitophilus oryzae* erginlerine karşı laboratuvar şartlarında virülensliklerinin belirlenmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s.
- Erler F, Ates AO, 2015. Potential of two entomopathogenic fungi, *Beauveria bassiana* and *Metarhizium anisopliae* (Coleoptera: Scarabaeidae), as biological control agents against the June beetle. *J. Insect Sci*, 15(1): 44; DOI: 10.1093/jisesa/iev029.
- Khanal D, 2016. Activity of strains of *Metarhizium anisopliae* (Metsch) Sorokin against white grub (*Chiloloba acuta*,

- Scarabaeidae, Coleoptera) under laboratory condition in Nepal. The Journal of Agriculture and Environment, Vol:17.
- Kheswa N, Laing M, Conlong DE, 2016. Evaluation of two *Beauveria brongniartii* isolates for pathogenicity against different life stages of white grub species (Coleoptera: Scarabaeidae) in south african sugarcane. Proc S Afr Sug Technol Ass, (2016) 89: 98-115.
- Nong X, Liu C, Lu X, Wang Q, Wang G, Zhang Z, 2011. Laboratory evaluation of entomopathogenic fungi against the White grubs, *Holotrichia oblita* and *Anomala corpulenta* (Coleoptera: Scarabaeidae) from the field of peanut, *Arachis hypogaea*. Biocontrol Science and Technology, Vol. 21, No. 5, 2011, 593-603.
- Özbek H, 2008. Türkiye’de ılıman iklim meyve türlerini ziyaret eden böcek türleri. Uludağ Arıcılık Dergisi, 8 (3): 92-103.
- SPSS, 2003. A simple Guide and Reference, 11.0 Update. Pearson Education Inc., Boston.
- Yaşar B, Çeşme İ, Baydar MS, Aysal İ, Yazır AB, 2013. Farklı mavi renkli huni tuzaklarının kiraz ağaçları çiçeklerinde beslenen baklazının [*Epicometis hirta* (Poda) (Coleoptera: Scarabaeidae)]’nın yakalanması üzerine etkisi. Türk. entomol. bült., 3 (2): 99-105.

Bisphenol A-Induced Histopathological Alterations on Small Intestine Tissues of Rats: The Protective Role of Taurine and Curcumin

Fatma Gökçe APAYDIN¹, Meltem UZUNHİSARCIKLI², Ayşe ASLANTÜRK³, Suna KALENDER⁴

ABSTRACT: Bisphenol A (BPA) has endocrine-disrupting properties. The present study aimed to examine the possible protective roles of curcumin and taurine against BPA-induced small intestine toxicity in rats. For this purpose, forty-two adult albino male rats were divided seven equal groups: control, olive oil, curcumin (100 mg kg⁻¹ daily), taurine (100 mg kg⁻¹ daily), BPA (130 mg kg⁻¹ daily), curcumin+BPA, taurine+BPA. After four weeks on treatment small intestine tissues were examined for histopathological examinations. BPA caused seriously toxicity on small intestine tissues, but curcumin and taurine did not have completely protective effects of this damage.

Keywords: Bisphenol A, curcumin, histopathology, small intestine, taurine

Bisfenol A'nın Sıçan İnce Bağırsak Dokusunda Oluşturduğu Histopatolojik Değişiklikler Üzerine Taurin ve Kurkumin'in Koruyucu Rolü

ÖZET: Bisfenol A (BPA) endokrin bozucu özelliğe sahip bir kimyasaldır. Bu çalışmanın amacı, BPA'nın sıçan ince bağırsak dokusunda meydana getirdiği toksik etkiye karşı taurin ve kurkuminin olası koruyucu etkilerini incelemektir. Bu amaçla, kırk iki erkek albino sıçan yedi eşit gruba ayrılmıştır bunlar: kontrol, yağ, taurin(100 mg kg⁻¹ vücut ağırlığı), kurkumin(100 mg kg⁻¹ vücut ağırlığı), bisfenol A (130 mg kg⁻¹ vücut ağırlığı), BPA+taurin ve BPA+kurkumin. Uygulamadan dört hafta sonra ince bağırsak dokuları histopatolojik incelemeler için alınmıştır. BPA ince bağırsak dokusunda önemli histopatolojik değişimlere sebep olmuştur, taurin ve kurkumin ise tamamen koruyucu etki oluşturmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Bisfenol A, histopatoloji, ince bağırsak, kurkumin, taurin

¹ Fatma Gökçe APAYDIN (0000-0002-2771-7488), Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji, Ankara, Türkiye

² Meltem UZUNHİSARCIKLI (0000-0003-1265-8347), Gazi Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Yaşlı Bakımı, Ankara, Türkiye

³ Ayşe ASLANTÜRK (0000-0002-4737-702X), Gazi Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Patoloji Laboratuvar Teknikleri, Ankara, Türkiye

⁴ Suna KALENDER (0000-0002-9654-1287), Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimi, Ankara, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fatma Gökçe APAYDIN, fguzun@gazi.edu.tr

INTRODUCTION

Bisphenol A (BPA) is found in food can liners, plastic containers, electronic products, epoxy resins, and bottles, and is exposed by the breakdown of chemical bonds (Ortiz-Villanueva et al., 2017; Tarapore et al., 2017). BPA exposure may cause several diseases like obesity, diabetes, organ dysfunctions (Tarapore et al., 2017). BPA exposure may effect different organs like testes via inhibition of testicular spermatogenesis (Tarapore et al., 2017). Human exposed to BPA through the food chain because BPA found in several food containers (El-Missiry et al., 2014). Besides, BPA causes nephrotoxicity, hepatotoxicity, neurotoxicity in experimental animals (Mahmoudi et al., 2015; Zhou et al., 2017).

In toxicological studies, evaluation of organ toxicity is an important criterion. It is well documented that many xenobiotic may induce tissue damage related to oxidative stress in animals (Apaydm et al., 2017, Kalender et al., 2014). Increased lipid peroxidation (LPO) in various tissues may be one of the molecular mechanisms involved in chemicals induced toxicity (Verhagen et al., 2006).

Various researchers have been showed the positive protective effect of various natural and synthetic materials by the antioxidant properties on the BPA-induced toxicity. Because antioxidant supplementation may be important to reduce the toxicity of BPA (Mahmoudi et al., 2015).

Curcumin, the major polyphenolic component of turmeric (*Curcuma longa*) rhizomes, a member of the ginger family (Zingiberaceae). Curcumin has a wide spectrum of therapeutic agent and it has been shown antioxidant effects, anti-inflammatory, anti-cancer and anti-cholinesterase activities (Akinyemi et al., 2017). Additionally, it has been used for antidepressant properties (Sanmukhani et al., 2014).

Taurine, a sulfur-containing semi-essential amino acid, is found in high concentrations in mammalian plasma and cells. It participant in a number of different physiologic and biologic processes in different tissues (Feng et al., 2017). It has been reported that taurine found in intracellular place approximately 20-50 micromolar concentrations (Learn et al., 1990). In addition, taurine endogenously synthesized from cysteine (Murakami, 2017). It has been reported that taurine has been shown as a reno-protective agent (Feng et al., 2017).

For this reason, in this study we aim to possible protective role of curcumin or taurine treatment on small intestine tissues of rats against BPA.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals

Taurin ($\geq 99\%$ purity) and Curcumin (from *Curcuma longa* (Turmeric)) were purchased from Sigma. Bisphenol A ($\geq 99\%$ purity) was provided by Aldrich.

Animals and Experimental Design

Adult male albino rats (weighing 250-300g) were obtained from GUDAM and were housed in cages, at room temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$, relative humidity 40%, and 12h light/dark cycle. Food (pellet rat chow) and water available *ad libitum*. Experimental studies were confirmed by University of Gazi Animal Ethics Committee (G.U.ET-14.075). After acclimatization, animals were divided seven groups (n=6) categorized as follows:

Group 1 (control group): received distilled water ($1.0 \text{ ml kg}^{-1} \text{ bw daily}$).

Group 2 (olive oil group): received olive oil ($1.0 \text{ ml kg}^{-1} \text{ bw daily}$).

Group 3 (curcumin group): received curcumin ($100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw daily}$ in olive oil).

Group 4 (taurine group): received taurine ($100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw daily}$ in distilled water).

Group 5 (BPA group): received bisphenol A ($130 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw daily}$ in olive oil).

Group 6 (BPA + curcumin group): received curcumin and bisphenol A ($100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw daily} + 130 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw daily}$, respectively).

Group 7 (BPA + taurine group): received taurine + bisphenol A ($100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw daily} + 130 \text{ mg kg}^{-1} \text{ bw daily}$, respectively).

Both solutions were administrated via gavage during 28 days. BPA and solutions were freshly prepared. After the treatment period, animals were sacrificed under the anesthesia and small intestine tissues removed quickly.

Histopathological Examination

For light microscopy, small intestine samples were fixed in 10% neutral formalin and processed for paraffin sections of 6-7 μ thickness. Sections were stained with hematoxylin and eosin for routine histological investigations. Then the tissues were evaluated under a light microscope (Olympus BX51, Tokyo, Japan) and photographed with a camera (Olympus E-330, Olympus Optical Co., Ltd., Japan). Ten slides were prepared from each small intestine tissues.

RESULTS AND DISCUSSION

In our study histopathological examination of rat small intestine were investigated using light microscope. Histological examinations of small intestine tissues of the control, olive oil, taurine and curcumin-treated rats indicated normal arrangement of villus, with no histological alterations in the small intestine of the four groups (Figure 1).

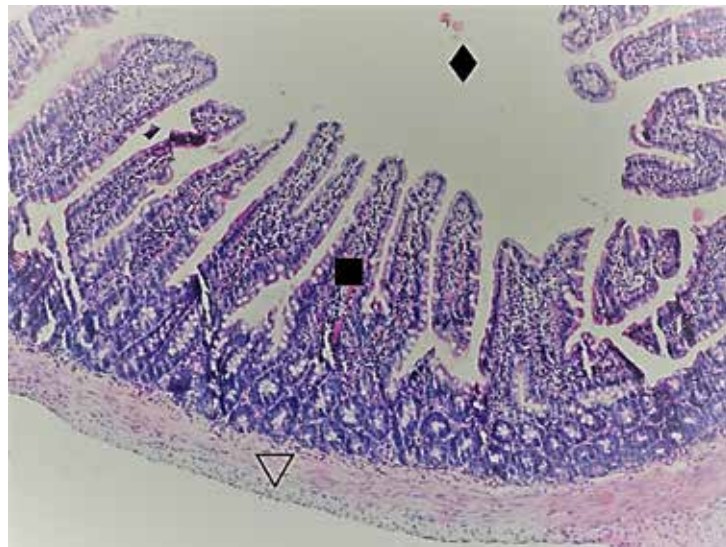


Figure 1. Small intestine sections of control rats, H&E. ◆: Lumen, ■: villi, △: muscle X100

The small intestine of BPA-treated animals, microscopic examinations showed that BPA induced necrosis and edema (Figure 2). Curcumin plus BPA treated groups we show that some necrotic changes and

degenerative changes in villus (Figures 3). In taurine plus BPA treated group we show that some degenerative changes in villus (Figures 4).

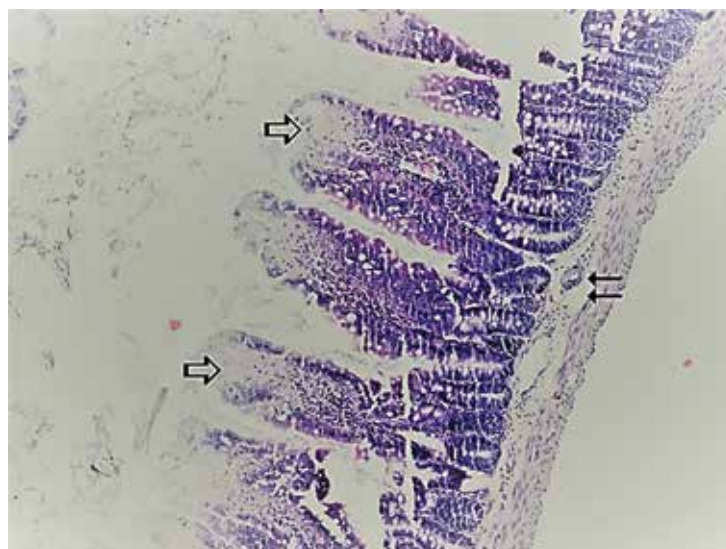


Figure 2. Small intestine sections of BPA-treated rats, H&E. ⇨: necrosis, ⇩⇨: edema. x200

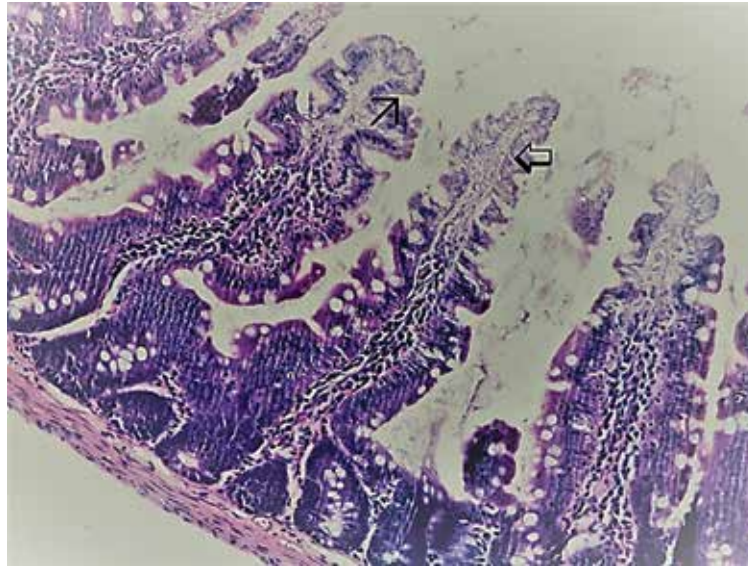


Figure 3. Small intestine sections of Bisphenol A+Curcumin treated rats, H&E. ⇔: necrosis, →: degenerative changes in villus x100

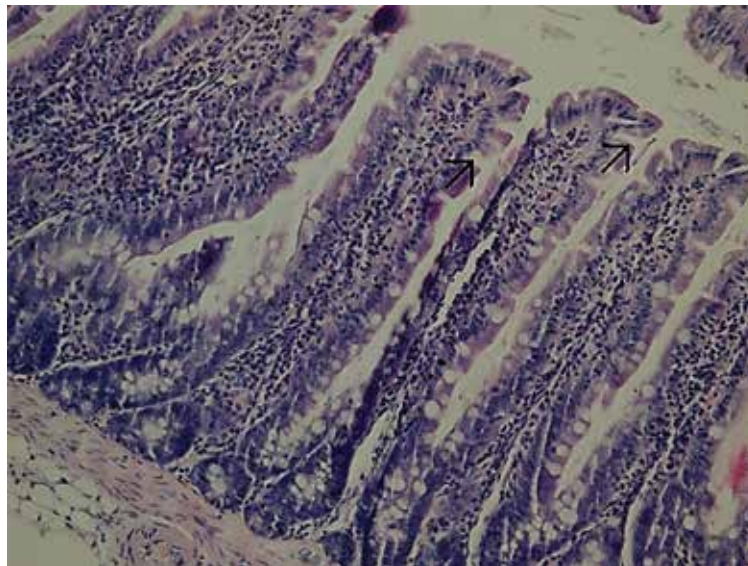


Figure 4. Small intestine sections of Bisphenol A+Taurine treated rats, H&E. →: degenerative changes in villus x100

It is known that, BPA is a xenoestrogen compound that has adverse effect on the especially reproductive organs (Eid et al., 2015). In the last years, there are increasing investigations about that BPA, but still human exposed to BPA analogues in the environment. It has been reported that BPA caused pathological effects different tissues like hippocampus, liver, kidney (Mahmoudi et al., 2015; Zhou et al., 2017). Although there is many study about general toxic effects of BPA, there isn't enough study about small intestine toxicity of BPA. In the present study, we examined that the effects of BPA exposure on small intestine histological structure. The oral LD₅₀ of BPA for male rats is 3250

mg/kg body weight (Michalowicz, 2014). In the present study, BPA was given at 1/25 of oral LD₅₀ and none of the rats died during the experimental period.

Shirpoor et al reported that ethanol-induced small intestine damage in rats via villus height changes, crypt depth and muscular layer thickness related to oxidative stress (Shirpoor et al., 2016). Similarly, in our study we showed that several pathological changes like necrosis, degenerative changes in villus in small intestine tissues. It may be due to oxidative damages of BPA on cells. Because it has been reported that BPA caused oxidative damage on cells in many studies (Mahmoudi et al.,

2015). For example, Hassan et al., showed that BPA treatment leads to cell rupture and membrane damage of human erythrocytes which may related to oxidative stress (Hassan et al., 2012).

The cells have various defense mechanisms against oxidative stress, including enzymatic antioxidants and non-enzymatic antioxidants that protect the cell and organs from negative effects of reactive oxygen species (Apaydin et al., 2017).

Several studies have demonstrated curcumin's varied biological activities such as anti-diabetic, anti-oxidant, anti-coagulant and anti-cancer activity in various cells (Zhang et al., 2017). Similarly, taurine has therapeutic affect in mammalian cells include, antioxidant effect (Wang et al., 2015).

REFERENCES

- Akinyemi AJ, Oboh G, Fadaka AO, Olatunji BP, Akomolafe S, 2017. Curcumin administration suppress acetylcholinesterase gene expression in cadmium treated rats. *Neurotoxicology*, 62: 75-79.
- Apaydin FG, Bas H, Kalender S, Kalender Y, 2017. Bendiocarb induced histopathological and biochemical alterations in rat liver and preventive role of vitamins C and E. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 49: 148-155.
- Eid JI, Eissa SM, El-Ghor, AA, 2015. Bisphenol A induces oxidative stress and DNA damage in hepatic tissue of female rat offspring. *The Journal of Basic and Applied Zoology*, 71:10-19.
- El-Missiry MA, Othman AI, Al-Abdan, MA, Sayed, AA, 2014. Melatonin ameliorates oxidative stress, modulates death receptor pathway proteins, and protects the rat cerebrum against Bisphenol-A-induced apoptosis. *Journal of the Neurological Sciences*, 347: 251-256.
- Feng Y, Sun F, Gao Y, Yang J, Wu G, Lin S, Hu J, 2017. Taurine decreased uric acid levels in hyperuricemic rats and alleviated kidney injury. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 489: 312-318.
- Hassan ZK, Elobeid MA, Virk P, Omer SA, El Amin M, Daghestani MH, AlOyan EM, 2012. Bisphenol A induces hepatotoxicity through oxidative stress in rat model. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2012: 194829.
- Kalender S, Apaydin FG, Demir F, Bas H, 2014. Lead nitrate induced oxidative stress in brain tissues of rats: protective effect of sodium selenite. *Gazi University Journal of Science*, 27(3): 883-889.
- Learn DB, Fried VA, Thomas EL, 1990. Taurine and hypotaurine content of human leukocytes. *Journal of Leukocyte Biology*, 48: 174-182.
- Mahmoudi A, Ghorbel H, Bouallegui Z, Marrekchi R, Isoda H, Sayadi S, 2015. Oleuropein and hydroxytyrosol protect from bisphenol A effects in livers and kidneys of lactating mother rats and their pups. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 67: 413-425.
- Michalowicz J, 2014. Bisphenol A-Sources, toxicity and biotransformation. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 27: 738-758.
- Murakami S, 2017. The physiological and pathophysiological roles of taurine in adipose tissue in relation to obesity. *Life Sciences*, 186: 80-86.
- Ortiz-Villanueva E, Navarro-Martín L, Jaumot J, Benavente F, Sanz-Nebot V, Pina, B, Tauler R, 2017. Metabolic disruption of zebrafish (*Danio rerio*) embryos by bisphenol A. An integrated metabolomic and transcriptomic approach. *Environmental Pollution*, 231: 22-36.
- Sanmukhani J, Satodia V, Trivedi J, Patel T, Tiwari D, Panchal B, Goel A, Tripathi CB, 2014. Efficacy and safety of curcumin in major depressive disorder: a randomized controlled trial. *Phytotherapy Research*, 28: 579-585.
- Shirpoor A, Barmaki H, Ansari MK, Ikhanizadeh B, Barmaki H, 2016. Protective effect of vitamin E against ethanol-induced small intestine damage in rats. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 78: 150-155.
- Tarapore P, Hennesy M, Song D, Ying J, Outang B, Govindarajah V, Leung Y, Ho S, 2017. High butter-fat diet and bisphenol A additively impair male ratspermatogenesis. *Reproductive Toxicology*, 68: 191-199.
- Verhagen H, Buijsse B, Jansen E, Bueno-de-Mesquita B, 2006. The state of antioxidant affairs, *Nutrition Today*, 41(6): 244-250.
- Wang Y, Yuan J, Lu W, Li B, Xu D, 2015. Taurine zinc solid dispersions attenuate doxorubicin-induced hepatotoxicity and cardiotoxicity in rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 289: 1-11.
- Zhang H, Huang X, Sun J, Yamamoto A, Gao Y, 2017. Enhanced pulmonary bioavailability of curcumin by some common excipients and relative therapeutic effects on sepsis-induced acute lung injury in rats. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 41: 231-238.
- Zhou Y, Wang Z, Xia M, Zhuang S, Gong X, Pan J, Li C, Fan R, Pang Q, Lu S, 2017. Neurotoxicity of low bisphenol A (BPA) exposure for young male mice: Implications for children exposed to environmental levels of BPA. *Environmental Pollution*, 229: 40-48.

CONSLUSION

In conclusion, as we known that preventive effects of taurine and curcumin possibly are due to their antioxidant properties on different tissues. However, in this study we haven't show completely protection. It may be related to their doses that used in this study. They may be lower or higher doses against of BPA. However, we show fever histopathological changes in antioxidant supplementation groups than only BPA treated group.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interests.

Amphibians of the Borçka-Karagöl Nature Park (Artvin / Turkey) and Vicinity

Murat AFSAR¹, Birgül AFSAR¹, Dinçer AYZAZ², Kerim ÇİÇEK², Cemal Varol TOK³

ABSTRACT: Amphibian species and their distribution of the Borçka-Karagöl natural park and its environs was determined between 2003-2006 and 2015-2017 by field studies. A total of seven amphibian species were found in the Karagöl Nature Park and its vicinity, including five species of anurans [*Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus* and *Bufo verrucosissimus*] and two newts [*Mertensiella caucasica* and *Ommatotriton ophryticus*]. It has been determined that species of *Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus*, *Bufo verrucosissimus*, *Mertensiella caucasica* and *Ommatotriton ophryticus* inhabits at 1465 meters altitude in Karögöl as syntopically. Between 1465-1750 m, *Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus*, *Bufo verrucosissimus* and *Ommatotriton ophryticus* syntopically inhabits and between 1750 and 2200 m, *Rana macrocnemis* and *Mertensiella caucasica* species live together. At Karagöl, *Pelophylax ridibundus* is dominate species while *Rana macrocnemis* is dominate species in the forest and subalpine region.

Keywords: Amphibia, Artvin, Karagöl, *Mertensiella caucasica*, *Pelodytes caucasicus*, *Rana macrocnemis*,

Borçka-Karagöl Tabiat Parkı (Artvin / Türkiye) ve Çevresinin Kurbağaları

ÖZET: Borçka-Karagöl Tabiat Parkı ve çevresinde yayılış gösteren kurbağa türleri ve dağılışları, 2003-2006 yılları ile 2015-2017 yıllarında yapılan arazi çalışmalarıyla belirlenmiştir. Karagöl Tabiat Parkı ve çevresinde 5 kuyruksuz [*Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus* ve *Bufo verrucosissimus*] ve iki kuyruklu kurbağa [*Mertensiella caucasica* ve *Ommatotriton ophryticus*] türü olmak üzere toplam yedi amfibi türünün yaşadığı tespit edilmiştir. Karögöl'de, 1465 metre yükseklikte *Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus*, *Bufo verrucosissimus*, *Mertensiella caucasica* ve *Ommatotriton ophryticus* türlerinin sintopik olarak yaşadığı belirlenmiştir. 1465-1750 m arasında söz konusu türlerden *Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus*, *Bufo verrucosissimus* ve *Ommatotriton ophryticus* birlikte yaşamaktadır. 1750 – 2200 m arasında ise *Rana macrocnemis* ve *Mertensiella caucasica* türleri birlikte yaşamaktadır. Karagöl'de *Pelophylax ridibundus* baskın tür olarak göze çarpmaktayken, Orman içi ve subalpin bölgede *Rana macrocnemis* baskın tür olarak gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amfibi, Artvin, Karagöl, *Mertensiella caucasica*, *Pelodytes caucasicus*, *Rana macrocnemis*,

¹ Murat AFSAR (0000-0003-3210-8262), Birgül AFSAR (0000-0001-5355-1859), Celal Bayar Üniversitesi, Science and Art Faculty, Biology Department, Manisa, Turkey

² Dinçer AYZAZ (0000-0002-2667-8106), Kerim ÇİÇEK (0000-0002-6753-0757), Ege Üniversitesi, Science Faculty, Biology Department, İzmir, Turkey

³ Cemal Varol TOK (0000-0001-9323-9157), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Science and Art Faculty, Biology Department, Çanakkale, Turkey

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Murat AFSAR, murat.afsar@cbu.edu.tr

INTRODUCTION

The Caucasus is unique for most of amphibians due to the extreme climatic humidity and also allows the survival of endemic amphibian species (Baran et al., 1997, Tarkhnishvili and Gokhelashvili 1999). The Caucasian amphibian fauna penetrates into the Northeast Anatolia mainly along the colchic valley at the Black Sea coast. This area harbors one of the most special amphibian fauna within the western Palearctic region. Accordingly, this region has a large number of protected areas with different conservation objectives for sustainability of this unique biological diversity. Studies on protected areas in the northeastern Anatolia are within the scope of flora elements and some flag fauna species belonging to the birds or mammals (Gündoğdu 2002, 2011, Ünal and Küçük, 2004, Gündoğdu et al., 2005, Oğurlu et al., 2005, Eminağaoğlu et al., 2007, Beşkardeş et al., 2007). In addition to this, there are few works dedicated to ecology of amphibians in this special areas of the Northeastern Anatolia (Baran et al., 1997, Eksilmez et al., 2017, Çiçek et al. 2011).

Karagöl nature park is located on the north-western side of the Karçal Mountains (3415 m) in the Borçka (Artvin) district of the Northeastern Anatolia region near the Turkey-Georgia border (Figure 1). Thus, this area was being influenced from the Caucasus ecological region features.

This study aims to describe amphibian species and their distribution at Borçka-Karagöl natural park by field studies conducted between 2003-2006 and 2015-2017. In addition, information on the conservation status of the species has been provided.

MATERIALS AND METHODS

All data were collected in the years 2003-2006 and 2015-2017, inside the territory of protected areas of Karagöl Nature park (Figure 1). Amphibians were searched particularly the breeding season between March and September and especially fieldwork was carried out day and night. Stations were set up at different altitudes and visited regularly. They were captured by hand or dip net and the side of capture and the habitat at each capture side was recorded. Coordinates and altitude values were recorded using GPS.

RESULT AND DISCUSSION

At the end of this study seven amphibian species were recorded in the Karagöl Nature Park and its vicinity, including five species of anurans [*Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus* and *Bufo verrucosissimus*] and two newts [*Mertensiella caucasica* and *Ommatotriton ophryticus*].



Figure 1. Location of Karagöl Nature Park on the map.

Mertensiella caucasica (Waga, 1876) – Caucasian Salamander

Type Locality: Western Georgia

General Characteristics: Adult and juvenile specimens was observed near small stream just near Karagöl (1465 m) at night. The other population were encountered during the day in the subalpine slopes

(2200 m) near the stream (Figure 2). This species share the breeding area with *R. macrocnemis* in the high subalpine slopes. Active specimens are found in study from April to August.

Conservation status: This species was included in the IUCN under the category vulnerable (VU). However, it has been reported that the population has decreased (IUCN,2017).



Figure 2. *Mertensiella caucasica* (Photo: M. Afsar)

Ommatotriton ophryticus (Berthold, 1846) – Northern Banded Newt

Type Locality: Tiflis, Georgia

General Characteristics: This species lives in lakes, temporary pools and rivers between 1465-1750

m and shares its breeding area with *Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus* and *Bufo verrucosissimus* in the study area. Active specimens are found in the water from the beginning of April to the end of August (Figure 3).

Conservation status: IUCN- near threatened (NT).



Figure 3. *Ommatotriton ophryticus* (Photo: M. Afsar)

Pelophylax ridibundus (Pallas, 1771) – Eurasian Marsh Frog

Type Locality: Northwestern Kazakstan

General Characteristics: According to our observation this species is a dominant species in Karagöl lake (Figure 4). This species was also encountered in temporary ponds between 1450-1750 meters. This

species not preferred to inhabit dense shaded forests. This frog reaches 1750 m above the sea levels in Karagöl national park and shares its breeding area with *Rana macrocnemis*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus*, *Bufo verrucosissimus* and *Ommatotriton ophryticus* in the study area. Active specimens are found in the water from the beginning of March to the end of September.

Conservation status: IUCN- Least concern (LC).



Figure 4. *Pelophylax ridibundus* (Photo: M. Afsar)

Rana macrocnemis Boulenger, 1885 – Brusa frog

Type Locality: Bursa

General Characteristics: This species was encountered in lakes, temporary pools and rivers between 1400-2200 m meters. According to our observation, this species is a dominant species except of the Karagöl lake. This frog reaches subalpine meadow

in Karagöl national park and shares its breeding area with *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus*, *Bufo verrucosissimus*, *Mertensiella caucasica* and *Ommatotriton ophryticus*. Active specimens are found in the water from the beginning of March to the end of October (Figure 5).

Conservation status: IUCN- Least concern (LC), (IUCN, 2017).



Figure 5. *Rana macrocnemis* (Photo: M. Afsar)

Pelodytes caucasicus Boulenger, 1896 - *Caucasian Parsley Frog*

Type Locality: Georgia

General Characteristics: This species was encountered in lakes and temporary pools between

1400-1750 meters. Active specimens are found in the water from the beginning of May to the end of September (Figure 6).

Conservation status: IUCN-near threatened (NT), (IUCN, 2017).



Figure 6. *Pelodytes caucasicus* (Photo: M. Afsar)

Hyla orientalis (Bedriaga, 1890) – Ağaç Kurbağası

Type Locality: Ukraina and Romania

This species was encountered in lakes and temporary pools between 1400-1750 meters. This frog shares its breeding area with *Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Pelodytes caucasicus*

Bufo verrucosissimus, *Mertensiella caucasica* and *Ommatotriton ophryticus*. Active specimens are found in the water from the beginning of April to the end of September (Figure 7).

Conservation status: IUCN- Least concern (LC), (IUCN, 2017).



Figure 7. *Hyla orientalis* (Photo: M. Afsar)

Bufo verrucosissimus (Pallas, 1814) – Kara Kurbağası

Type Locality: Sweden

Recuero et al., 2012 reported that *Bufo verrucosissimus* lived in the Caucasus. This

species was observed in temporary ponds, creeks and lakes between the altitudes of 1400-1750 m. This species shares its breeding area with *Rana macrocnemis*, *Pelophylax ridibundus*, *Hyla orientalis*, *Pelodytes caucasicus*, *Mertensiella caucasica* and *Ommatotriton ophryticus*. A female

Bufo verrucosissimus was observed when doing amplexus with a male of *Pelophylax ridibundus* in Karagöl (Figure 8). Specimens belong to this species

active in Karagöl from the end of March to the end of October. Conservation status: IUCN-near threatened (NT), (IUCN, 2017).



Figure 8. *Bufo verrucosissimus* (Photo M. Afsar)

CONCLUSION

Borçka-Karagöl Nature Park located near the Turkey-Georgia border. Accordingly, this area and its vicinity was being influenced from the Caucasus ecological region features. This region is characterized by moist, temperate Black Sea climate in all seasons (Kopar and Sever 2008) and also has Zoogeographical importance (Demirsoy, 1999). The distribution range of the amphibian species in this study correspond to those given on previous studies (Başoğlu and Özeti 1974, Baran and Atatür 1998, Baran et al 2012). Among the amphibian species inhabiting the Nature park and its environs, *Mertensiella caucasica* is a local endemic and found only in the West Lesser Caucasus of Georgia and Northeastern Turkey. According to Tarkhnishvili and Gokhelashvili (1999) within its range, *Mertensiella caucasica* is found at elevations between 50-2000 m above the sea level. In our study the Caucasian Salamander were also observed at 2200 meters at Büyük yayla site. *Bufo variabilis* (Pallas, 1769) was not detected in the study area. Tarkhnishvili and Gokhelashvili (1999) stated that *Bufo variabilis* is rarely seen in humid wooded areas of the Caucasus, but can be found in lowland areas. This species accord with Ordu-Giresun region by Kumlutaş et al. (1998) and Murgul (Artvin) by Kutrup (2001).

Based on our observations in the study area, the main threats to amphibian populations are; wastes

of hotels, picnickers and campers, noise pollution caused by the use of the zone as a festival area, voices due to passing through the Nature Park in the highway sections, contraction of the lake area due to siltation. It was reported by local peoples that artificial introduction of carp in the Karagöl. The high density of fish population at the amphibians breeding site can cause the decline of the amphibian species. It has also been determined that some amphibian species falling in the deep concrete pool used for irrigation purposes in the growing of seedlings in the region. Some amphibians have also been found to have been killed because they cannot go out. Despite abovementioned anthropogenic pressure Karagöl Nature Park offering a home range for viable most of the amphibian species.

In the Rapid Assessment and Prioritization of Protected Areas Management (Anonim 2017) report Karagöl nature park undergo anthropogenic pressure through recreation, dam, hydroelectric plant, transport networks. It has been identified as one of the areas with the highest pressure and threats within the natural parks. These situation may cause deterioration of other suitable biotopes identified in the wildlife park for amphibian populations. Taking the necessary precautions, we believe that the management of the area in terms of conservation usage balance will remove the factors that threaten other fauna and flora elements as well as amphibian populations

REFERENCES

- Anonim, 2017. Korunan Alanlarda Hızlı Değerlendirme ve Önceliklendirme Raporu. Web sitesi: <http://assets.panda.org/downloads/rappam07122010son.pdf>, Erişim tarihi:22.11.2017.
- Baran, İ, Ilgaz, Ç, Avcı, A, Kumlutaş, Y, Olgun, K, 2012. Türkiye Amfibi ve Sürüngenleri. Tübitak Popüler Bilim Kitapları, Tübitak, Ankara. 204 s.
- Baran İ, Atatür M. K, 1998. Türkiye Herpetofaunası (Kurbağa ve Sürüngenler), Çevre Bakanlığı, Ankara, 214 s.
- Baran İ, Tosunoğlu M, Kaya U, Kumlutaş Y, 1997. Çamlıhemşin Rize civarının Herpetofaunası hakkında. Doğa Türk Zooloji Dergisi. 21: 409-416.
- Başoğlu M, Özeti N, 1974. Türkiye Amfibileri, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:151, 221s.
- Beşkardeş V, Keten A, Arslangündoğdu Z, 2007. Karacaların (*Capreolus capreolus* L, 1758) Türkiye' nin Yaban Hayatı açısından önemi. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi. Seri B, Cilt 58, No.2, 15-22
- Çiçek K, Mermer A, Ayaz D, 2011. Amphibians of Uludağ National Park (Bursa/Turkey) and its Distribution and Conservation. Anadolu Doğa Bilimleri Dergisi 2(2):1-6.
- Demirsoy A,1999. Genel ve Türkiye Zoocoğrafyası. Meteksan, Ankara.
- Eksilmez H., Altunişik A. , Özdemir N. 2017. The Herpetofauna of Karçal Mountains (Artvin/Turkey), Biological Diversity and Conservation, vol.10, pp.1-5.
- Eminağaoğlu Ö, Gümüş S, Kurdoğlu O, Eraydın S. 2007. Karagöl (Borçka-Artvin) Tabiat Parkı ve Yakın Çevresinin Flora ve Vejetasyonu, Tübitak, Ankara.
- IUCN, 2017. IUCN Red List of Threatened Species. <www.iucnredlist.org>. Downloaded on 2017.
- Gündoğdu, E. 2002. Isparta Çevresindeki Bazı Korunan Alanlarda Orman Kuşları Üzerine Gözlemler SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, Seri:A, Sayı 1 Isparta 83-100s.
- Gündoğdu E, 2011. Population Size, Structure and Behaviours of Wild Goat in Cehennemdere Wildlife Improvement Area, Asian Journal of Animal and Veterinary Advances 6 (6):555-563.
- Gündoğdu E, Ünal Y, Sarıkaya O, 2005. Yazılı Kanyon Tabiat Parkı Kuş ve Memeli Türleri Üzerine Araştırmalar. Korunan Doğal Alanlar Sempozyumu, Isparta, 8-10 2005, Eylül.
- Kopar İ, Sever R, 2008. Karagöl, (Borçka-Artvin) . Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi. Cilt 11(1): 21-38.
- Kumlutaş Y, Tok CV, Türkozan O, 1998. The herpetofauna of Ordu Giresun region. Turk J Zool 22: 199–201.
- Kutrup, B. (2001). On the Amphibia and Reptilia Species of Murgul (Artvin), Pakistan Journal of Biology 4: 1160-1164.
- Oğurlu İ, Gündoğdu E, Sarıkaya O, 2005. Gölcük Gölü Tabiat Parkı Faunası Üzerine Araştırmalar. Korunan Doğal Alanlar Sempozyumu, 8-10 Eylül 2005, Isparta.
- Recuero E, Canestrelli D, Voeroes J, Szabo K, Poyarkov N A, Arntzen, J W, Crnobrnja-Isailovic J, Kidov A A, Cogalniceanu D, Caputo F P, Nascetti G, Martinez-Solano I. 2012. Multilocus species tree analyses resolve the radiation of the widespread *Bufo bufo* species group (Anura, Bufonidae). Molecular Phylogenetics and Evolution 62: 71-86.
- Tarkhishvili D N, Gokheshvili R K, 1999. The Amphibians of the Caucasus. Advances in Amphibian Research in the former Soviet Unio, Moskow. 233 p.
- Ünal S, Küçük Ö, 2004. Bird Species Living in The Küre Mountains National Park, 1st International Eurasian Ornithology Congress- 1. Uluslararası Avrasya Ornitoloji Kongresi, 8-11 Nisan, Antalya.

Capoeta capoeta'da Lambda Cyhalothrin'in Biyokimyasal ve Moleküler Karakterizasyonu

Evren KOÇ¹, Mustafa AKÇAY¹

ÖZET: Bu çalışmada, Kars Çayından yakalanan *Capoeta capoeta* (Guldenstaedt 1773) üzerine Lambda cyhalothrin (LCT)'in etkilerinin biyokimyasal ve moleküler yöntemlerle araştırılması amaçlandı. Kars Çayından yakalanan balıklar her grupta 10 adet balık olacak şekilde 3 gruba ayrıldı. Gruplar; kontrol grubu (herhangi bir uygulama yapılmadı), I. gruptaki balıklar 0.012 µg/L⁻¹ LCT içeren tankta, II. gruptaki balıklar ise 0.025 µg/L⁻¹ LCT içeren tankta 6 saat süreyle bekletildi. Bu süre sonunda balıklardan biyokimyasal ve moleküler analizler için kan ve karaciğer doku örnekleri alındı. Uygulanan spektrofotometrik analizlerin sonucu olarak Glutasyon (GSH) düzeyleri için kontrol ve uygulama gruplarında istatistiksel farklılık saptanmadı (P>0.05). 8-Hidroksi-2'-Deoksiguanozin (8-OHdG) düzeylerinin ise LCT uygulanan gruplarda kontrol grubuna göre azaldığı tespit edildi (P<0.01). Karaciğer Glutasyon S-transferaz (GST), Glutasyon peroksidaz (GPx), Glutasyon Redüktaz (GR), Katalaz (CAT) ve Süperoksit Dismutaz (SOD) enzimlerinin ekspresyon seviyeleri RT-PCR yöntemi ile araştırıldığında ise kontrol grubuna göre artış meydana geldiği belirlendi. Sonuç olarak; LCT'in *Capoeta capoeta* balık türleri üzerinde toksik etki gösterdiği, buna bağlı olarak balıklarda antioksidan enzim düzeyleri artarak oksidatif hasarı ve DNA/RNA hasarını azalttığı tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan enzimler, balık, lambda cyhalothrin

Biochemical and Molecular Characterization of Lambda Cyhalothrin in *Capoeta capoeta*

ABSTRACT: In this study, it was aimed the effects of Lambda cyhalothrin (LCT) on *Capoeta capoeta* (Guldenstaedt 1773) caught from Kars river investigating by biochemical and molecular methods. The fishes, caught from Kars river, were divided into 3 groups as 10 fishes in each group. The groups; control group (no application was applied), the fishes in I. group 0.012 µg/L⁻¹ LCT, II. groups of fishes 0.025 µg/L⁻¹ LCT included to the tanks; duration of the experiment was 6 hours. At the end of this period, blood and liver tissue samples were taken from the fishes for biochemical and molecular analyzes. According to spectrophotometric analyses, no statistically difference were found between the control and application groups for the levels of Glutathione (GSH) (P> 0.05). 8-Hydroxy-2'-Deoxyguanosine (8-OHdG) levels were decreased in the LCT-treated groups compared to the control group (P<0.01). It was found that the expression levels of liver Glutathione S-transferase (GST), Glutathione peroxidase (GPx), Glutathione Reductase (GR), Catalase (CAT) and Superoxide Dismutase (SOD) enzymes were increased compared to control group according to RT-PCR method. As a conclusion, LCT showed toxic effects on *Capoeta capoeta* fish species. Accordingly, increased antioxidant enzyme levels in fish, reducing oxidative damage and DNA/RNA damage.

Keywords: Antioxidant enzymes, fish, lambda cyhalothrin

¹ Evren KOÇ (0000-0002-0022-9433), Mustafa AKÇAY (0000-0003-1747-2314), Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Kars, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Evren KOÇ, evrenkoc@hotmail.com.tr

GİRİŞ

Zararlılara karşı organik ve inorganik maddelerin kullanımı, sentetik pestisitlerin devreye girmesi ile artış göstermiştir (Ağar et al., 1991). Pestisitlerin kullanım alanları çok geniş olup, çevrede uzun süre etki gösterebilmektedirler (Ribeiro Oliveira et al., 2005). Ekosistemde kullanılan pestisitlerin etkileri hedef olmayan organizmalarda olumsuz yan etkiler gösterebilmektedir (Kumar et al., 2010). Lambda cyhalothrin, 1977 yılında yapılan çalışmalar sonucu geliştirilmiş sentetik piretroit sınıfına ait ve cyhalothrin izomerlerinden aktif bir maddedir. Beyaz renkli katı özelliğe sahip ve ışığa karşıda dayanıklılık gösterir. Siyano grubunu yapısında bulundurması nedeniyle ikinci bölüm piretroit sınıfına dahil edilmiştir (Öncüler, 2000). Lambda cyhalothrin, organizmalarda sinir sistemini etkileyerek felç ve ölümlere yol açabilmektedir. Arı, balık ve suda yaşayan birçok tür için zehirli ve tehlikelidir (Toth and Sparks, 1990).

Yüksek reaktif moleküllerin aşırı üretilmesi ya da ortadan kaldırılmalarının yetersiz olması oksidatif stres olarak tanımlanır (Johansen et al., 2005). Oksidatif stres, serbest radikal oluşumu ile antioksidanlar arasında ciddi bir dengesizlik olduğu zaman meydana gelir ve doku hasarına yol açar (Halliwell, 1991). Canlı organizmalar reaktif oksijen ürünleri (ROS) düzeyini azaltarak, üretimini engelleyerek ya da ROS tarafından zarar gören proteinleri onararak oksidatif strese karşı koyabilmeye çalışmaktadır. Antioksidanlar, serbest radikalleri hücreye saldırmadan stabilize edebilme özelliğine sahiptirler (Portugal et al., 2007).

Reaktif oksijen türlerinin DNA'dan neden olduğu yirmi üç oksidatif baz hasarından en çok karşılaşılanı ve duyarlı olanı 8-Hidroksi-2'-Deoksiguanozin (8-OHdG)'dir (De Martinis and Maria De Lourdes, 2002). Guanin bazı DNA bileşenleri içerisinde en düşük iyonizasyon potansiyeline sahip ve oksidasyona en yakın olan bileşiktir. Dolayısıyla ROS'un hedefindedir. OH radikali guaninin 4, 5 ve 8. pozisyonlardaki karbon atomları

ile reaksiyona girerek DNA hasar ürünlerini oluşturur. Oluşan DNA hasar ürünlerinden biri olan 8-OHdG ise, guaninin 8. karbon atomuna hidroksil radikali atakları ile oluşur. 8-OHdG, DNA hasarını belirlemede en çok başvurulan yöntemdir (Helbock, Beckman, and Ames, 1999, De Martinis and Maria De Lourdes, 2002).

Günümüzde tarımsal alanda ürün verimliliği ve miktarını artırmak amacıyla çoğunlukla bilinçsiz ilaçlama yapılmakta ve zararlılara karşı kullanılan kimyasal ajanlar özellikle yağmur sularıyla sucul alanlara karışmaktadır (Ansari and Ansari, 2014a). Lambda cyhalothrin de yaygın olarak kullanılan insektisitlerden biridir (Wang et al., 2016). Bu çalışmada, lambda cyhalothrin'in sucul organizmalardaki etkilerinin belirlenebilmesi için *Capoeta capoeta* türü balıklar kullanılarak, etkilerinin biyokimyasal ve moleküler yöntemler kullanılarak belirlenmesi amaçlandı.

MATERYAL VE YÖNTEM

Hayvan Materyali

Bu araştırma için Kafkas Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'ndan çalışma izni alınmıştır (Etik kurul karar no: 2017-016). Çalışma materyali olarak Kars Çayı'nda yaşayan, 180-200 g ağırlığında 30 adet *Capoeta capoeta* türü balık kullanıldı. Balıklar adaptasyon ve deneme süresince Kars Çayı'ndan getirilen su ortamında bekletildi. Suyun özellikleri; sıcaklık 16.5-18.2 °C pH 8.1-8.3 oksijen miktarı ise 4.95-10.51 mgL⁻¹ şeklindeydi.

Deney Gruplarının Oluşturulması

Kars Çayı'ndan temin edilen *Capoeta capoeta* laboratuvarında daha önceden hazırlanan 300 L'lik tankların içerisine her grupta 10 adet balık olacak şekilde yerleştirildi. Tankların içerisindeki balıkların ortama uyum (adaptasyon) sağlayabilmesi için 15 gün süreyle bekletildi. Kontrol ve deney grupları aşağıdaki şekilde oluşturuldu (Çizelge 1).

Çizelge 1. Kontrol ve Deney Grupları

Gruplar	Pestisit	Doz	Süre
Kontrol	Yok	Yok	6 saat
I. grup	Lambda cyhalothrin	0.012 µgL ⁻¹	6 saat
II. grup	Lambda cyhalothrin	0.025 µgL ⁻¹	6 saat

Biyokimyasal Analizler

Glutasyon (GSH) ve 8-hidroksi-2- deoksiguanozin (8-OHdG) miktarları ticari kit kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlendi.

İstatistik Analiz

Grupların normal dağılım gösterip göstermedikleri Shapiro Wilk-W Testi kullanılarak belirlendi. İstatistik hesaplamalarda tek yönlü varyans analizi (One-way ANOVA) kullanıldı. Gruplar arası farklılığı belirlemek amacıyla tukey testi uygulandı. Sonuçlar ortalama \pm standart sapma ($\bar{X} \pm SD$) olarak belirlendi ve $p < 0.05$ olan değerler istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi. Tüm hesaplamalar SPSS 22 paket programı kullanılarak yapıldı.

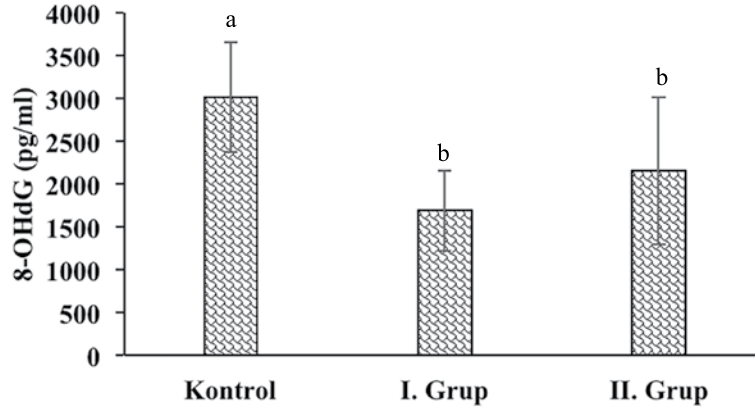
RT-PCR

Total RNA, TRIzol reaktifi kullanılarak dokudan izole edildi (Antica et al., 2010). RT-PCR için TGF β 1, IL-6, PDGF, PAI-1 ve β -aktin kullanıldı. Toplam RNA, RQ1 DNase I (Promega) ile muamele edildi. Ters transkripsiyon (RT), reaksiyonu için Fermentas Revert Aid First Strand cDNA synthesis kit kullanıldı. Tüm basamaklar kit prosedürüne göre yapıldı (Roth

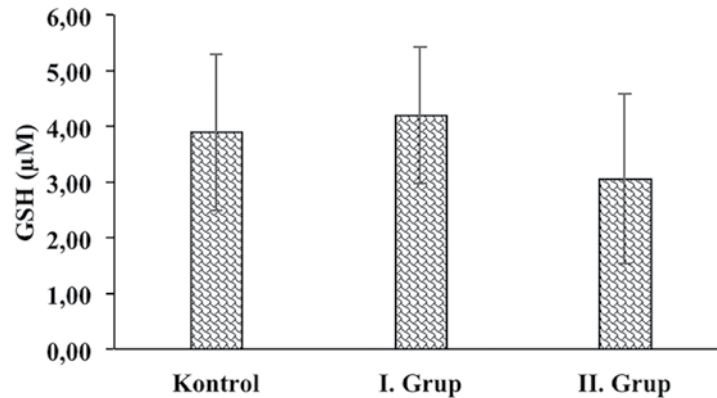
and Hughes, 1985). PCR, primerleri ile üstel aralıkta 30 döngü için Taq DNA Polimeraz (Sigma Aldrich) enzimi kullanılarak 25 μ L'lik bir toplam hacimde 1 μ L seyreltilmiş cDNA (1:10) ile gerçekleştirildi. PZR reaksiyonunda kaynak DNA olarak daha önceden RT reaksiyonu sonucu elde edilen cDNA kullanıldı. PZR reaksiyonu spesifik (F ve R) primerlerle kuruldu; 2,5 μ l 10X tampon, 2,5 μ l 25 mM MgCl₂, 2 μ l 2,5 μ M dNTP karışımı, 2,5 μ l F, 2,5 μ l R, 0,5 μ l cDNA kalıbı (1:10 dilüe), 0,5 μ l Taq DNA Polimeraz enzimi (5 u μ l⁻¹) üzerine son hacmi 25 μ l olacak biçimde 12 μ l ddH₂O eklendi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan analizler neticesinde kontrol ve deney gruplarına ait 8-OHdG düzeylerinin 1. grup ve 2. grupta kontrol grubuna kıyasla istatistiksel olarak önemli bir azalma tespit edildi ($P < 0.001$) Şekil 1). GSH düzeyleri bakımından kontrol ve deney grupları kıyaslandığında ise grup verileri arasında istatistiksel bir farklılık meydana gelmediği saptandı ($P > 0.05$) (Şekil 2).



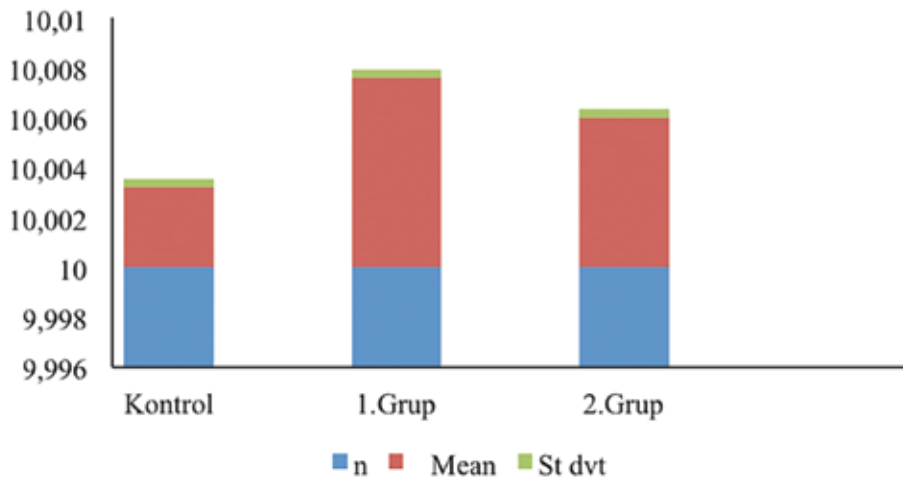
Şekil 1. Kontrol grubu ve Lambda cyhalothrin Uygulanan Grublardaki Hayvanlara Ait 8-OHdG Düzeyleri. ($P < 0.001$) (Şekilde farklı harfler istatistiksel önemliliği ifade etmektedir).



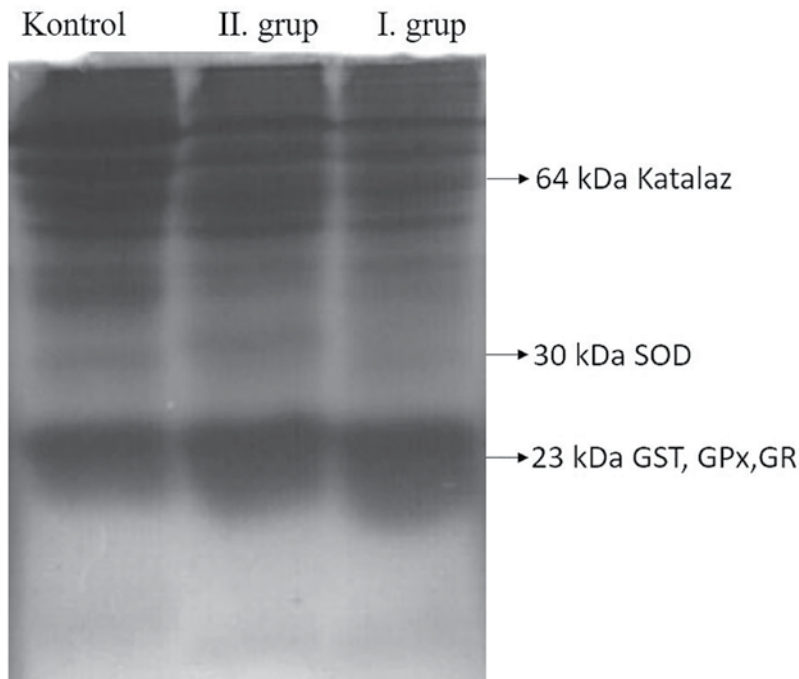
Şekil 2. Kontrol grubu ve Lambda cyhalothrin uygulanan gruplardaki hayvanlara ait GSH düzeyleri ($P > 0,05$).

Çalışmada kullanılan gruplar arasında çeşitli enzimlerin ekspresyon seviyeleri hem gen hem de protein seviyeleri açısından karşılaştırılmıştır. Şekil 3-4'de görüldüğü üzere GST, GPx, GR, Katalaz ve SOD enzimlerinin ekspresyon grafiği incelendiğinde gruplar arasında 1.grupta enzim düzeyinin en yüksek olduğu görülmüştür. 2. grup, 1. gruba göre daha düşük ve kontrol grubuna göre ise daha yüksek enzim ekspresyonu görülmüştür. Lambda cyhalothrin ile antioksidatif

metabolizma arasındaki ilişkinin incelenmesi ve oksidatif hasarın boyutunun Glutasyon ve GST, GPx, GR, Katalaz ve SOD enzimleri üzerinden gösterilmesi amacıyla yapılan çalışmada, Glutasyon düzeyi ile GST, GPx, GR, Katalaz ve SOD enzimleri arasında ters orantı olduğu görülmüştür. Enzim ekspresyonunun uygulanan dozun artmasına bağlı olarak düşmesinin, kullanılan maddenin yarattığı hasarın hücresel boyutta ve DNA üzerinde değişimlere yol açabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3. GST, GPx, GR, Katalaz ve SOD enzimlerinin ekspresyonu seviyelerinin gruplarda RT-PCR ile karşılaştırılması. Kontrol: GST, GPx, GR, Katalaz ve SOD, I. grup: GST, GPx, GR, Katalaz ve SOD, II. grup: GST, GPx, GR, Katalaz ve SOD



Şekil 4. GST, GPx, GR, Katalaz ve SOD enzimlerinin ekspresyon seviyelerinin gruplarda SDS-PAGE ile karşılaştırılması. Kontrol, I. grup: 0.012 μgL^{-1} 2.grup: 0.025 μgL^{-1} LCT uygulanan grup

Özellikle tarımsal alanda zararlılarla mücadelede kontrol amaçlı kullanılan insektisitler, verim ve ürün kalitesi açısından yararlı olmakla birlikte; tüketim esnasında ve sucul ortamların kontamine olmasına bağlı olarak canlılar üzerinde olumsuz etki etmektedir (Ansari and Ansari, 2014a). İnektisitlere bağlı gelişen etkilerin en önemlisi, organizmada oluşan reaktif oksijen türleridir (Ding et al., 2012). SOD, CAT, GSH ve GSH'la ilişkili enzimler (GSH-Px, GR, GST gibi) organizmada oluşan reaktif oksijen türlerinin ortadan kaldırılmasında ve organizmada hasar oluşmasının engellenmesinde önemli rol oynamaktadır (Sharma and Sangha, 2014). Bu enzimler organizmayı oksidatif hasardan koruyan ilk savunma mekanizmalarıdır. SOD süperoksit anyonunu daha az reaktif olan hidrojen perokside dönüştürür. Bu da daha sonra CAT ve GPx tarafından su ve oksijene dönüştürülerek reaktifliği ortadan kaldırılmış olur (Mossa et al., 2015). Organizmadaki antioksidan/oksidan dengenin bozulmasına bağlı olarak oksidatif hasar olarak adlandırılan durum meydana gelmekte ve buna bağlı olarak nükleik asitler, lipitler ve proteinlerde hasar oluşmaktadır (Topal et al., 2017b). Oksidatif hasarın en önemli belirteci DNA'nın uyarılması sonucu meydana gelen 8-OHdG gibi oksidize olan bazlardır ve oksidatif strese bağlı olarak artış göstermektedir (Abu-Qare and Abou-Donia, 2000; Topal et al., 2017b; Topal et al., 2017a). İnektisitlerin antioksidanlar ve DNA hasarı üzerine etkileri ile ilgili birçok araştırma mevcuttur.

Lodovici et al. (1994) ratlara yaygın olarak kullanılan 15 insektisit karışımı uygulamışlar ve uygulanan pestisit karışımının GPx, GR, GST enzim aktivitelerini azalttığını açıklamışlardır. Başka bir çalışmada tarım ve halk sağlığında geniş alana sahip bir insektisit olan fipronilin SOD, CAT, GPx, GST ve GSH seviyelerini anlamlı olarak azaltırken, LPO konsantrasyonunun önemli derecede arttığını açıklamışlardır (Mossa et al., 2015). Topal et al. (2017b) Gökkuşluğu alabalığı üzerinde yapmış oldukları çalışmada balıkları 21 gün boyunca 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L dozlarında imidacloprid'ine maruz bırakmışlar ve beyin dokusunda SOD, CAT ve GPx antioksidan enzim seviyelerinin ve Lipit peroksidasyon (LPO) seviyelerinin kontrol grubuna göre artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Yine Topal et al. (2017a) Gökkuşluğu balığı üzerine yapmış oldukları başka bir çalışmada linuron isimli bir herbisiti 30 µg, 120 µg ve 240 µg olarak uygulamışlar sonuç olarak beyin dokularında GSH düzeylerinde düşüş, SOD ve CAT aktivitelerinde ise düşük dozlarda artış, yüksek dozda ise azalma olduğunu, lipid peroksidan seviyesinin ise 240 µg uygulanan

grupta önemli artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada Gökkuşluğu alabalığı üzerine Lambda cyhalothrin uygulamasına bağlı olarak GSH-Px ve GSH düzeylerinin konsantrasyona bağlı olarak arttığını ve CAT aktivitesinin azaldığını belirtmişlerdir (Kutluyer et al., 2015). Erkek sıçanlar üzerinde lambda cyhalothrin uygulamasının CAT, SOD, GPx, GR ve GST düzeylerini önemli oranda azalttığı bildirilmiştir (Fetoui et al., 2010). Zebra balığı üzerine sentetik piretroid Alphamethrin uygulamasına bağlı olarak CAT, GSH düzeylerinde azalma olduğu, LPO seviyelerinde de artış saptandığı belirtilmiştir (Ansari and Ansari, 2014b). Ansari ve Ansari (2014) Zebra balığı üzerine organofosforlu bir böcek öldürücü dimetoat uygulamışlar ve sonuç olarak bu kimyasala maruz kalan balıkların CAT seviyelerinde bir azalmaya neden olduğunu solungaçlarında GSH düzeylerinin yine azaldığını ve LPO seviyelerinin ise arttığını ifade etmişlerdir (Ansari and Ansari, 2014a). Liu et al. (2015) Japon balığı üzerine uygulamış oldukları organofosforlu böcek ilacı Triazophosun etkilerine bakmış ve sonuç olarak GSH, SOD, CAT ve laktat dehidrogenaz (LDH) aktivitelerinin azaldığını açıklamışlardır (Liu et al., 2015). Ahmet ve Nasr (2015) erkek albino sıçanlar üzerinde uygulamış oldukları brokoli su ekstraktı, ferulik asit ve imidaklopridin oksidatif stres üzerine sonuçlarını araştırmışlar ve imidaklopridin, LPO içeriklerini artırdığını, Brokoli ve ferulik asit LPO seviyesini azalttığını, imidaklopridin GSH'yı düşürmüş, brokoli ve ferulik asit birlikte kullanıldığı zaman ise GSH düzeyini iyileştirdiğini açıklamışlardır (Ahmed and Nasr, 2015).

Mevcut çalışmada da LCT'nin balıklarda antioksidan enzim sistemi ve DNA/RNA hasarı üzerine etkileri araştırılmış ve GSH enzim düzeylerinin spektrofotometrik inceleme neticesinde kontrol grubuna kıyasla 1. grupta arttığı, 2. grupta ise azaldığı tespit edilmiştir. GST, GPx, GR, CAT ve SOD enzimlerinin ekspresyon seviyelerinin RT-PCR ile karşılaştırılması sonucunda da yine 1. gruptaki hayvanlarda enzim miktarlarının kontrol ve 2. gruba göre artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu enzimlerin seviyelerinin SDS PAGE'den elde edilen elektroforegrama göre 1. grupta diğer gruplara göre artış gösterdiği saptanmıştır. Yukarıdaki literatür verilerinde antioksidan enzim düzeylerinin, uygulanan insektisit, hayvan türü, doz ve uygulama süresine bağlı olarak değişiklik gösterdiği görülmektedir. Yapılan bu çalışmada da düşük doz uygulanan gruptaki hayvanların antioksidan enzim düzeylerinin kontrol ve yüksek doz uygulanan gruba göre artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Lodovici et al.

(1994) DNA hasarı açısından ratlarda yapmış oldukları incelemede ise düşük dozlarda 8-OHdG'nin kontrol grubu seviyesine göre bariz bir oranda arttığını yüksek doz uygulanan grupta ise bu oranın kontrol grubu seviyesine geri döndüğünü belirtmişlerdir ve düşük dozlarda serbest radikal oluşumuna bağlı olarak DNA hasarına yol açtığını, yüksek doz uygulamasına bağlı olarak ise oksidatif hasar ürünlerinin oluşumu inhibe edilerek hücrel metabolizma baskılanmasının bir ürünü olan 8-OHdG'in üretiminin baskılandığı belirtilmiştir (Lodovici et al., 1994). Gökkuşluğu alabalığı üzerinde yapılan bir çalışmada 8-OHdG düzeylerinin 5 mgL⁻¹ de arttığı, 10 ve 20 mgL⁻¹ miktarlarında ise değişimin olmadığı vurgulanmıştır (Topal et al., 2017b). Gowri et al. (2013) tatlı su balığı *Cyprinus carpio* üzerine sentetik pretroitlerden sipermetrini uygulamışlar ve 7 gün içerisinde bu kimyasala maruz kalan balıkların DNA ve RNA içeriklerinde değişiklik olmadığı yalnız 14 ve 21 gün süreyle bekletilen balıkların ise DNA ve RNA içeriğinin beyin, solungaçlar ve karaciğerde önemli ölçüde düştüğünü vurgulamışlardır (Gowri, Govindassamy, and Ramalingam, 2013). Ahmet ve Nasr (2015) erkek albino sıçanlar üzerinde uygulamış oldukları brokoli su ekstraktı, ferulik asit ve imidaklopridin 8-OHdG seviyesini artırdığını ve brokoli ve ferulik asitin kullanıldığı seviyelerde 8-OHdG azaldığını açıklamışlardır (Ahmed and Nasr, 2015). Calviello et al. (2006) sıçanlar üzerinde fungusit olan Mancozebi uygulamışlar ve 8-OHdG DNA

oksidasyon ve ROS seviyelerinde düşük bir artışın olduğunu ifade etmişlerdir (Calviello et al., 2006). Hamster üzerinde biyosid penteklorofenol kullanılan başka bir çalışmada ise düşük dozların 8-OHdG düzeylerini etkilemediği lakin yüksek dozların 8-OHdG düzeylerini artırdığını vurgulamışlardır (Dahlhaus et al., 1995).

DNA/RNA oksidatif hasarı açısından değerlendirme yapıldığında da 8-OHdG düzeyinin kontrol grubuna göre 1. ve 2. grupta daha düşük olduğu belirlenmiştir. İnsektisit uygulamasına bağlı olarak artış gözlenmesi beklenen bu değerdeki düşüşün sebebinin 1. ve 2. gruplarda antioksidan enzim seviyelerindeki artışa bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu durumu Lodovici et al. (1994) yüksek doz uygulamasına bağlı olarak oksidatif hasar ürünlerinin oluşumu inhibe edilerek hücrel metabolizma baskılanmasının bir ürünü olan 8-OHdG'in üretiminin baskılanması şeklinde belirtmişlerdir (Lodovici et al., 1994).

SONUÇ

LCT'in *Capoeta capoeta* balık türleri üzerinde, uygulanan doz ve sürede toksik etki gösterdiği, buna bağlı olarak balıklarda antioksidan enzim düzeyleri artarak oksidatif hasarı ve DNA/RNA hasarını azalttığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abu-Qare A, Abou-Donia M. 2000. Increased 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, a biomarker of oxidative DNA damage in rat urine following a single dermal dose of DEET (N,N-diethyl-m-toluamide), and permethrin, alone and in combination. *Toxicology Letters* 117: 151–160.
- Ağar S, Aydınöğlü H, Temel O, İkizünal K, Ece H. 1991. Pestisit kullanımının tarihçesi, bugünü ve geleceği. *Türk. entomol. derg.*, 15: 247–256.
- Ahmed MM, Nasr SA. 2015. Protective effect of broccoli and ferulik acid on imidakloprid induced neurotoxicity in rats. *Journal of Biomedical and Pharmaceutical Research* 4: 82–89.
- Ansari S, Ansari BA. 2014a. Temporal variations of CAT, GSH, and LPO in gills and livers of zebrafish, *Danio rerio*, exposed to dimethoate. *Arch. Pol. Fish.* 22: 101–109.
- Ansari S, Ansari BA. 2014b. Toxic effect of Alphamethrin on catalase, reduced glutathione and lipid peroxidation in the gill and liver of zebrafish, *danio rerio*. *World Journal of Zoology* 9: 155–161.
- Antica M, Paradzik M, Novak S, Dzebro S, Dominis M. 2010. Gene expression in formalin-fixed paraffin-embedded lymph nodes. *Journal of immunological methods* 359: 42–46.
- Calviello G, Piccioni E, Boninsegna A, Tedesco B, Maggiano N, Serini S, Wolf FI, Palozza P. 2006. DNA damage and apoptosis induction by the pesticide Mancozeb in rat cells: Involvement of the oxidative mechanism. *Toxicology and Applied Pharmacology* 211: 87–96.
- Dahlhaus M, Almstadt E, Henschke P, Lüttger S, Appel KE. 1995. Induction of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine and single-strand breaks in DNA of V79 cells by tetrachloro-p-hydroquinone. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 329: 29–36.
- De Martinis BS, Maria De Lourdes PB. 2002. Methodology for urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine analysis by hplc with electrochemical detection. 46: 129–131.
- Ding G, Han S, Wang P, Gao Y, Shi R, Wang G, Tian Y. 2012. Increased levels of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine are attributable to organophosphate pesticide exposure among young children. *Environmental Pollution* 167: 110–114.
- Fetoui H, Makni M, Garoui EM, Zeghal N. 2010. Toxic effects of lambda-cyhalothrin, a synthetic pyrethroid pesticide, on the rat kidney: Involvement of oxidative stress and protective role of ascorbic acid. *Experimental and Toxicologic Pathology* 62: 593–599.

- Gowri B, Govindassamy P, Ramalingam V. 2013. Influence of Cypermethrin on DNA and RNA content in different organs of fresh water fish *Cyprinus carpio*. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences* 9: 1–10.
- Halliwell B. 1991. Drug Antioxidant Effects. *Drugs* 42: 569–605.
- Helbock HJ, Beckman KB, Ames BN. 1999. 8-Hydroxydeoxyguanosine and 8-hydroxyguanine as biomarkers of oxidative DNA damage (BM in Enzymology, Ed.). *Methods in Enzymology* 300: 156–166.
- Johansen SJ, Harris AK, Rychly DJ, Ergul A. 2005. Oxidative stress and the use of antioxidants in diabetes: Linking basic science to clinical practice. *Cardiovascular Diabetology* 4.
- Kumar A, Sharma B, Pandey RS. 2010. Toxicological assessment of pyrethroid insecticides with special reference to cypermethrin and cyhalothrin in freshwater fishes, International Journal of Biological Medical Research. *BioMed SciDirect Publications* 1: 315–325.
- Kutluyer F, Erişir M, Benzer F, Öğretmen F, İnanan BE. 2015. The in vitro effect of Lambda-cyhalothrin on quality and antioxidant responses of rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* spermatozoa. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40: 855–860.
- Liu L, Zhu B, Gong YX, Liu GL, Wang GX. 2015. Neurotoxic effect of triazophos on goldfish (*Carassius auratus*) and tissue specific antioxidant responses. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 116: 68–75.
- Lodovici M, Aiolfi S, Monserrat C, Dolara P, Medica A, Di Simplicio P. 1994. Effect of a mixture of 15 commonly used pesticides on DNA levels of 8-hydroxy-2-deoxyguanosine and xenobiotic metabolizing enzymes in rat liver. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology: Official Organ of the International Society for Environmental Toxicology and Cancer* 13: 163–168.
- Mossa ATH, Swelam ES, Mohafrash SMM. 2015. Sub-chronic exposure to fipronil induced oxidative stress, biochemical and histopathological changes in the liver and kidney of male albino rats. *Toxicology Reports* 2: 775–784.
- Ongley ED. 1996. *Control of water pollution from agriculture*. Roma: Daya Publishing House.
- Portugal M, Barak V, Ginsburg I, Kohen R. 2007. Interplay among oxidants, antioxidants, and cytokines in skin disorders: Present status and future considerations. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 61: 412–422.
- Ribeiro Oliveira CA, Vollaire Y, Sanchez-Chardi A, Roche H. 2005. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. *Aquatic Toxicology* 74: 53–69.
- Roth JR, Hughes KT. 1985. Directed formation of deletions and duplication using Mud(Ap, lac). *Genetic* 109: 263–282.
- Sharma D, Sangha GK. 2014. Triazophos induced oxidative stress and histomorphological changes in liver and kidney of female albino rats. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 110: 71–80.
- Topal A, Alak G, Altun S, Erol HS, Atamanalp M. 2017a. Evaluation of 8-hydroxy-2-deoxyguanosine and NFκB activation, oxidative stress response, acetylcholinesterase activity, and histopathological changes in rainbow trout brain exposed to linuron. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 49: 14–20.
- Topal A, Alak G, Ozkaraca M, Yeltekin AC, Comaklı S, Acil G, Kokturk M, Atamanalp M. 2017b. Neurotoxic responses in brain tissues of rainbow trout exposed to imidacloprid pesticide: Assessment of 8-hydroxy-2-deoxyguanosine activity, oxidative stress and acetylcholinesterase activity. *Chemosphere* 175: 186–191.
- Toth SJ, Sparks TC. 1990. Effect of Temperature on Toxicity and Knockdown Activity of cis-Permethrin, Esfenvalerate, and λ-Cyhalothrin in the Cabbage Looper (Lepidoptera: Noctuidae). *Journal of Economic Entomology* 83: 342–346.
- Wang Q, Xia X, Deng X, Li N, Wu D, Zhang L, Yang C, Tao F, Zhou J. 2016. Lambda-cyhalothrin disrupts the up-regulation effect of 17β-estradiol on post-synaptic density 95 protein expression via estrogen receptor α-dependent Akt pathway. *Journal of Environmental Sciences* 41: 252–260.

Koruyucu Madde Paraben'in *Allium cepa* L.'daki Fizyolojik, Anatomik ve Sitogenetik Etkilerinin Araştırılması

Deniz KURT¹, Kültiğin ÇAVUŞOĞLU², Emine YALÇIN²

ÖZET: Bu çalışmada, günlük yaşamımızda sıkça kullandığımız kozmetik ve temizlik ürünleri başta olmak üzere, pek çok ürünün bileşiminde yer alan Metil Paraben'in *Allium cepa* L. test materyalinde teşvik ettiği toksisite fizyolojik, sitogenetik ve anatomik parametreler kullanılarak araştırılmıştır. Fizyolojik parametreler; çimlenme yüzdesi, kök uzunluğu ve ağırlık artışının ölçülmesiyle, sitogenetik parametreler; mikronukleus sıklığı, kromozomal anormallikler ve mitotik indeks değerlerinin tespitiyle, anatomik parametreler ise kök uçlarından alınan kesitlerin mikroskopta incelenmesiyle araştırılmıştır. *A. cepa* L. tohumları bir (1) kontrol ve üç (3) uygulama olmak üzere toplam dört (4) gruba ayrılmış, 72 saat süresince, kontrol grubundaki tohumlar çeşme suyu, uygulama grubundaki tohumlar ise Metil Parabenin 100, 250 ve 500 mM dozları ile muamele edilmişlerdir. Süre sonunda kök uçları rutin preparasyon işlemlerine tabi tutulmuş, boyanmış ve mikroskopik incelemeler için hazır hale getirilmiştir. Sonuçta, paraben uygulamasının doza bağlı olarak çimlenme yüzdesi, kök uzunluğu, ağırlık artışı ve mitotik indeks değerlerinde istatistiksel olarak önemli ($p < 0.05$) bir azalmaya, mikronukleus ve kromozomal anormallik sayılarında ise önemli ($p < 0.05$) bir artışa neden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, paraben uygulaması kök ucu hücrelerinde yassılaşmış hücre çekirdeği, nekroz, korteks hücre çeperlerinde kalınlaşma, belirgin olmayan iletim doku, hücre deformasyonu ve korteks hücrelerinde bazı maddelerin birikimi şeklinde anatomik değişimlere neden olmuştur. Sonuç olarak, paraben'in belirli bir doz seviyesinde toksik etki gösterdiği, *A. cepa* L. test materyalinin ise söz konusu etkinin belirlenmesinde oldukça kullanışlı bir biyolojik indikatör olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Allium cepa* L., anatomi, fizyoloji, genotoksisite, metil paraben

The Investigation of Physiological, Anatomical and Cytogenetic Effects of Protective Substance Paraben in *Allium cepa* L.

ABSTRACT: In this study, toxicity induced by *Allium cepa* L. test material of Methyl Paraben which is included in many products, especially cosmetic and cleaning products which we use frequently in our daily life, was investigated by using physiological, cytogenetic and anatomical parameters. Physiological parameters; germination percentage, root length and weight gain, cytogenetic parameters; by determining the micronucleus frequency, chromosomal abnormalities and mitotic index, anatomical parameters were investigated by microscopic examination of the sections taken from the root tips. *A. cepa* L. seeds were divided into four (4) groups, one (1) control and three (3) applications, for 72 hours, the seeds in the control group were treated with tap water and the seeds in the treatment group were treated with doses of 100, 250 and 500 mM of Methyl Paraben. At the end of the period, root tips were subjected to routine preparations, stained and made ready for microscopic examinations. Eventually, there was a statistically significant decrease ($p < 0.05$) in the germination percentage, root length, weight gain and mitotic index values of the Paraben application, although there was a statistically significant an increase ($p < 0.05$) in the micronucleus and chromosomal abnormality numbers. In addition, Paraben administration has resulted in anatomical changes in the root cells of the flattened cell nucleus, necrosis, thickening of the cell walls of the cortex, nonspecific vascular tissue, cell deformation, and accumulation of certain substances in the cortex cells. As a result, it has been shown that Paraben shows toxic effect at a certain dose level and *A. cepa* L. test material is a useful biological indicator in determining its effect.

Keywords: *Allium cepa* L., anatomy, genotoxicity, methyl paraben, physiology

¹ Deniz KURT (0000-0001-5901-398X), Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji, Giresun, Türkiye

² Kültiğin ÇAVUŞOĞLU (0000-0002-4767-9132), Emine YALÇIN (0000-0002-5280-5375), Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji, Giresun, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Kültiğin ÇAVUŞOĞLU, kultigincavusoglu@mynet.com

* Bu çalışma 23-27 Haziran 2014 tarihinde Eskişehir-Türkiye'de düzenlenen 22. Ulusal Biyoloji Kongresi'nde sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Doğada kendi halinde bulunabildiği gibi sentetik yollarla da üretilebilen yâda herhangi bir işlem sırasında atık olarak ortaya çıkabilen veya kazara oluşabilen element, bileşik ve karışım olarak bulunabilen maddelere kimyasal madde denir (Yücel, 2006). Kimyasal maddelerin hayatın her alanında kullanımı son yıllarda çok hızlı bir şekilde artmış, bu artış beraberinde, güvenlik sorunları ve maruziyetten kaynaklanan sağlık riskleri ile ilgili endişeleri de beraberinde getirmiştir. Yaşamı kolaylaştırmak için üretilen kimyasal maddeler, doğru ve dikkatli kullanılmadıklarında; toprak verimliliğinin azalmasına, çevre kirliliğine, üreme bozuklukları ve genetik hastalıklar ile ölüme neden olabilmektedirler. Herhangi bir kimyasalın canlı organizma üzerindeki toksik etkisi; kimyasalın dozu ve organizmada biriken konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir (Slobodkin, 1967). Bugün soluduğumuz havadan, günlük olarak kullandığımız temizlik ve makyaj malzemelerinden, cilt bakım ürünlerine kadar kimyasallar yaşamımızın her alanına girmiş durumdadır. Günlük yaşamımızda sıkça maruz kaldığımız kimyasallardan biride parabendir.

Para-hidroksibenzoik asidin esterleri olan parabenin, metilparaben, etilparaben, propilparaben ve butilparaben şeklinde farklı formları bulunmaktadır (Andersen, 2008). Parabenler; kişisel bakım, kozmetik, ilaç ve gıda ürünlerinin yapısında kullanılan koruyucu maddelerdir. Paraben içeren başlıca ürünler; el sabunları, vücut losyonları, saç kremleri, yüz losyonları, şampuanlar, yüz temizleyicileri, rujlar, maskara, saç spreyleri, duş jelleri, diş macunları ve güneş kremleri vb. şeklinde sıralanabilir (Johnsson et al., 2011; Witorsch and Thomas, 2010). Ayrıca birçok bilimsel çalışma atık su, nehir, toprak ve ev tozlarında dahi parabenlerin varlığını göstermiştir. Parabenler insan dokuları ve anne sütü, idrar ve seminal sıvı gibi vücut sıvılarında da tespit edilmiş, özellikle Meme Kanseri hastalarının meme dokularında bu kimyasal bileşiklerin keşfi, kullanımları konusunda kamuoyunu oldukça endişelendirmiştir. Özellikle koltuk altı deodorantından kaynaklanan paraben maruziyetinin, Meme Kanseri gelişim insidansını arttırdığı ve ayrıca parabenlerin östrojenik özelliklerinin de Göğüs Kanseri gelişiminde

rol oynadığı düşünülmektedir (Johnsson et al., 2011; Kirchhof and De Gannes, 2013).

Song et al., (1989) tarafından gerçekleştirilen *in vitro* bir çalışmada, 1 mg mL⁻¹ konsantrasyonunda parabene maruz bırakılan insan sperminin canlılığını yitirdiği tespit edilmiştir. Kang et al., (2002) tarafından gerçekleştirilen benzer bir çalışmada ise paraben maruziyetinin ratlarda sperm sayısı ve aktivitesinde azalmaya neden olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada günlük yaşamda sıkça kullanılan pek çok ürünün yapısında bulunan paraben'in muhtemel toksik etkileri fizyolojik, sitogenetik ve anatomik parametreler kullanılarak *A. cepa* L. test materyali ile araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kök Uçlarının Hazırlanması

Bu çalışmada, metil paraben'in (*Sigma Aldrich* CAS Number 99-76-3) 100, 250 ve 500 mM'lık dozları kullanılmıştır. Araştırma materyali olarak ortalama aynı büyüklükteki *A. cepa* L. tohumları seçilmiştir. Tohumlar bir (1) kontrol ve üç (3) uygulama olarak toplam dört (4) gruba ayrılmıştır. Kontrol grubundaki tohumlar çeşme suyu, uygulama grubundaki tohumlar ise sırasıyla metil paraben'in 100, 250 ve 500 mM'lık dozlarıyla muamele edilmiştir. Tohumlar 85x100 cm çapında plastik beherlere yerleştirilmiş, 25°C'de 72 saat süresince çimlendirilmiş ve çimlenme süresince kurumamaları için gerekli solüsyon ilaveleri yapılmıştır. Süre sonunda kök uçları distile su ile yıkanmış ve geleneksel ezme preparasyon işlemleri uygulanarak, sitogenetik analizler için hazır hale getirilmiştir (Wei, 2004).

Kök Uzunluğu, Ağırlık Artışı ve Çimlenme Yüzdesinin Tespiti

Çimlenen tohumların kök uzunlukları radikula oluşumu temel alınarak milimetrik cetvel yardımıyla, ağırlık artışları ise hassas terazi yardımıyla ölçülmüştür. Ağırlık artışları uygulama öncesi ve sonrası tohum ağırlık farklarının hesaplanmasıyla tespit edilmiştir. Çimlenme yüzdesi ise "Eşitlik 1" kullanılarak belirlenmiştir (Atik ve ark., 2007).

$$\text{Çimlenme Yüzdesi (\%)} = \frac{\text{Çimlenen tohum sayısı}}{\text{Toplam tohum sayısı}} \times 100 \quad (1)$$

Kromozomal Anormallik, Mitotik İndeks ve Mikronukleus Testi

Kromozomal anormalliklerin tespiti için kök uçları yaklaşık 1-2 cm uzunluğunda kesilerek, 2 saat süresince "Clarke" fiksatoründe (3:etanol / 1:glasial asetik asit) bekletilmiş, 15 dk %96'lık etanol (C₂H₆O)'de yıkanmış ve +4 °C'de %70'lik etanolde bekletilmiştir. Daimi preparasyon için kök uçları 60 °C'de 17 dk 1N HCl'de hidrolize edilmiş ve 30 dk %45'lik asetik asitte (CH₃COOH) bekletilmiştir. Son aşamada ise, kök uçları 24 saat Aseto Karmin ile boyanmış, %45'lik asetik asitte ezilmiş ve mikroskopta X500 büyütmede fotoğraflandırılmıştır (Staykova et al., 2005).

Mikronukleus (MN) sıklığını tespit etmek için ise her bir grupta toplam 1.000 hücre sayılmış, MN'li hücrelerin varlığı mikroskopta tespit edilerek X500 büyütmede fotoğraflandırılmıştır. MN'li hücrelerin tespitinde Fenech et al., (2003) tarafından öngörülen kriterler esas alınmıştır. Bu göre; MN'nin çapı, hücre nukleusunun 10/1'i kadar olmalı, MN yuvarlak yâda oval olmalı, MN'nin sınırları hücre nukleusundan net bir biçimde ayırt edilebilmeli yâda nukleus zarına temas olması halinde aradaki sınır açıkça seçilebilmelidir. Mitotik indeksi (MI) hesaplamak için hazırlanan preparatlardan her bir kök ucu için 1.000 hücre sayılmış ve mitozaya giren hücrelerin yüzdesi "Eşitlik 2" kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Mitotik İndeks (MI)} = \frac{\text{Mitoza giren hücre sayısı}}{\text{Toplam hücre sayısı}} \times 100 \quad (2)$$

Anatomik Gözlemler

Anatomik hasarın belirlenmesi amacıyla, uygulama periyodu sonunda paraben ile muamele edilen tohumların kök uçlarından enine kesitler alınarak, metilen mavisi ile boyanmış, entellen yardımıyla kapatılarak daimi preparat haline getirilmiş ve X500 büyütmede fotoğraflandırılmıştır.

İstatistiksel Analiz

Elde edilen verilerin istatistiksel analizi "IBM SPSS Statistics 22" paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Veriler ortalama ± standart sapma (SD) olarak gösterilmiş, ortalamalar arasındaki istatistiksel önem "One-way ANOVA ve "Duncan" testi kullanılarak belirlenmiş ve p değeri <0.05 olduğunda istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Paraben uygulamasının fizyolojik parametreler olan çimlenme yüzdesi, kök uzunluğu ve ağırlık artışı üzerine etkileri Şekil 1 ve Çizelge 1'de gösterilmiştir. En fazla çimlenme yüzdesi, kök uzunluğu ve ağırlık artışı kontrol grubunda, en az ise 500 mM dozunda paraben uygulanan Grup IV'de belirlenmiştir. Kontrol grubunda %100 oranında çimlenme yüzdesi, ortalama 6.69 cm kök uzunluğu ve ortalama +7.46 g'lık bir ağırlık artışı tespit edilirken, Grup IV'de % 60 oranında çimlenme yüzdesi, ortalama 0.90 cm kök uzunluğu ve ortalama +1.44 gram ağırlık artışı ölçülmüştür. Kontrol grubuna göre, Paraben uygulanan gruplarda, ölçülen her üç fizyolojik parametrede belirlenen azalmanın da istatistiksel olarak anlamlı olduğu (p<0.05) gözlenmiştir.



Şekil 1. Paraben'in kök uzunluğuna etkisi (a: kontrol, b: 100 mM Paraben, c: 250 mM Paraben, d: 500 mM Paraben)

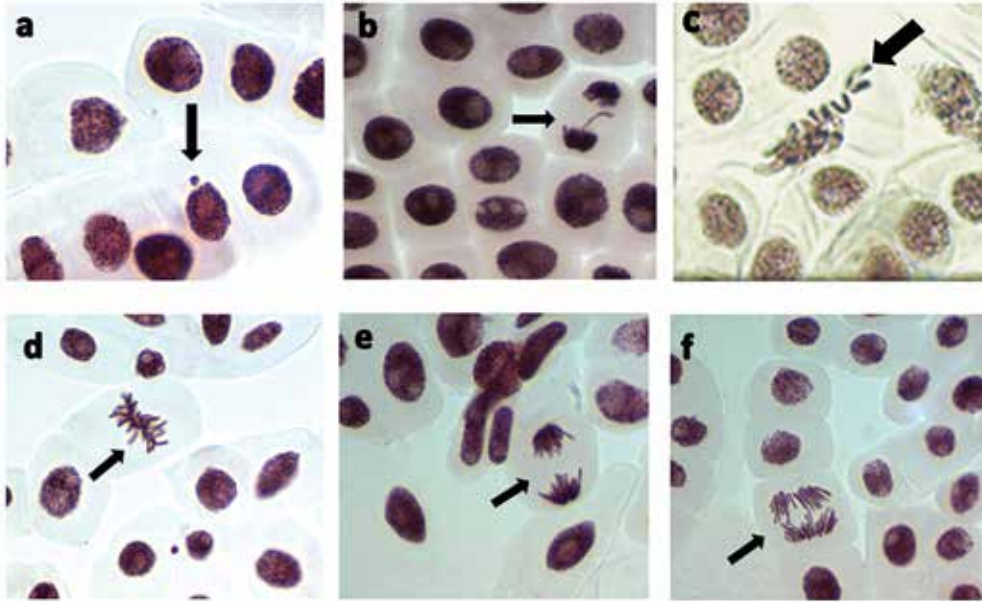
Çizelge 1. Paraben uygulamasının kök uzunluğuna (cm) etkisi

Paraben uygulama dozları	Çimlenme yüzdesi (%)	Ortalama kök uzunluğu (cm)	Ağırlık artışı (g)		
			Başlangıç	Son	Ortalama
Kontrol	100	6.69±0.94 ^a	8.19±1.36 ^c	15.65±2.38 ^a	+7.46
100 mM	77	4.57±0.85 ^b	8.09±1.42 ^c	13.20±2.10 ^b	+5.11
250 mM	70	2.57±0.43 ^c	8.23±1.01 ^c	11.73±2.25 ^b	+3.50
500 mM	60	0.90±0.59 ^d	8.25±1.86 ^c	9.69±2.47 ^c	+1.44

*Veriler ortalama ± standart sapma (SD) olarak gösterildi (n=10). Çimlenme yüzdesi için n=30. Ortalamalar arasındaki istatistiksel önem "Duncan" testini takiben "One-way" ANOVA varyans analizi kullanılarak belirlendi. Aynı sütün içerisinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan önemlidir (p<0.05)

Paraben uygulamasının kök ucu hücrelerinde teşvik ettiği MN ve kromozomal hasarlar ile MI sayıları Şekil 2 ve Çizelge 2'de gösterilmiştir. Kontrol grubu kök ucu hücrelerinde MN oluşumuna rastlanmazken, paraben uygulanan kök uçlarında ise uygulanan paraben dozuna bağlı olarak, MN sıklığında belirgin bir artış tespit edilmiştir. Parabenin 100 mM, 250 mM ve 500 mM dozlarına maruz kalan gruplarda, sırasıyla ortalama 9.50, 17.40 ve 33.80 oranında MN sayılmıştır. Diğer yandan, mikroskopik incelemelerde,

kontrol grubu tohumların kök ucu hücrelerinde her hangi bir kromozomal hasar gözlenmezken, Paraben uygulanan gruplarda ise sırasıyla *fragment>yapışkan kromozom>kromozom köprüsü>kromatinin eşit olmayan dağılımı>c-mitoz* şeklinde kromozomal hasarlar gözlenmiştir. Bölünen hücrelerin sayısını gösteren MI değeri ise en fazla kontrol grubu tohumların kök ucu hücrelerinde, en az ise paraben'in 500 mM dozuna maruz kalan Grup IV'deki tohumların kök ucu hücrelerinde belirlenmiştir.



Şekil 2. Paraben tarafından teşvik edilen kromozomal hasarlar (a: MN, b: fragment, c: C-mitoz, d: yapışkan kromozom, e: kromatinin eşit olmayan dağılımı, f: kromozom köprüsü)

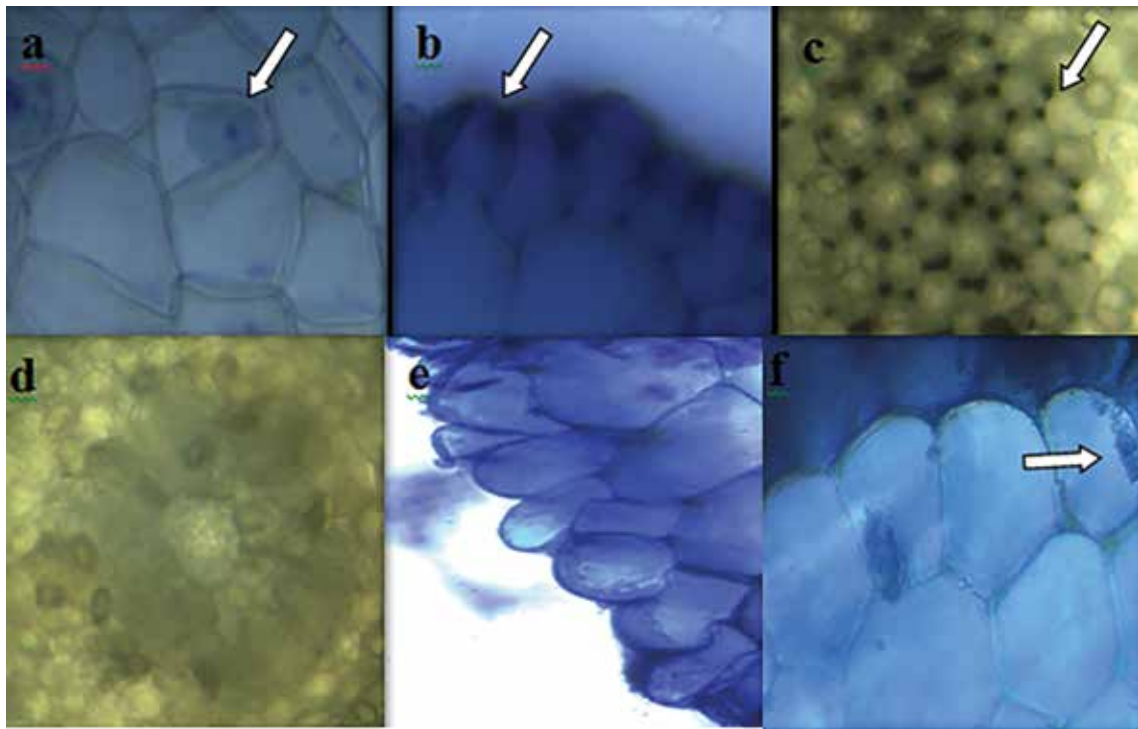
Paraben uygulamasının *A. cepa* L. kök ucu hücrelerinde teşvik ettiği anatomik hasarlar Şekil 3'de gösterilmiştir. Mikroskopik gözlemler sonucunda, paraben uygulanan gruplarda yassılaştırmış hücre

çekirdeği, nekroz, korteks hücre çeperlerinde kalınlaşma, belirgin olmayan iletim doku, hücre deformasyonu ve korteks hücrelerinde bazı maddelerin birikimi şeklinde hasarlar gözlenmiştir.

Çizelge 2. Paraben tarafından teşvik edilen mikronukleus (MN) ve kromozomal hasarlar ve MI oranları

Paraben uygulama dozları	MN	MI (%)	FRG	YK	KK	KED	CM
Kontrol	0.00±0.00 ^d	9.18	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^d
100 mM	9.50±3.60 ^e	7.84	7.20±2.44 ^e	6.90±1.85 ^c	4.30±1.64 ^c	3.10±1.20 ^c	1.70±1.06 ^c
250 mM	17.40±3.13 ^b	6.56	15.50±2.84 ^b	12.50±3.27 ^b	7.30±1.64 ^b	6.60±2.01 ^b	4.10±1.20 ^b
500 mM	33.80±6.03 ^a	4.76	34.60±6.10 ^a	20.10±4.18 ^a	13.40±2.95 ^a	10.30±2.75 ^a	7.00±1.76 ^a

* Veriler ortalama ± standart sapma (SD) olarak gösterildi (n = 10). MN ve MI her bir kök ucu için 1000 hücre toplamda 10 000 hücre sayılarak, kromozomal hasarlar ise her bir gruptaki, her bir kök ucundan 100 hücre, toplamda ise 1000 hücre analiz edilerek hesaplandı. Ortalamalar arasındaki istatistiksel önem "Duncan" testini takiben "One-way" ANOVA varyans analizi kullanılarak araştırıldı. Aynı sütün içerisinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan önemlidir (p<0.05). (FRG: fragment, YK: yapışkan kromozom, KK: kromozom köprüsü, KED: kromatinin eşit olmayan dağılımı, CM: c-mitoz)



Şekil 3. Paraben uygulamasının *A. cepa* kök ucu hücrelerinde teşvik ettiği anatomik hasarlar (a: yassılaştırmış hücre çekirdeği, b: nekroz, c: korteks hücre çeperlerinde kalınlaşma, d: belirgin olmayan iletim doku, e: hücre deformasyonu, f: korteks hücrelerinde bazı maddelerin birikimi)

Bu çalışmada, günlük yaşamımızda sıkça kullandığımız temizlik ve kozmetik ürünleri başta olmak üzere pek çok ürünün yapısında yer alan paraben'in *A. cepa* L. test materyalinde teşvik ettiği fizyolojik, sitogenetik ve anatomik değişimler araştırılmıştır. Fizyolojik değişimler; çimlenme yüzdesi, ağırlık artışı ve kök uzunluğu parametrelerinin ölçülmesiyle, sitogenetik değişimler MN, kromozomal anormallik ve MI sayılarının tespitiyle, anatomik değişimler ise kök ucu hücrelerinden alınan kesitlerin mikroskop altında incelenmesiyle belirlenmiştir.

Araştırma sonucunda, paraben'in uygulama dozu ile ters orantılı olarak, fizyolojik parametrelerden çimlenme yüzdesi, ağırlık artışı ve kök uzunluğunu azalttığı tespit edilmiştir. Literatürde paraben'in bitkisel kaynaklı test materyallerinde fizyolojik değişimlere sebep olduğunu gösteren çok fazla çalışma olmamasına rağmen, diğer kimyasal ajanlarla gerçekleştirilen pek çok çalışma bulunmaktadır. Örneğin Herrero et al., (2012) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Di (2-etilheksil) Ftalat, Triklosan ve Propilparaben'in *A. cepa*'da teşvik ettiği fizyolojik değişimler araştırılmış,

sonuçta Di (2-Etilheksil) Ftalat'ın kök gelişimini inhibe edici belirgin bir etkisinin olmadığı, fakat diğer iki kimyasalın ise *A. cepa* L. kök gelişimini doza bağlı olarak inhibe ettiği rapor edilmiştir. Çavuşoğlu et al., (2012) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise 72 saat süresince Tiametoksam'ın 100, 250 ve 500 mg kg⁻¹ dozlarına maruz kalan *A. cepa* L. tohumlarının çimlenme yüzdesi, kök uzunluğu ve ağırlık artışıdaki değişimler araştırılmış, sonuçta Tiametoksam'ın araştırılan her üç fizyolojik parametrede de, uygulama dozuna bağlı olarak azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Gupta et al., (2016) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise Çinko (Zn) (250, 500, 750, 1000 ve 1250 mg kg⁻¹) ve Kurşun (Pb)'un (200, 400, 600, 800, 1000 mg kg⁻¹) farklı konsantrasyonlarının soya fasulyesinin [*Glycine max* (L.) MERR] büyüme parametreleri üzerine etkileri araştırılmış, sonuçta Pb'nin uygulanan tüm konsantrasyonlarda çimlenme yüzdesi ve kök uzunluğunu kontrol grubuna göre azalttığı, Zn'nin ise düşük konsantrasyonlarda çimlenme yüzdesi ve kök uzunluğundaki artışı teşvik ettiği, yüksek dozlarda (750, 1000 ve 1250 mg kg⁻¹) ise inhibe ettiği tespit edilmiştir.

Paraben uygulamasının bir diğer olumsuz etkisi ise sitogenetik parametreler üzerine olmuştur. Uygulanan Paraben dozuna bağlı olarak MN ve kromozomal hasar sayıları artmış, MI değeri ise önemli oranda azalmıştır. Literatürde bitkisel kaynaklı test materyallerinde paraben tarafından teşvik edilen sitogenetik değişimleri araştıran kapsamlı bir çalışma olmasa da, diğer kimyasalların sebep olduğu sitogenetik değişimleri araştıran pek çok çalışma bulunmaktadır. Örneğin Nefic et al., (2013) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, 24 saat süresince Alprazolam'ın 100, 150, 200, 250 ve 500 µg mL⁻¹ konsantrasyonlarına maruz kalan *A. cepa* L. kök ucu hücrelerinde nükleer ve morfolojik değişiklikler araştırılmış, sonuçta Alprazolam'ın tüm konsantrasyonlarda nükleer tomurcuklanma, parçalanmış hücre çekirdeği, apoptotik cisimler, çekirdeksiz, binükleer ve mikronukleuslu hücre oluşumu şeklinde morfolojik değişiklikler ile anafaz köprüsü, kırıklar, gecikme ve yapışkanlık, anormal spiralizasyon, çoklu kutuplaşma ve poliploidi şeklinde nükleer değişikliklere sebep olduğu, ayrıca MI azalttığı rapor edilmiştir. De Compos Venture-Camargo et al., (2016) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise Atrazin'in 0.062, 0.031, 0.015 ve 0.125 ppm konsantrasyonlarının *A. cepa* L. kök ucu hücrelerinde sebep olduğu genotoksisite araştırılmış, sonuçta Atrazin'in test edilen tüm konsantrasyonlarda genotoksik olduğu, kök ucu hücrelerinde MI azalttığı, ayrıca multipolar anafaz, köprü, kromozom kırığı, gecikme, c-metafaz, genetik materyalin kaybı ve

mikronukleus şeklinde kromozomal anormalliklere sebep olduğu belirlenmiştir.

Paraben uygulaması *A. cepa* L. kök uçlarında anatomik değişimlere de sebep olmuştur. 72 saat süresince paraben'in üç farklı dozuyla muamele edilen kök uçlarından alınan kesitlerin mikroskop altında incelenmesi sonucunda yassılaştırmış hücre çekirdeği, nekroz, korteks hücre çeperlerinde kalınlaşma, belirgin olmayan iletim doku, hücre deformasyonu ve korteks hücrelerinde bazı maddelerin birikimi şeklinde anatomik hasarlar gözlenmiştir. Literatürde kök ucu hücrelerinde doğrudan paraben ile ilgili olmasa da, diğer kimyasal ajanlar tarafından sebep olunan anatomik değişimleri inceleyen bazı çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin Demirtaş et al., (2015) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Dinikanazol'un 25, 50 ve 100 ppm dozlarının *A. cepa* L. kök ucu hücrelerinde teşvik ettiği anatomik değişimler araştırılmış, sonuçta Dinikanazol'un kök ucu hücrelerinde hücre deformasyonu, belirgin olmayan iletim doku, yassılaştırmış hücre çekirdeği ve nekroz şeklinde anatomik değişimlere neden olduğu rapor edilmiştir. Çavuşoğlu et al., (2012) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, Tiametoksam'ın üç farklı dozuna (100, 250 ve 500 mg kg⁻¹) maruz kalan *A. cepa* kök ucu hücrelerindeki anatomik değişimler araştırılmış, mikroskopik gözlemler sonucunda kök uçlarında nekrotik hücre ölümü, belirgin olmayan iletim doku ve epidermis tabakası ile hücre deformasyonu ve hücre çekirdeğinin olağan görünümü şeklinde anatomik hasarlar gözlenmiştir. Acar et al., (2015) tarafından gerçekleştirilen benzer tarzdaki bir başka çalışmada ise, Paraquat'ın 10, 50 ve 100 ppm dozlarının *A. cepa* L. kök ucu hücrelerinde meydana getirdiği anatomik değişimler araştırılmış, sonuçta kök ucu hücrelerinde hücre çekirdeğinin olağan dışı şekli, nekroz, belirgin olmayan iletim doku, iletim dokuda bazı maddelerin birikimi ve hücre deformasyonu şeklinde hasarlar tespit edilmiştir.

SONUÇ

Günlük yaşamımızda sıkça kullandığımız pek çok ürünün yapısında yer alan paraben'in belirli bir doz seviyesinde toksik etki gösterdiği, *A. cepa* L. test materyalinin ise söz konusu toksisitenin belirlenmesinde kullanışlı bir biyolojik indikatör olduğu gösterilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamızı FEN-BAP-C-250414-08 nolu proje ile destekleyen, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler (BAP) Birimi Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Acar A, Çavuşoğlu K, Türkmen Z, Çavuşoğlu K, Yalçın E, 2015. The Investigation of Genotoxic, Physiological and Anatomical Effects of Paraquat Herbicide on *Allium cepa* L. *Cytologia* 80 (3): 343–351.
- Andersen FA, 2008. Final Amended Report on the Safety Assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Isopropylparaben, Butylparaben, Isobutylparaben, and Benzylparaben As Used In Cosmetic Products. *International Journal of Toxicology*, 18 (2): 5–7.
- Atik M, Karagüzel O, Ersoy S, 2007. Sıcaklığın *Dalbergia sissoo* Tohumlarının Çimlenme Özelliklerine Etkisi. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20 (2): 203–210.
- Çavuşoğlu K, Yalçın E, Türkmen Z, Yapar K, Sağır S, 2012. Physiological, Anatomical, Biochemical and Cytogenetic Effects of Thiamethoxam Treatment on *Allium cepa* (Amaryllidaceae) L. *Environmental Toxicology*, 27 (11): 635–643.
- De Campos Ventura-Camargo B, Marin-Morales M.A, Desk S, 2016. Micronuclei and Chromosome Aberrations Derived from the Action of Atrazine Herbicide In *Allium cepa* Meristematic Cells. *SDRP Journal of Earth Sciences & Environmental Studies*, 1 (1): 1–7.
- Demirtaş G, Çavuşoğlu K, Yalçın E, 2015. Anatomic, Physiologic and Cytogenetic Changes in *Allium cepa* L. Induced by Diniconazole. *Cytologia*, 80 (1): 51–57.
- Fenech M, Chang WP, Kirsch-Volders M, Holland N, Bonassi S, Zeiger E, 2003. HUMN Project: Detailed Description of The Scoring Criteria for the Cytokinesis-Block Micronucleus Assay Using Isolated Human Lymphocyte Cultures. *Mutation Research*, 534 (1): 65–75.
- Gupta S, Meena MKR, Datta S, 2016. Effect of Selected Heavy Metals (Lead and Zinc) on Seedling Growth of Soybean *Glycine max* (L.) MERR. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 8 (8): 302–330.
- Herrero O, Martín JP, Freire PF, López LC, Peropadre A, Hazen MJ, 2012. Toxicological Evaluation of Three Contaminants of Emerging Concern by Use of the *Allium cepa* Test. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 743 (1): 20–24.
- Johnsson S, Lind ML, Boman A, Liden C, 2011. Preservatives and Fragrances In Selected Consumer-available Cosmetics and Detergents. *Contact Dermatitis*, 64 (5): 265–272.
- Kang KS, Che JH, Ryu DY, Kim TW, Li GX, Lee YS, 2002. Decreased Sperm Number and Motile Activity on the F1 Offspring Maternally Exposed to Butyl P-Hydroxybenzoic Acid (Butyl Paraben). *Journal of Veterinary Medical Science*, 64 (3): 227–235.
- Kirchhof MG, de Gannes GC, 2013. The Health Controversies of Parabens. *Skin Therapy Letter*, 18 (2): 5–7.
- Nefic H, Musanovic J, Metovic A, Kurteshi K, 2013. Chromosomal and Nuclear Alterations In Root Tip Cells of *Allium cepa* L. Induced by Alprazolam. *Medical Archives*, 67 (6): 388.
- Slobodkin LB, 1967. Toward A Predictive Theory of Evolution. In Lewontin, RC. (Ed.) *Population Biology and Evolution*, 187-205 p. Proceedings International Symposium, Syracuse University and NYS Science and Technology Foundation. Syracuse University Press, Syracuse, New York.
- Song BL, Li HY, Peng DR, 1989. In Vitro Spermicidal Activity of Parabens Against Human Spermatozoa. *Contraception*, 39 (3): 331–3355.
- Staykova TA, Ivanova EN, Velcheva IG, 2005. Cytogenetic Effect of Heavy Metal and Cyanide In Contaminated Waters from the Region of Southwest Bulgaria. *Journal of Cell and Molecular Biology*, 4: 41–46.
- Wei QX, 2004. Mutagenic Effects of Chromium Trioxide on Root Tip Cells of *Vicia faba*. *Journal of Zhejiang University Science*, 5: 1570–1576.
- Witorsch RJ, Thomas JA, 2010. Personal Care Products and Endocrine Disruption: A Critical Review of The Literature. *Critical Reviews in Toxicology*, 40 (3): 1–30.
- Yücel, 2006. *Canlılar ve Çevre*. <http://docplayer.biz.tr/4935493-Canlılar-ve-cevre-unite-amaclar-icindekiler-yazar-doc-dr-ersin-yucel.html>. (Erişim tarihi: 26 Ekim, 2017).

The Importance of the Conservation Agriculture for Turkey*

Sefa ALTİKAT¹, Emrah KUŞ¹, Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM¹, Alper GÜLBE²

ÖZET: Conservation agriculture (CA) is concerned with profitability and sustainability by optimizing agricultural procedures while conserving input and minimizing any impact on natural resources. Technologies that benefit the environment can often have negative effect on crop productivity and offer short-term profitability. CA is one of few practices that can enhance yield, economic returns, and food security while conserving the natural resources. The principles of the CA are zero-tillage, permanent soil cover and programming crop rotation or diversification in annual crops. However, CA practices have direct influence on climate regulation through carbon sequestration and less greenhouse gas emissions, and on regulation and provision of water through soil physical, chemical and biological properties. For the last couple of decades the degradation caused by agricultural activities increased linearly as a result of unsustainable intensification of agricultural production in Turkey. For this reason, it is necessary to apply the techniques which will protect both land and optimum production in the whole country. The aim of this research is emphasize the importance of the conservation farming in Turkey. In addition, measures and national strategies for the spread of CA throughout the country have been discussed in detail.

Anahtar Kelimeler: Conservation farming, conventional farming, no-tillage, soil tillage, Turkey.



Türkiye için Koruyucu Tarımın Önemi

ABSTRACT: Koruyucu tarım, girdileri koruyarak doğal kaynaklar üzerindeki etkiyi en aza indirip, tarımsal işlemleri kolaylaştırdığından dolayı faydalı ve sürdürülebilir bir üretim tekniğidir. Koruyucu tarım tekniği; verimi, ekonomik geri dönüşleri ve gıda güvenliğini artırabilmek için günümüzde kullanılan uygulamalardan biridir. Koruyucu tarımın ilkeleri; sıfır toprak işleme, kalıcı toprak örtüsü ve bitki münavebesidir. Bunlara ilaveten, koruyucu tarım uygulamaları, toprakta karbon birikimi ve daha az gaz yayılımı aracılığıyla iklim düzenlemesi üzerinde etkili olmaktadır. Ayrıca; suyun etkili bir şekilde kullanımını sağladığından dolayı bu yöntem; toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik kalite kriterlerinin de gelişmesine yardımcı olur. Son yıllarda Türkiye’de yoğun tarımsal üretim sonucu ülke topraklarının yapısında ciddi derecede bozulmalar başlamıştır. Bu nedenle ülke genelinde hem toprağı koruyacak hem de optimum üretim yapılabilecek üretim tekniklerinin uygulamaya konulması gerekmektedir. Bu araştırmanın amacı; Türkiye’deki koruyucu tarımın önemini vurgulamaktır. Buna ilaveten koruyucu tarımın ülke çapında yaygınlaşması için gerekli olan önlemler ve ülke stratejileri de detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

Keywords: Geleneksel tarım, koruyucu tarım, toprak işlemez tarım, toprak işleme, Türkiye.

¹ Sefa ALTİKAT (0000-0002-3472-4424), Emrah KUŞ (0000-0001-6880-5591), Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM (0000-0002-1593-4725), Iğdır University, Agriculture Faculty, Biosystem Engineering, Iğdır, Turkey

² Alper GÜLBE (0000-0002-6269-4410), Iğdır University, Vocational School Technical Science, Computer science, Iğdır, Turkey
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Sefa ALTİKAT, sefa.altikat@igdir.edu.tr

* Bu çalışma 09-11 Ekim 2017 tarihinde Iğdır-Türkiye’de düzenlenen II. International Iğdır Symposium’unda sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

INTRODUCTION

The world-wide population is growing rapidly, and as a result, agricultural production will be inadequate to feed the population in the forthcoming years. Because of this danger, countries have turned to manufacture more agricultural products. However, uncontrolled and unsustainable agricultural production in accordance with this purpose, leads to the depletion or destruction of the existing resources. The main indicators of this deterioration are declining water resources, wind and water erosion, reduced soil fertility, and low levels of water use by plants.

The predominantly sloping land in Turkey constitutes 6% of the total land area. This means that 76% of the land is susceptible to erosion. Turkey's existing arable land is mostly at risk of water (55%) and wind (5%) erosion. In addition, there is low organic matter content in 69% of the land as a result of applications such as continuous stubble burning or stubble collecting after harvest as well as continuous and non-rotational agricultural production on throughout the country. Furthermore, the intensive use of conventional tillage methods also reduces the content of organic matter in the soil.

The conventional tillage method causes more CO₂ emission from the soil to the atmosphere. Carbon is a component of organic matter and increases soil fertility. As a result of intensive soil tillage, soil organic carbon accumulation is reduced. Stubble is an important factor in conservation agriculture (CA). The stubble covering soil surface not only prevents erosion but also raises the quality criteria of the soil and increases the amount of organic matter in the soil.

According to the United Nations Food and Agriculture Organization (FAO), CA is defined as an approach to the management of agricultural ecosystems for improved and sustainable productivity, increased profitability and food safety while protecting the resources and the environment. CA applications have been successfully implemented in countries such as Brazil, Argentina, Australia and Canada.

No-tillage is among the protective agricultural practices. In this method, the seeds are sowed into the soil without tillage with the specially designed sowing machines. Because of the soil surface is covered with stubble, the soil is protected against wind and water erosion. In addition, the stubble on the soil surface increases the content of organic matter in the soil.

Besides because the soil is not cultivated, there is a significant reduction in CO₂ emissions from the soil to the atmosphere. Thus, carbon, the basic building block of organic matter, is trapped in soil. While the agricultural land where sowing is performed by means of no-tillage worldwide was 120 million hectares in 2009 (Derpsch, Friedrich, 2009), this value reached 155 million hectares in 2013 (Kassam, 2014).

Even though CA, especially no-tillage in Turkey, was introduced for the first time 45 years ago, the application of the method remained limited. Researches about the CA has been carried out in universities and state research institutes. However, the findings we not adequately explained to the farmers, and consequently the adoption of the method throughout the country was far less than expected.

In this research, the importance of CA practices and the importance of CA farming for Turkey is emphasized. In addition, national measures and strategies for the development of CA are also included.

Benefits of CA

CA is an application that improves productivity, economic return and food safety while preserving natural resources. CA practices benefit for both farmers on an individual basis and larger communities throughout the country. It is also an important way to deal with problems arising from climate change, especially in arid regions.

Increase in productivity is noticed at the CA system managed according to the rules. However, it needs time to observe this effect. The time for increase in productivity varies depending on factors like farmer experience, climatic factors, and soil structure. Efficiency of CA applications is usually observed after 4 years. Many studies emphasize that CA especially no-tillage method can be used very effectively in dry farming conditions. In CA, stubble left on the surface of the field increases the moisture holding capacity of the soil, reduces the evaporation and acts as a barrier on the soil surface.

CA may not be able to increase production in some cases. However, due to the reduction of production inputs, protective farming reduces costs and therefore increases the profitability. When evaluated in this way, the net economic contribution rate is higher compared to other systems. In many studies conducted in Turkey, lower production costs are obtained in the lands where CA is applied compared to traditional methods.

Principles of CA

CA has three basic principles. These basic principles are no-tillage, permanent soil cover and crop rotation. In the no-till system, the target is to plant into narrow lines drawn by using special machines without soil tillage. No-tillage agriculture is also known as direct seeding into the stubble. In this method, the moisture holding capacity of the soil is very high because of the soil surface covered with stubble.

In the case that the method is successfully applied, the physical and chemical quality criteria of soil will develop at a considerable level. Although the method of no-tillage is used extensively over the world, the situation in Turkey is not at a satisfactory level. In order for the direct seeding to the stubble method to be applied successfully, the farmers must be informed in depth about the method. Despite the fact that there are lots of scientific studies on the subject in Turkey, the findings has not been reflected on the producers.

Before using the method of direct seeding to the stubble, some aspects which will primarily affect the production, need to be examined in detail. Weed control for example, is one of the issues that must be studied up on before production. Also the nutrient element and pH level of the soil should be known. The soil surface to be as flat as possible is an important subject for machine performance. For this reason, it is also beneficial to make soil grading before sowing. The fault must be fixed before planting directly. This problem should be solved if there is excessive soil compaction before using the method. If the farmer is applying the method for the first time, only 10% of the total land area should be used for no-tillage. Crop rotation, green manure and cover plant should be used during the production periods. In addition, developments related to the direct sowing method should be followed closely.

In order to use the no-tillage method, at least one year of preparation is required. At this stage it is very important to carry out the soil tillage with the equipment that operates without overthrowing the soil. The crop obtained during the preparation phase must be harvested with harvesters. The stubble to be left on the soil surface must be uniformly distributed on the field. This prevents the sowing machine

from clogging at the time of sowing. No-tillage is completely different from the conventional tillage. One of the most important problems encountered in this method is weed control. In order to solve this problem, firstly we should have detailed knowledge about the type of weeds. In addition, it is necessary to know which medicines and when should be used with weeds. The herbicide active ingredient, the drug norm and the pH of the water are important for weed control. Moreover, nozzle type of the pulverizer which will be used in disinfection should not be ignored to be appropriate for the region applied.

Turkey's CA Potential and Problems

Compared to other countries in the region, Turkey seems to have many advantages in terms of CA. Turkey has an advanced and high-end agricultural machinery manufacturing capacity producing with the latest technology.

Also; agricultural machinery manufacturers have accelerated the production of direct sowing machines in recent years and their production amounts have reached at serious levels. Besides, machine manufacturers are also engaged in research and development (R&D) activities in close cooperation with universities and farmers to ensure that the produced machines are appropriate for the soil of the country.

There are agricultural research, development and publishing institutions in Turkey. The Ministry of Food, Agriculture and Livestock has a widespread service network throughout the country. Most of the protective agriculture investigations have been conducted at this institution. In addition, many universities have agricultural faculties, colleges, and technical schools.

It can be said that the biggest farmer organizations of Turkey are the chambers of agriculture partaking in all the provinces and almost in every municipality. They have an enormous potential to promote the use of CA. Some chambers of agriculture provide soil analysis laboratory services and technical consulting services to farmers. The proprietary level of tractors and sowing machines in Turkey is the highest in the world. Tractor ownership per hectare in Turkey coincides with the ninth place in the world (FAO, 2008). However, most of the existing tractors have completed their economic life.

Unlike other countries where agricultural chemicals are limited, all pesticides can be accessed in order to successfully implement CA practices in Turkey. Crop rotation is very important for preventive agriculture. All the seeds suitable for rotation in Turkey are on the market. There are also no sanctions and limitations during trade stage throughout the country for CA practices. In addition to these, Turkey has extensive trade agreements with many countries. CA research and development studies in Turkey have a history of nearly thirty years. Numerous scientific studies have been conducted in this area (Table 1). In addition, many research institutes and universities throughout the country carry out projects related to CA. (Table 2). Various subsidy programs provide support for farmers to purchase sustainable agricultural services like CA practices and specific agricultural machinery like no-till seeder.

In Turkey, some problems are experienced in the application of conservation tillage and no-tillage. Weed control is one of the most intense problems. Weed density is very high in the no-tillage method because the soil is not plowed. Effective crop rotation must be done to solve this problem. As a result of no-till applications which are carried out unknowingly, the total yield slopes down and the farmers are discouraged although they are at the beginning.

The stubble on the surface of the field is very important for conservation agriculture. Necessary stubble is neither sufficient nor uniformly distributed in order to be successful over the land in the applications throughout the country. This situation raises the weed pressure after seeding. Another frequently encountered problem is that the farmers must harvest by means of harvesters with flail mulcher unit

CA Strategy of Turkey

Most of the agricultural land in Turkey has been affected by intensive tillage, excessive irrigation and monoculture applications. The low variability in crop rotations across the country has weakened soil humus and significantly reduced micronutrients. The number of studies on crop rotation in Turkey is very few. CA practices have significant contributions to the revitalization of the degraded soil and ecosystem. CA based on parameters such as diversification and

development of natural crops in the country as well as the protection of natural resources is compatible with the agricultural strategy of Turkey. It can be said that the most suitable start point for Turkey's agricultural strategy is CA practices.

Some steps must be taken by the farmers to adopt a new method. These can be listed as follows; initial awareness, thought and desire to try technology, evaluation of the convenience and suitability of the technology, adaptation and improvement, evaluation of the benefits and risks of the technology.

There are a number of obstacles preventing the adoption of CA in Turkey. Foremost among them is the lack of knowledge of farmers about CA. Lack of information leads to unawareness of the benefits of CA. There are not enough planning and coordination units throughout the country. In addition, the initial investment costs in CA are higher than in other applications. The fragmentation of agricultural land prevents the implementation of CA practices in large areas. The decline in crop yield in the first years of CA is another factor affecting the spread of CA. Protective agriculture should be included in the national action plan. Thus, it can be ensured that spreads effectively throughout the country. In order to solve the problems in protective agricultural practices; establishment of a protective farming department in the Ministry of Food, Agriculture and Livestock, educational and publishing services should be made more effective and incentives should be at encouraging level.

CA should be included in national programs. The Ministry of Food, Agriculture and Livestock has contributed to agricultural productions with a number of subsidies. These methods are incentive programs, irrigation systems method and agricultural publishing activities. Farmers must benefit from state subsidies by registering the chambers of agriculture. Agricultural education in Turkey is housed in technical vocational high schools, two-year associate degree programs and four-year faculties of agriculture at universities, but; currently none of these schools have a CA program or department. It is important to place the education of CA into curricula at all levels of education. Additional financial support must be provided for manufacturers who produce with CA by the hand of government.

Table 1. Some of the past and ongoing conservation agriculture projects in Turkey

Subject	Location	Years	Systems	Crops	Researchers
Conservation tillage	East Anatolia	2003-2005	Rainfed and irrigation	Maize and sunflower	Prof. Dr. Ahmet ÇELİK Doç. Dr. Sefa ALTİKAT
No tillage	East Anatolia	2008-2011	Rainfed and irrigation	Vetch and wheat	Prof. Dr. Ahmet ÇELİK Doç. Dr. Sefa ALTİKAT
Conventional tillage and soil compaction	East Anatolia	2003-2005	Rainfed and irrigation	Wheat	Prof. Dr. Ahmet ÇELİK Doç. Dr. Sefa ALTİKAT
Conventional tillage and compaction	East Anatolia	2013-2014	Rainfed and irrigation	Corn	Prof. Dr. Ahmet ÇELİK Doç. Dr. Sefa ALTİKAT
Machinery and agronomy	Central Anatolia	2007-2009	Rainfed	Wheat, chickpea	Prof. Dr. Kazım Çarman
Soils and Agronomy	East Mediterranean	2006-2009	Rainfed and irrigation	Wheat, corn, soybean	Prof. Dr. İsmail ÇELİK
Machinery and agronomy	Aegean	2001-2002	Irrigation	Cotton as a second crop	Prof. Dr. Erdem Aykas
Tillage and soil	Black sea region	2007-2009	Rainfed	Corn	Prof. Dr. Engin Özgöz
Machinery 3E	Central Anatolia		Rainfed	Wheat-Fallow	Prof. Dr. Kazım Çarman
Soil	Central Anatolia		Rainfed	Wheat-legume	Agr. Eng. Derya Sürek
Agronomy and soil	Southeastern Anatolia		Rainfed	Wheat-fallow	Agr. Eng. Ahmet Çıkman
Weeds Agronomy	South Eastern Anatolia		Rainfed	Lentil	Agr. Eng. Murat Urgan
Agronomy, and machinery	Eastern Anatolia		Rainfed	Wheat, vetch and fallow	Agr. Eng. Zinnur Gözübüyük

Table 2. Some of the academic publication of no-tillage and conservation tillage

Subject	Location	Years	Crops	Researchers
Performance of no-till seeders	Mediterranean	2006	Maize	Karayel, 2009
Tillage and energy consumption	Mediterranean	2006-2007	Maize	Barut et al., 2011.
Residue management and crop yield	East Anatolia	2003-2006	Cotton	Gürsoy et al., 2010
Soil physical properties and crop yield	Southeastern Anatolia	2003-2004	Maize	Sessiz et al., 2010
Tillage systems and economic analyses	Aegean	2004-2005	Wheat	Yalçın et al., 2005
Tillage- energy analyses	Mediterranean	1999-2000	Corn	Öztürk et al., 2008
Tillage- biomass-nitrogen content	Mediterranean	2007-2008	Soybean	Doğan et al., 2011
Tillage-microbial properties	Mediterranean	2006-2009	Wheat	Çelik et al., 2011
Tillage-energy analyses-crop yield	Southeastern	2003-2004	Sunflower	Sessiz et al., 2008
Tillage-predators	Aegean	2000-2001	Cotton	Gençoğlu and Yalçın, 2004
Tillage hydraulic properties	East Anatolia	2000-2012	Wheat-vetch	Gözübüyük et al., 2014
Tillage –compaction-seed emergence	Eastern Anatolia	2006-2007	Red lentil	Altıkata and Çelik , 2011
Tillage-physical properties-crop yield	Eastern Anatolia	2004-2005	Maize	Çelik and Altıkata ., 2010
Tillage-CO ₂ emission, microbial population	Eastern Anatolia	2005-2006	Common vetch	Altıkata et al., 2010
Tillage-stubble-sowing performance-crop yield	Eastern Anatolia	2004-2005	Maize and sunflower	Altıkata S., 2012c
Tillage-soil physical properties seed emergence	Eastern Anatolia	2008-2009	Summer vetch-winter wheat	Altıkata and Çelik, 2012a
Tillage-soil physical properties-seed emergence	Eastern Anatolia	2008-2009	Vetch-wheat	Altıkata and Çelik , 2012a
Tillage and equipment	Eastern Anatolia	2008-2009	Wheat	Çelik and Altıkata, 2012
Tillage – Stubble distribution	Eastern Anatolia	2008-2009	Vetch-wheat	Altıkata and Çelik, 2012b Çelik A., 2012 19

CONCLUSION

Conservation Agriculture is the idea of direct production, taking into account the humanitarian needs and long-term effects of its activities on the environment and other living species. There are two important considerations in this production activity. These are production without polluting the environment and protecting natural resources. Generally, CA involves one of the methods of reducing, changing or removing soil tillage. Stubble is not-burned and remains on the ground throughout the year in the CA. As a result of

increased energy and labor costs in recent years, the profitability of agricultural products in our country is showing a tendency to decrease rapidly. This situation has led to some deviation of agricultural production from its target. Country markets are open to all countries in the world as well as agricultural products. In order to dominate the world market, it is absolutely necessary to sell the product cheaply and to present to the bazaar at reasonable prices. In this way, profitability will be maximized and natural resources and production of land will be protected. CA and no-tillage are of great importance for these reasons in Turkey.

REFERENCES

- Altıkat S, 2012. Effects of strip width and tractor forward speed on sowing uniformity of maize and sunflower. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 18:375-382.
- Altıkat S, Çelik A, 2011. The effects of tillage and intra-row compaction on seedbed properties and red lentil emergence under dry land conditions. *Soil & Tillage Research*, 114:1-8.
- Altıkat S, Çelik A, 2012a. Effects of different no-till seeders and tractor forward speeds on the soil physical properties and seed emergence of summer vetch and winter wheat. *Journal of Agricultural Sciences*, 18:21-30.
- Altıkat S, Çelik A, 2012b. The effects of different no-till seeder and tractor forward speeds on stubble distribution of summer vetch and winter wheat. *Journal of Agricultural Faculty of Atatürk University* 43: 149-156.
- Altıkat S, Çelik A, Bilen S, 2012c. Effects of various tillage systems on soil CO₂-C fluxes and bacteria and fungi populations in *Zea mays*. *African Journal of Agricultural Research*, 7:2926-2934.
- Barut Z, Ertekin C, Karaağaç H, 2011. Tillage effects on energy use for corn silage in Mediterranean Coastal of Turkey. *Energy*, 36: 5466-5475.
- Çelik A, Altıkat S, 2010. Effects of various strip widths and tractor forward speeds in strip tillage on soil physical properties and yield of silage corn. *Journal of Agricultural Science*, 16:169-179.
- Çelik A, Altıkat S, 2012. Seeding performance of no-till seeders equipment with different furrow openers, covering components and forward speeds for winter wheat. *Journal of Agricultural Science*, 18:226-238.
- Çelik I, Barut Z, Ortaş I, Gök M, Demirtaş A, Tulun Y, Akpınar C, 2011. Impacts of different tillage practices on some soil microbiological properties and crop yield under semi-arid Mediterranean conditions. *International Journal of Plant Production*, 5:237-254.
- Derpsch R, Friedrich T, 2009. Global overview of conservation agriculture adoption. Lead papers, 4th world congress on conservation agriculture, 4-7 February 2009, New Delhi, India.
- Doğan K, Çelik I, Gök M, Çoskan A 2011. Effect of different soil tillage methods on rhizobial nodulation, biomass and nitrogen content of second crop soybean. *African Journal of Microbiology Research*, 5:3186-3194.
- Gençsoy I, Yalçın I, 2004. The effects of different tillage systems on cotton pests and predators in cotton fields. *Asian Journal of Plant Sciences*, 3 : 39 - 44.
- Gözübüyük Z, Şahin Ü, Öztürk İ, Çelik A, Adıgüzel M, 2014. Tillage effects on certain physical and hydraulic properties of a loamy soil under a crop rotation in a semi-arid region with a cool climate. *Catena*. 118:195-205.
- Gürsoy S, Sessiz A, Malhi S, 2010. Short-term effects of tillage and residue management following cotton on grain yield and quality of wheat. *Field Crops Research*, 119: 260 – 268.
- Karayel D, 2009. Performance of a modified precision vacuum seeder for no-till sowing of maize and soybean. *Soil & Tillage Research*, 104: 121-125.
- Öztürk H, Ekinci K, Barut Z, 2008. Energy analysis of the tillage systems in second crop corn production. *Journal of Sustainable Agriculture*, 28: 25-37.
- Sessiz A, Alp A, Gürsoy S, 2010. Conservation and conventional tillage methods on selected soil physical properties and corn (*zea mays* l.) Yield and quality under cropping system in Turkey. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 16: 597-608.
- Sessiz A, Soğut T, Alp A, Esgici R, 2008. Tillage effects on sunflower (*helianthus annuus*, l.) Emergence, yield, quality, and fuel consumption in double cropping system. *Journal of Central European Agriculture*, 4:697-710.
- Yalçın H, Çakır E, Aykas E, 2005. Tillage parameters and economic analysis of direct seeding, minimum and conventional tillage in wheat. *Journal of Agronomy* 4:329-333
- FAO, 2015. Food and agriculture organization of the United Nations. <http://www.fao.org/ag/ca/>
- Kassam A, Derpsch R, Friedrich T, 2014. Global achievements in soil and water conservation: The case of Conservation Agriculture. *International Soil and Water Conservation Research*, 2(1), 5-13.
- FAO, 2008. Food and agriculture organization of the United Nations. Retrieved on, 15.

Modelling, Design and Control of a Single Phase Solid Oxide Fuel Cell based Power System

Doğan ÇELİK¹, Mehmet Emin MERAL¹

ABSTRACT: In an industrial power generation, power conversion is a significantly important concern. The power flow is seamless transmitted from fuel cell (FC) to electric grid through power converter components. This paper presents modelling and simulation of grid connected FC system. One of the most important types of FCs is that solid oxide fuel cell (SOFC) which has high-temperature technology, and fuel-flexible economic entitlement has been selected. The interconnection of the SOFC with a DC-DC converter and a DC-AC inverter for interfacing with the electric grid are modelled and simulated. DC-DC Boost converter is controlled by current and voltage based cascaded PI controller. Single phase adaptive filter based phase-locked loop (PLL) algorithm and pulse width modulation (PWM) is used for control of single phase DC-AC inverter. The simulation results show that the adaptive filter-PLL based control strategy is implemented for the control and synchronizing of the single phase electric grid connected SOFC system, successfully. All system components are developed by PSCAD/EMTDC simulation software.

Keywords: Adaptive filter, PLL, single phase inverter, solid oxide fuel cell



Tek Fazlı Katı Oksit Yakıt Hücresi tabanlı Güç Sisteminin Modellenmesi, Tasarlanması ve Kontrolü

ÖZET: Endüstriyel bir enerji üretiminde, güç dönüşümü önemli bir ilgi konusudur. Güç akışı, güç dönüştürücü bileşenleri tarafından yakıt hücresinden (YH) elektrik şebekesine kesintisiz olarak iletilir. Bu çalışmada, şebekeye bağlı YH sisteminin modellenmesi ve benzetim çalışması sunulmaktadır. Yüksek sıcaklık teknolojisine ve esnek yakıt ekonomisine sahip en önemli YH' den biri olan katı oksit yakıt hücresi (KOYH) seçilmiştir. KOYH' yi elektrik şebekesine bağlamak için bir DA-DA dönüştürücü ve bir DA-AA evirici ile ara bağlantıları modellenmiş ve benzetim çalışması yapılmıştır. DA-DA yükseltici dönüştürücü, akım ve gerilim tabanlı artarda bağlanmış oransal integral (OI) ile kontrol edilmiştir. Tek fazlı DA-AA eviricinin kontrolü için tek fazlı uyarlanabilir süzgeç- faz kitlemeli döngü (FKD) tabanlı kontrol stratejisi ve darbe genişlik modülasyonu (DGM) kullanılmıştır. Benzetim sonuçları, uyarlanabilir süzgeç-FKD tabanlı kontrol stratejisinin, tek fazlı elektrik şebekesine bağlı KOYH sisteminin kontrolü ve senkronizasyonu için başarıyla uygulandığını göstermektedir. Sistemin tüm bileşenleri PSCAD/EMTDC benzetim programı ile geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: FKD, katı oksit yakıt hücresi, tek fazlı evirici, uyarlanabilir süzgeç

¹ Doğan ÇELİK (0000-0002-8348-130X), Mehmet Emin MERAL (0000-0002-8348-130X), Van Yuzuncu Yıl University, Engineering Faculty, Electrical and Electronics Engineering, Van, Turkey
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehmet Emin MERAL, emeral@yyu.edu.tr

INTRODUCTION

The world energy consumption, population growth, industrialization based on technological development is rapidly increasing. Nowadays, declining reserves, polluting nature by fossil energy sources, the use of renewable resources have been raised. These resources are solar, wind, water power (hydrogen power, geothermal energy,) wave energy, tidal energy and hydrogen based fuel cells (FCs) system. Wind energy and solar system are depending on whether conditions. Therefore, they are intermittent and not reliable and these cause limiting the optimal utilization of these sources (Chandrakar, 2013). And so, FCs are significant energy source for those problems and FC is preferred in many existing applications such as transportation and stationary applications in recent years (Boccaletti et al., 2006; Shouman et al., 2012).

In electric grid connected systems, FC can be easily placed at any side in a power system. Therefore, proper controllers are required to tie FC system to electric grid with interface devices (boost converter and single phase inverter) (Salam et al., 2009). Some different studies are presented for single phase grid connected FC system in literature (Sharma and Mishra, 2017). Zhao et al. (2011) proposed a current based proportional

integral (PI) and proportional resonant (PR) controllers for current regulation at steady state error. Jang et al. (2011) and (2013) presented a second order generalized integrator based PR controller for active and reactive power controller in single phase system.

In this paper, single phase AF-PLL based power controller is proposed for control of single phase electric grid connected FC system. After the model of SOFC stack is developed in PSCAD/EMTDC software, it is connected to the electric grid via boost converter and single phase inverter. The current and voltage based cascaded PI controller is presented under variable DC load. The performance of proposed AF-PLL is examined under various cases such as start-up and voltage harmonics.

MATERIALS AND METHODS

Single phase SOFC is tied electric grid through by boost converter and single phase inverter (Figure 1). Cascaded PI controller and AF-PLL based power controller are developed for control of grid connected SOFC system. All system modules and controllers are developed by PSCAD/EMTDC software package. The parameters of the proposed test system for simulation are given in Table 1.

Table 1. The parameters of proposed test system

Parameters	Values
Converter input voltage	110 V
Converter output voltage	220 V
Grid	220V
System frequency	50 Hz
Load power	24 kW
Load values	10-12.5
	L
	0.3 mH
Filter	C
	1.5 uF

Solid oxide fuel cell (SOFC) model

In this paper, solid oxide fuel cell (SOFC) model is developed with fuel cell (FC) stack provided by PSCAD/EMTDC software. The equations for SOFC module is given between (1) and (9). The FC stack current is proportional to fuel flow. The flow rates of hydrogen and oxygen determine partial pressure of

hydrogen, oxygen and water (Tao et al., 2009). The stack voltage is depending on stack current, fuel flow and pressure of gases (Akkinapragada, 2007; Yang et al., 2014).

The partial pressure of hydrogen, oxygen and water (Yang et al., 2014) are given between equations (1) and (3) as follows;

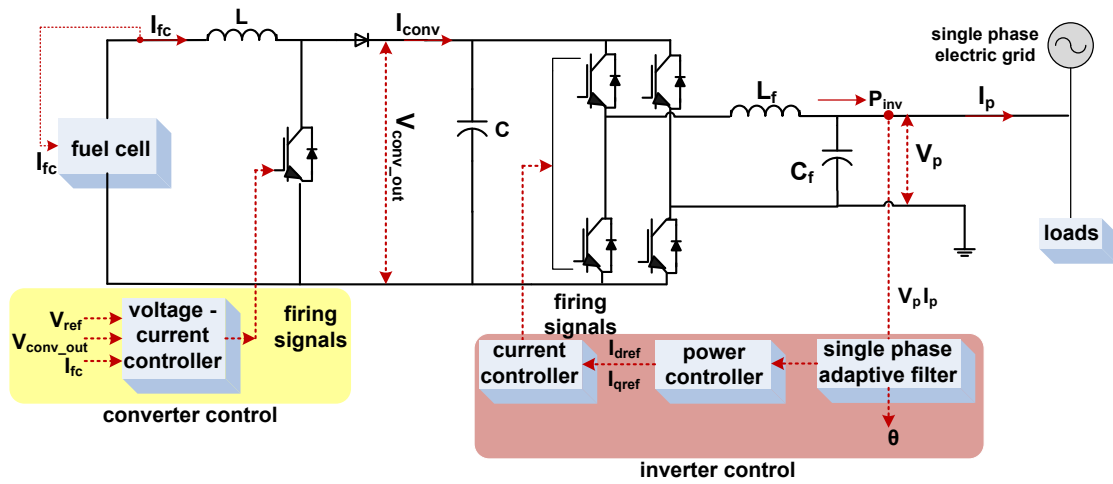


Figure 1. The proposed entire system configuration

$$P_{H_2} = \left(\frac{1}{KH_2} \right) (qH_2 - 2K_r \cdot I_{fc}) \quad (1)$$

$$P_{O_2} = \left(\frac{1}{KH_2O} \right) (qO_2 - 2K_r \cdot I_{fc}) \quad (2)$$

$$P_{H_2O} = \left(\frac{1}{KH_2O} \right) (2K_r \cdot I_{fc}) \quad (3)$$

The molar fuel flow for hydrogen reacting and oxygen reacting is given in equation (4) and (5) (Meral and Çelik, 2016);

$$qH_2^{rec} = 2K_r \cdot I_{fc} \quad (4)$$

$$qO_2^{rec} = \frac{qH_2}{rHO} \quad (5)$$

I_{ref} is the reference current ,

$$I_{ref} = \frac{P_{ref}}{V_{fc}} \quad (6)$$

$$I_{fc} = \frac{I_{ref}}{1 + \tau_e s} \quad (7)$$

The FC power can be derived as follow;

$$P_{fc} = N_0 V_{fc} I_{fc} \quad (8)$$

FC stack voltage is given by the Nernst equation.

$$V_{fc} = N_0 \left(E_0 + \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \right) - r I_{fc} \quad (9)$$

Nomenclatures for FC stack equations:

E_0 : Standard reversible cell potential (V),

r: Internal resistance of stack (Ω),

N_0 : Number of FC cell,

R: Universal gas constant (J/mol K),

T: FC stack temperature (K),

F: Faraday's constant (C/mol),

P_{H_2} : Partial pressure of hydrogen, oxygen and water

P_{O_2} : Partial pressure of oxygen

P_{H_2O} : Partial pressure of water

K_r : constant

Single-phase PLL

A PLL is a closed loop frequency control system that synchronizes for grid voltage and phase voltage. Adaptive filters (AF) provide fast tracking amplitude and phase angle of the input signal. This filter ensures many advantages, such as including generality, less complexity and computational burden and near optimum performance under distorted grid conditions. AF based phase locked loop (AF-PLL) extracts amplitude and phase angle of input signal. The measured output

signals from proposed AF-PLL can be used for fast synchronising and control of grid tied inverter.

The error signal from AF-PLL represents the deviation of the input signal from the output signal. V_p is the line to phase voltage of grid voltage as input signal to the PLL. θ is the phase angle of the tracked signal (Meral et al., 2014). The block diagram of a single phase AF-PLL is given In Figure 2. The estimated phase angle and amplitudes of output signals can be expressed as follows;

$$Apl(t+1) = Apl(t) + k_1 e(t) \sin\left(\theta(t) - \frac{\pi}{2}\right) \quad (10)$$

$$\theta(t+1) = \theta(t) + k_p k_v e(t) \sin(\theta(t)) + w(t) \quad (11)$$

The output signal of proposed PLL is termed as V_α which are given in discrete time in following.

$$V_\alpha(t) = Apl(t) \sin\left(\theta(t) - \frac{\pi}{2}\right) \quad (12)$$

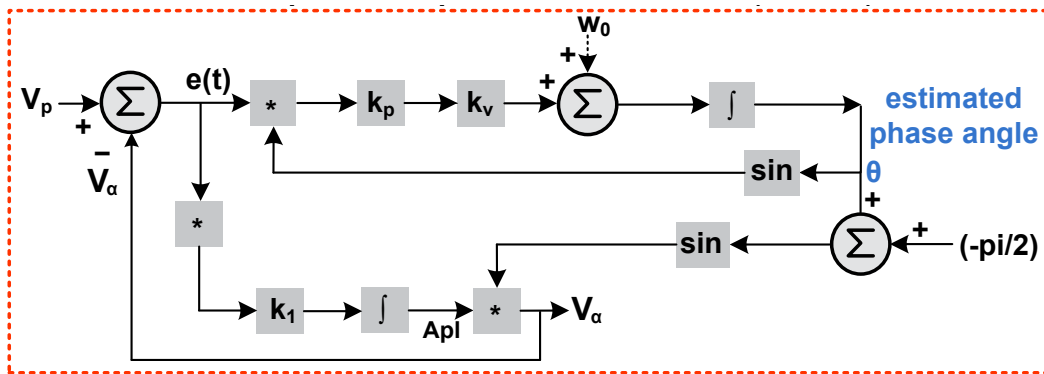


Figure 2. Block diagram of an adaptive filter based PLL

The control of fuel cell based power system

The control of grid-connected SOFC system is designed in Figure 3. As shown in Figure 3a and 3b, current and voltage based cascaded PI controllers are used for boost converter. The proposed AF-PLL based power controller is used for single phase inverter. The input current of boost converter is used for feedback control of FC system. In the control system, proposed AF-PLL synchronizes the electric grid connected single

phase inverter. AF-PLL generates phase angle to use in coordinate transformation for active and reactive power control. The difference between the reference active-reactive power and injected active-reactive power is regulated by inner-loop power controller. The reference currents are received from the outer-loop current PI controller. The reference voltage from PI controller is used into the control signal component of pulse width modulation (PWM).

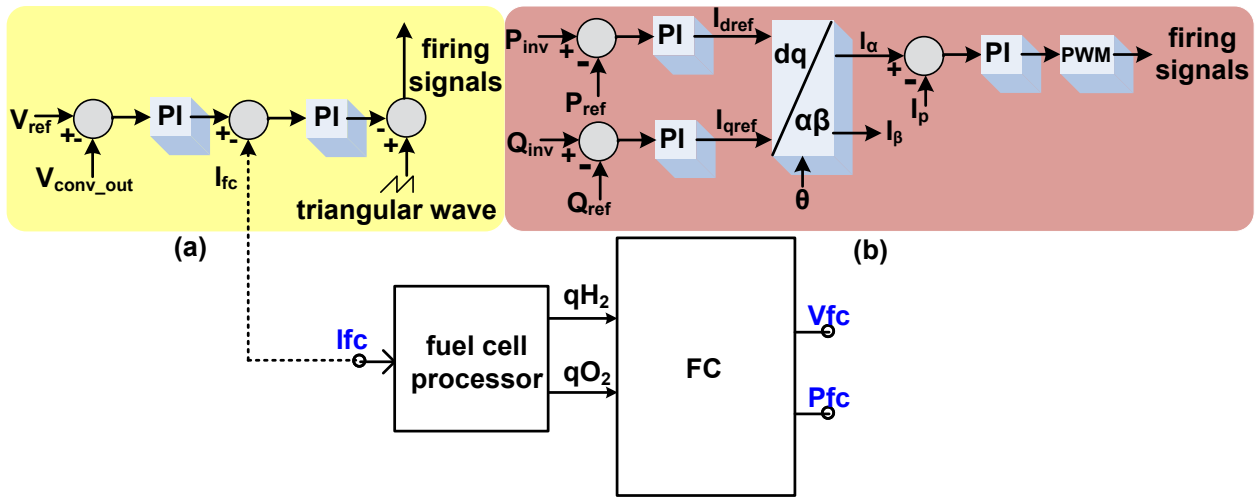


Figure 3. Control block diagram of; a) boost converter and b) grid connected single phase inverter

RESULTS AND DISCUSSIONS

The results show that, as stated in Figure 4a, the steady state error signal is almost zero for start-up of AF-PLL. It is possible to observe that the input reference signal (V_p) is fast tracking the output signals (V_α) of AF. The AF-PLL provides fast dynamic response (less than one period-

14ms). The performance of AF- PLL is examined under voltage harmonics. When voltage harmonics (5^{th} and 7^{th}) are injected to the electric grid, the proposed PLL extracts pure sinusoidal signals with low harmonic ripple errors in Figure 4b. Therefore, the phase error between input and output signals is highly low.

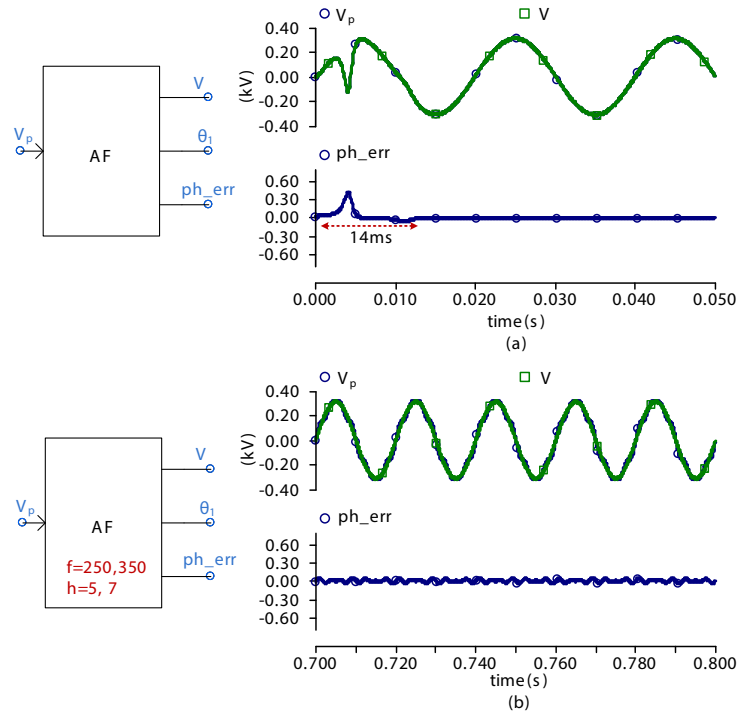


Figure 4. The results for AF-PLL; a) phase tracking for start-up and b) impact of voltage harmonics

The characteristic behaviour of SOFC system under various DC load condition is given Figure 5. The load values are changed from 10 ohm to 12.5 ohm. With increasing load values, FC output power and current decrease and voltage increases, proportionally (Figure 5a). In SOFC connected boost converter, the

impact of variable load on output voltage is examined. While converter output voltage is kept constant by favour of converter control under variation of load, converter output power and current change, inversely as shown in Figure 5b.

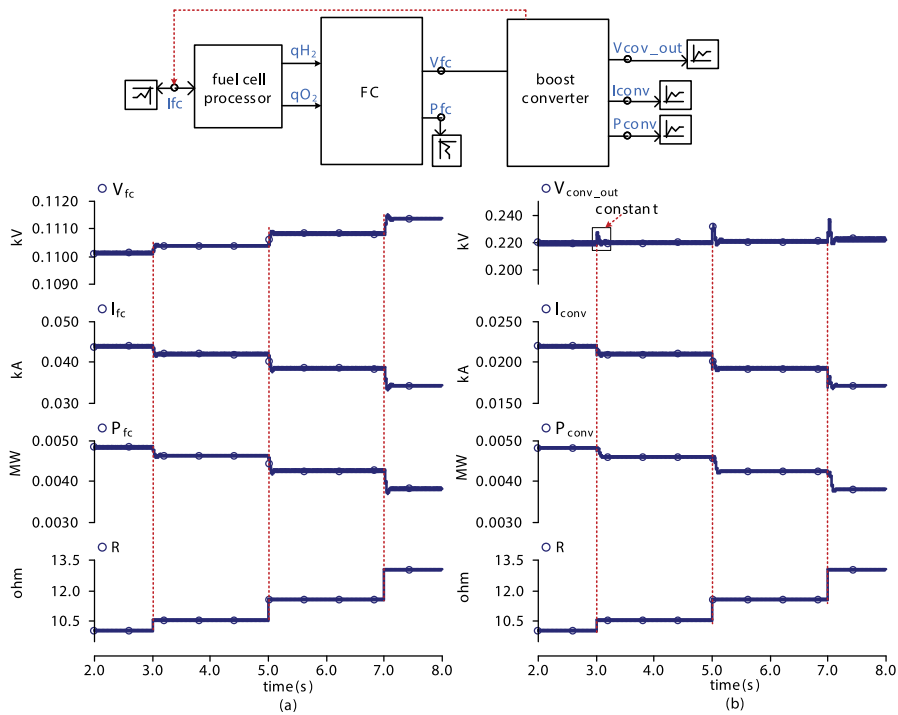


Figure 5. Using variation of DC load for; a) behaviour of SOFC system and b) converter output voltage, current and power

Figure 6 shows the SOFC output power, single phase inverter output power, electric grid power and load power. The SOFC supply power to inverter. AF-

PLL based power control algorithm provides a power balanced among single phase inverter, electric grid and load.

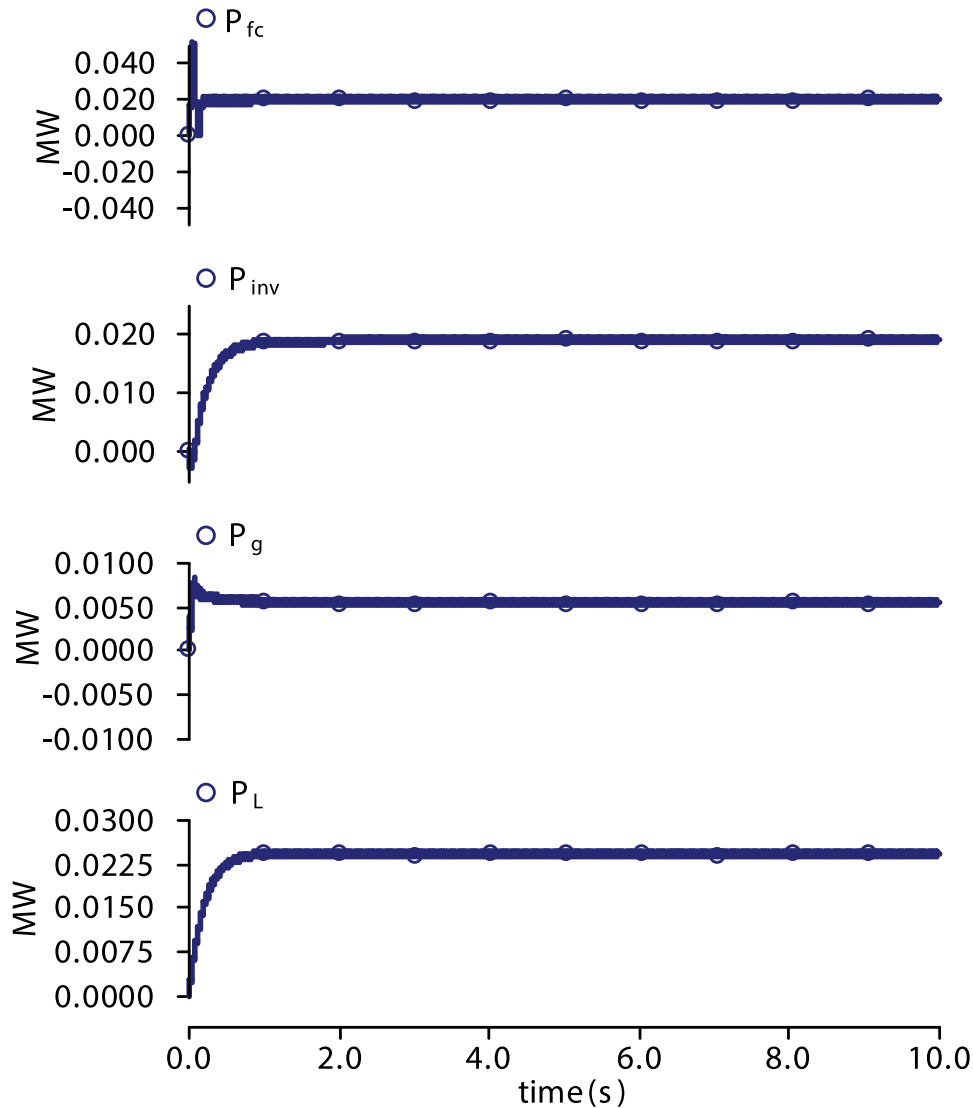


Figure 6. Results for power values of SOFC, inverter output, electric grid and load

CONCLUSION

In this paper, SOFC and its power electronic device have been developed in PSCAD software. It has been seen that boost converter is required to regulate and boost the FC's output voltage. This paper ensures that:

- The behaviour of SOFC is analysed and examined under various DC loads.
- Current-voltage based cascaded PI controller provides constant voltage under variable DC loads. However, instead of PI controller, an advanced

current controller can be used for current regulation at steady state.

- The proposed AF-PLL is effective technique that provides fast tracking (its start-up time is less than 14ms) and less affected voltage harmonic in single phase applications. However, the phase error between input and output signals is not completely minimized.
- AF-PLL based power control strategy has been used to control of single phase grid connected inverter, successfully.

REFERENCES

- Akkinapragada N, 2007. Dynamic modelling and simulations of solid oxide fuel cells for grid-tied applications, Faculty of the Graduate School of The University of Missouri-Rolla, Master Thesis, 93p.
- Boccaletti C, Duni G, Fabbri G, Santini E, 2006. Simulation models of fuel cell systems. 17th International Conference on Electrical Machines, July, Roma, Italy.
- Chandrakar Y, 2013. Comparison of open loop and closed loop models for dual input DC-DC boost converter. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 3: 307-311.
- Jang M, Ciobotaru M, Agelidis VG. 2011. Grid-connected fuel cell system based on a boost-inverter with a battery back-up unit. Power Electronics and ECCE Asia (ICPE & ECCE), 30 May-3 June, Jeju, South Korea.
- Jang M, Ciobotaru M, Agelidis VG, 2013. A single-phase grid-connected fuel cell system based on a boost-inverter. IEEE transactions on power electronics, 28: 279-288.
- Meral ME, Cuma MU, Teke A, Tümay M, Bayındır KÇ, 2014. Experimental and simulation based study of an adaptive filter controlled solid state transfer switch. Electrical Engineering, 96: 385-395.
- Meral, ME, Çelik, D, 2016. Grid Tied Fuel Cell System Using Single Phase PLL Based SOGI with PI and PR Current Controllers. Universal Journal of Electrical and Electronic Engineering, 4: 91-96.
- Salam AA, Mohamed A, Hannan MA, 2009. Improved control strategy for fuel cell and photovoltaic inverter in a micro-grid. Wseas Transactions on Power Systems, 4: 331-340.
- Sharma RK, Mishra S, 2017. Dynamic power management and control of PV PEM fuel Cell based standalone AC/DC microgrid using hybrid energy storage. IEEE Transactions on Industry Applications, 1-12.
- Shouman N, Hegazy Y, Sakr S. 2012. PSCAD Modeling and analysis of PEM fuel cell based distributed generators. Engineering and Technology (ICET), 10-11 October, Cairo, Egypt.
- Tao Z, Bi L, Yan L, Sun W, Zhu Z, Peng R, Liu W, 2009. A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC. Electrochemistry Communication, 11: 688-690.
- Yang Y, Luo X, Dai C, Chen W, Liu Z, Li Q, 2014. Dynamic modeling and dynamic responses of grid-connected fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 39: 14296-14305.
- Zhao, W, Lu DDC, Agelidis VG, 2011. Current control of grid-connected boost inverter with zero steady-state error. IEEE Transactions on Power Electronics, 26: 2825-2834.

Cr Katkılı ZnS Kuantum Noktalarının Karakterizasyonu ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi

Sabit HOROZ¹

ÖZET: Saf ve Cr katkılı ZnS kuantum nokta (QD) 'larının yapısal, optiksel, manyetiksel ve fotovoltaik özellikleri oda sıcaklığında incelendi. Saf ve Cr katkılı ZnS QD'ler içerisinde herhangi bir karışık faz bulunmadığı ve QD'lerin kübik yapıya sahip olduğu X-ışını kırınımı analizi ile doğrulandı. UV-visible absorpsiyon spektrumu ile Cr katkılı QD'lere ait dalga boylarının saf ZnS QD'lere nazaran mavi kayma gösterdiği gözlemlendi. Baska bir deyişle, ZnS QD'lerin yasak enerji aralığı Cr ile katkılандığında artış gösterdiği tespit edildi. Manyetik histerezis ölçümleri ile, Cr katkılı ZnS QD'lerin, süperparamanyetik davranış sergiledikleri gösterildi. Ayrıca, Saf ve Cr katkılı ZnS QD'lerin fotovoltaik özellikleri uyarılmış foton dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlar, Cr katkılı ZnS QD'lerin güneş pillerinin performansını artırmak için duyarlaştırıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Cr katkılı ZnS, fotovoltaik, karakterizasyon, kuantum noktaları

Characterization and Photovoltaic Properties of Cr-doped ZnS Quantum Dots

ABSTRACT: The structural, optical, magnetic and photovoltaic properties of pure and Cr doped ZnS quantum dots (QD) were investigated at room temperature. It was confirmed by X-ray diffraction analysis that there are no mixed phases in the pure and Cr doped ZnS QDs and that the QDs have a cubic structure. It was observed that the wavelengths of the Cr-doped QDs show a blue shift compared to pure ZnS QDs with the UV-visible absorption spectrum. In other words, the bandgap of ZnS QDs indicated an increase when it was doped with Cr. With magnetic hysteresis measurements, Cr-doped ZnS QDs were shown to exhibit superparamagnetic behavior at room temperature. In addition, the photovoltaic properties of pure and Cr doped ZnS QDs were investigated by incident photon-to-current efficiency (IPCE) measurements. The results show that Cr-doped ZnS QDs can be used as sensitizers to improve the performance of solar cells.

Keywords: Characterization, Cr-doped ZnS, photovoltaic, quantum dots

¹ Sabit HOROZ (0000-0002-3238-8789), Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Siirt, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Sabit HOROZ, sabithoroz@siirt.edu.tr

GİRİŞ

Kuantum noktaları (QD'ler), elektronik ve opto elektronik alanlarındaki uygulamalar için büyük bir potansiyele sahiptir (Dabbousi et al., 1997). Boyutları Bohr yarıçapından küçük veya eşit olduğunda QD' ler özel kimyasal ve fiziksel özellik gösterirler (Neeleswar et al., 2005). Bu durum, QD' lerin ayarlanabilir optiksel özelliklere sahip olmasına yol açar. Başka bir deyişle, optiksel özellikler QD' lerin boyutu ile ayarlanabilir ve bu da QD'lere fotovoltaik güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak işlevsellik kazandırır (Sambur et al., 2010; Ruhle et al., 2010).

Geçtiğimiz on yıllar boyunca, II-VI yarı iletken QD' lerin hazırlanması ve karakterizasyonu alanındaki gelişmeler, yeni malzemeler imal etme olanağı sağlamıştır. ZnS, daha iyi kimyasal kararlılığı ve çevre dostu olması nedeniyle, opto elektronik ve enerji uygulamaları için önemli bir fosfor olarak yaygın şekilde çalışılan yarıiletkenidir (Soo et al., 1994; Alivisatos, 1996; Wang et al., 2010).

Katkılı yarı iletken QD' ler, araştırma için yeni fırsatlar yaratılan yeni bir lüminesans malzeme sınıfıdır (Yang et al., 2005; Peng et al., 2005). Alternatif olarak, uyarılan elektronlar için bant aralığında tuzakları ve ayrık enerji durumlarını tanıtmak için en çok kullanılan yöntemlerden biri olan katkılama, yarı iletken QD' lerin elektriksel ve optiksel özelliklerini etkiler (Santra and Kamat, 2012). Mangan (Mn), krom (Cr), demir (Fe) gibi elementler katkı malzemesi olarak kullanılmıştır (Wang et al., 2015; Pazhanivelu et al., 2016; Srivastava et al., 2011). Katkılı yarı iletkenlerin optiksel özelliklerini inceleyen ilk çalışmalardan bir tanesi Bhargava et al. tarafından yapılmıştır (Bhargava et al., 1994). Yaptıkları çalışmada, katkılama dolayısı ile ZnS QD' lerin yüksek bir kuantum verimliliğine sahip olduğunu göstermişlerdir. Daha önceki çalışmamızda (Horoz et al., 2015) ZnS' ye ait band aralığında katkılama dolayısı ile oluşacak uzun ömürlü orta bant aralıklı durumlar, kuantum nokta tabanlı güneş pilleri uygulamaları için ZnS emilim spektrumunu arttırmak için önemli bir fırsat oluşturduğu rapor edilmiştir.

Katkılama işlemi QD' lerin optiksel özelliğini değiştirdiği gibi manyetik özellikleri de etkilemektedir. Seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler (DMS) olarak bilinen bu malzemeler spintronik cihazlarda kullanılmaktadır (Pearson et al., 2003). Katkı malzemesi olarak kullanılan elementler, manyetik olmayan ana örgü içinde rasgele dağılan yerel manyetik momentler

sağlayabilir ve exchange etkileşimi ile birbirleriyle çiftleşirler (Ren et al., 2007; Lakshmi et al., 2008; Kumar et al., 2011).

Uygulamaya bakıldığında, saf ve katkılı II-VI yarı iletken QD'ler, kuantum nokta tabanlı güneş pilleri (QDSSC) uygulamalarında sensitizörler olarak yaygın şekilde kullanılırken, katkılı ZnS QD'lerin fotovoltaik uygulamaları hakkında sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Rao et al., 2015). Bir önceki çalışmamızda, Mn, Eu ve Fe katkılı ZnS QD'ler kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilmiş ve bu malzemelerin kuantum nokta tabanlı güneş pillerinin verimliliği artıran duyarlaştırıcılar olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir (Horoz et al., 2015; Horoz et al., 2016; Horoz and Sahin, 2017). Yapılan literatür çalışmalarında, Cr katkılı ZnS QD'lerin fotovoltaik özellikleriyle ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

QD'ler, birkaç iyi bilinen tekniklerle sentezlenebilir. Bunlardan bazıları; spin kaplama (Lin et al., 2002), hidrotermal (So et al., 2011), fiziksel / termal buharlaştırma (Pan et al., 2005; Yuet al., 2006), darbeli lazer depolama (Horoz et al., 2012), kimyasal çöktürme (Kripal et al., 2010), kimyasal banyo depolama (Lazos et al., 2008) ve SILAR (Santra and Kamat, 2012). Kimyasal çöktürme yöntemi, basitliği ve kolaylığı nedeniyle en uygun yöntemlerden biridir. Kimyasal çöktürme tekniği, düşük maliyetli bir yöntemdir ve basit ortam koşulları ve ucuz laboratuvar ekipmanları gerektirir. Birçok numune, kimyasal çöktürme yöntemiyle birkaç saat içinde hazırlanabilir.

Mevcut çalışmada, oda sıcaklığında kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan saf ve Cr katkılı ZnS QD'lerin sentezi rapor edildi. Bu çalışmada, Cr katkılı ZnS QD'lerin fotovoltaik özellikleri ilk defa incelendi. Buna ek olarak, sentezlenen QD'lerin yapısal, optiksel ve manyetik özellikleri de çalışıldı.

MATERYAL VE YÖNTEM

Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler oda sıcaklığında kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Çinko asetat di-hidratat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) çinko kaynağı, krom nitrat ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) krom kaynağı ve sodyum sülfür (Na_2S) ise sülfür kaynağı olarak kullanıldı. Tipik çöktürme yöntemi ile saf ZnS QD'ler elde etmek için; 0.5 M $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 0.5 M Na_2S , 80 ml saf su içeren temiz iki beherde çözdürüldü. Daha sonra bu iki çözelti üçüncü bir behere transfer edilerek homojen bir yapı elde edilebilmesi için belli bir süre

karıştırıldı. Karıştırma işlemi durdurularak elde edilen çözeltinin dibe çökmesi beklenildi. Çöken örnek filtre kağıdı yardımıyla çözücünden uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen örnek bir kaç defa saf su ve etil alkol ile yıkanarak istenilmeyen bileşenler uzaklaştırıldı. Yıkama işleminden sonra, ıslak olan çökelek 10 saat boyunca 120 °C sıcaklıkta etüv'de ısıtılarak kurutuldu. Kuruyan ZnS örneği havanda öğütülerek ZnS QD'ler elde edildi.

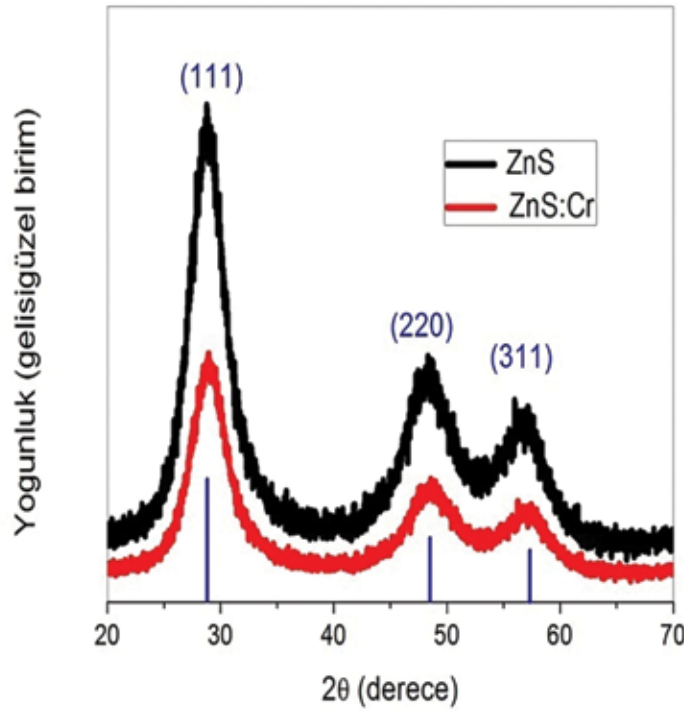
Cr katkılı ZnS QD'lerin kimyasal çöktürme tekniği ile sentezlenmesi için 0.5 M Zn (CH₃COO)₂·2H₂O sulu çözeltisinin üzerine 0.015 M Cr (NO₃)₃·9H₂O eklenerek yukarıda bahsedilen işlemler tekrarlandı.

Sentezlenen saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin yapısal, optiksel, manyetiksel ve fotovoltaik özellikleri sırasıyla; x-ışını kırınımı (XRD; Rigaku x-ışını kırınım

ölçeri (λ = 154.059 pm), ultraviyole- görünür bölge (UV-Vis; a Perkin-Elmer Lambda 2), manyetik alan (H) vs manyetizasyon (M) (fiziksel özellik ölçüm sistemi (PPMS)) ve uyarılmış foton dönüşüm verimi (IPCE; PCE-S20, 150 W Xe lamba ve monokromatörden oluşan monokromatik bir ışık kaynağı) ölçümleri ile incelendi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lere ait XRD desenleri şekil 1'de gösterilmektedir. 2θ değerlerindeki üç geniş tepe noktası, ZnS'nin kübik fazının (111), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPD No: 65-9585). İstenmeyen Cr bileşikleri veya safsızlık fazı gibi fazlardan kırınım zirveleri gözlenmediğinden Cr iyonlarının ZnS örgüsü içinde ikamet ettiği teyit edildi.



Şekil 1. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lere ait XRD desenleri.

Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için örgü sabiti (a), denklem 1'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + l^2 + k^2} \quad (1)$$

Burada; λ: XRD cihazına ait dalga boyu, θ: Bragg açısı, (hkl): kristal düzlemin Miller indeksidir. Çizelge

1, saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin (111) düzlemi için tepe konumu ve örgü sabitini göstermektedir.

Çizelge 1. ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için örgü sabitinin tayini.

Örnekler (QD'ler)	Düzlem	2 θ 'daki tepe noktası (derece)	Örgü sabiti (α) (Å)	Boyut (nm)
Saf ZnS	(111)	28.7	5.33	2.68
Cr katkılı ZnS	(111)	28.9	5.29	2.67

Çizelge 1'den görülebileceği gibi, saf ZnS QD'lere kıyasla, Cr katkılı ZnS QD'lerin (111) düzlemine karşılık gelen kırılma piki biraz yüksek açığa doğru kaymaktadır. Bu sonuç, Cr³⁺ iyonlarının Zn²⁺ iyonlarının yerini aldığını ve bunun sonucunda da örgü sabitlerinin azaldığını düşündürmektedir. Saf

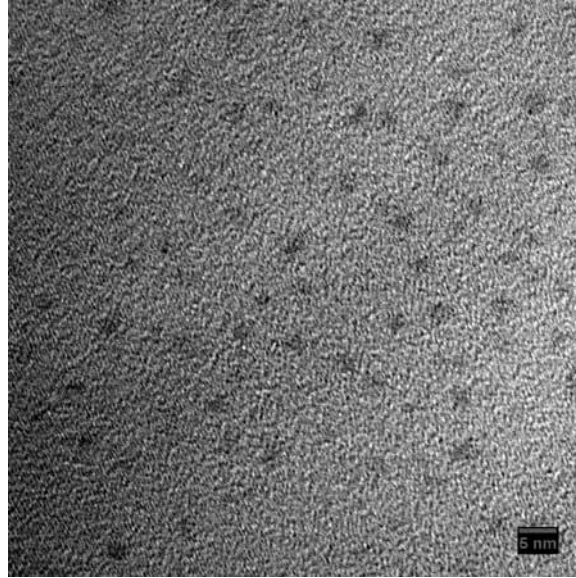
ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lere ait tüm geniş kırınım tepeleri, QD boyutlarının daha küçük olduğunu göstermektedir. QD'lerin ortalama parçacık boyutları, Denklem 2'de verilen Scherrer formülüyle nispeten güçlü (111), (220) ve (311) kırınımının pik genişliklerinden hesaplandı.

$$t = 0.9 \lambda / (\beta \cos\theta) \quad (2)$$

Burada t: QD'lerin ortalama boyutu, λ : x-ışınının dalga boyu, β : radyan olarak yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM) ve θ : Bragg'ın difraksiyon açısıdır. XRD pik genişliğinden bulunan saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin boyutları Çizelge 1 verilmektedir. Reddy et al. (Reddy et al., 2011) yaptığı çalışma ile tutarlı olan bu sonuç, parçacık boyutundaki azalmanın, boyut etkisi

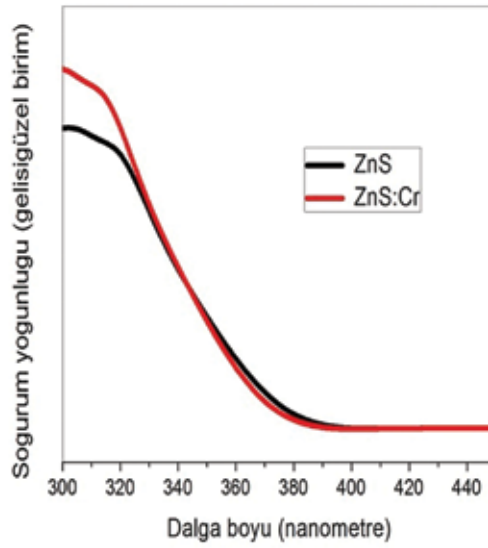
nedeniyle QD'lere ait XRD zirvelerinin β 'daki artışından açıkça ortaya çıktığını göstermektedir.

Boyut analizini yapmanın başka bir yolu, sentezlenen Cr katkılı ZnS QD'lere ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü almaktır. Şekil 2' de bu mikroskop yardımıyla elde edilen görüntü gösterilmektedir.

**Şekil 2.** Cr katkılı ZnS QD'lere ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü.

Şekilden de görüldüğü gibi Cr katkılı ZnS QD'lerin ortalama boyutları 3 nm civarındadır. Bu ortalama değer, XRD sonuçları baz alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen boyut değeri ile örtüşmektedir. Ayrıca, TEM görüntüsü, sentezlenen Cr katkılı ZnS

örneğin QD boyutunda olduğunun bir göstergesidir. Yarı iletken band aralığını değiştiren katkılardan dolayı kristal kusurları oluşabilir. Şekil 3, 300-450 nm dalga boyu aralığında saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin optik absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 3. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Parçacık boyutu ve yapısındaki kusurlar numunelerin sogurumunu değiştirebilir. UV-Vis absorpsiyon spektrumu, Cr katkılı ZnS QD'lerin, ZnS'ye kıyasla daha yüksek enerjiye kaydığını göstermektedir. Absorpsiyon kenarının, ZnS'ye Cr katkılı olduğu için

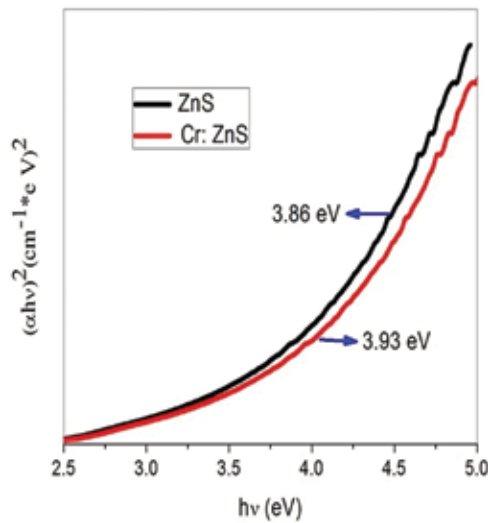
Kristal boyutundan kaynaklanabilecek bant aralığının arttığı anlamına gelen daha kısa dalga boylarına (mavi kayma) doğru kayması gözlemlendi.

Denklem 3 (Tauc eştliği) QD'lerin enerji band aralığını (E_g) hesaplamak için kullanıldı.

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Burada α : absorpsiyon katsayısı, $n = 1/2$ veya 2 sırasıyla doğrudan veya dolaylı izin verilen geçiş için, C: ilgili geçişler için karakteristik parametre, $h\nu$: foton

enerjisi ve E_g : enerji band aralığıdır. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ ait çizimler Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD 'lerin optik bant aralığının, $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ verilerinin kullanılarak belirlenmesi.

ZnS QD'ler, Cr katkılanmasından dolayı artan geniş bir bant aralığına (3.93 eV) sahip olduğu gözlemlendi. Absorpsiyon kenarındaki mavi kayma, numunedeki eksitonların kuantum kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır, bu da bireysel QD'lerin daha ayrı bir

enerji spektrumuna sahip olmalarına neden olmaktadır. Eşitlik 4' te verilen Brus (Brus, 1956) denklemi kullanılarak saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin parçacık boyutları hesaplandı.

$$E_{QDs} = E_{gap} + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (4)$$

Burada,, ölçümler sonucu elde edilen kuantum noktalarına band boşluğu değeri, h, Plank sabiti, ve sırasıyla elektron ve boşluğun etkin kütleleri, r ise sen-

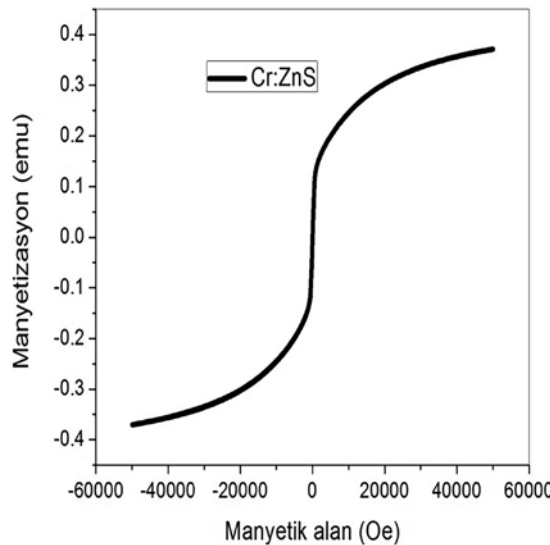
tezlenen örneklerin nanometer cinsinden boyutudur. Çizelge 2, elde edilen bant aralığını ve numuneler için hesaplanan boyutları göstermektedir.

Çizelge 2. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için elde edilen bant aralığı ve hesaplanan boyutlar.

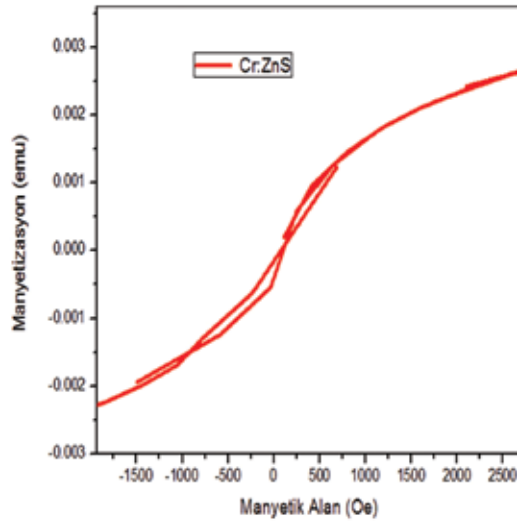
Örnekler (QD'ler)	Bant aralığı (eV)	Parçacık boyutu (nm)
Saf ZnS	3.86	2.33
Cr katkılı ZnS	3.93	2.28

Çizelge 2'den de açıkça görüldüğü gibi Cr katkılanması ZnS QD'lerin boyutunu azaltmakta ve bu durum, bant aralığı değerindeki artış ile ilgilidir. Bunun nedeni ZnS bulk üzerindeki kuantum sınırlandırma etkisine bağlıdır. Kuantum sınırlandırmanın kirlilik üzerindeki etkisi ana kristalin boyutuna bağlıdır. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin boyutları için elde edilen veriler, XRD analiz sonuçları kullanılarak elde edilen boyut değerleri ile uyum içindedir.

Cr, özellikle zengin elektron kabuğu yapılarına sahip önemli bir geçiş metali elementi ve iyonik yarıçapı (64 Å), Zn²⁺ (72Å) iyonik yarıçapından küçüktür, bu da Cr³⁺ nın ZnS kristal örgüsüne kolaylıkla girebileceğini ve örgüde Zn²⁺ yerine ikamet edebileceğini göstermektedir (Xie, 2010). Şekil 5 ve şekil 6 sırasıyla, Cr katkılı ZnS QD'ler için yüksek ve düşük manyetik alan aralığındaki manyetizasyon (M) –manyetik alan (H) eğrisini göstermektedir.



Şekil 5. Cr katkılı ZnS QD'ler için yüksek manyetik alan aralığındaki manyetizasyon (M) vs manyetik alan (H) eğrisi.



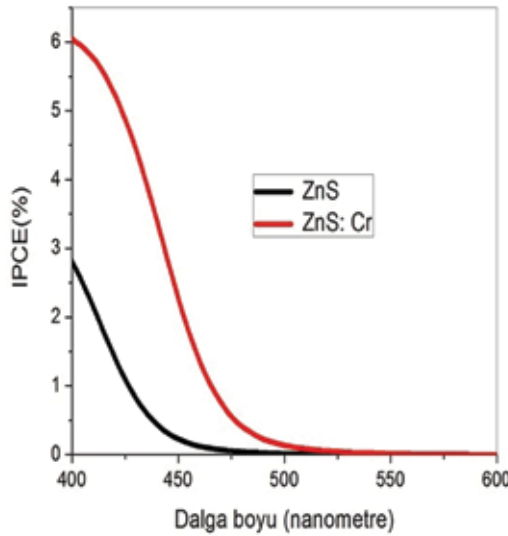
Şekil 6. Cr katkılı ZnS QD'ler için düşük manyetik alan aralığındaki manyetizasyon (M) vs manyetik alan (H) eğrisi.

Bir önceki çalışmamızda (Horoz, 2017), saf ZnS QD'lerin diamanyetik davranış sergiledikleri belirtilmişti. Fakat Şekil 6'da gösterildiği gibi düşük manyetik alan aralığında Cr katkılı ZnS QD'ler, bir pozitif manyetizasyona tepki vermektedir.

Sentezlenen örneğin eşlenmemiş d-elektronlarına sahip olması nedeniyle, ana ZnS örgüsüne ait elektron/delik ile sp-d veya d-d exchange etkileşimleri taşıyıcı-

lar tarafından görülebilir. Böylece elde edilen sonuç, Cr katkılı ZnS QD'lerin düşük sıcaklıkta süperparamanyetik bir hal aldığını göstermektedir.

Uyarılmış foton dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri ile üretilen örneklerin fotovoltaik özellikleri incelenebilir. Şekil 7, saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için farklı ışık dalga boylarında IPCE spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 7. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lere ait IPCE spektrumlarının karşılaştırılması.

İki önemli gözlem not edilmelidir. Bunlardan bir tanesi; küçük tanecik boyutuna sahip QD'lerin daha iyi IPCE verimliliğine sahip olmasıdır. 400 nm'de gözlenen IPCE verimliliği Cr katkılı ZnS QD'ler için % 6 iken saf ZnS QD'ler için bu değer yaklaşık % 3'tür. İkinci gözlem ise Cr katkılı ZnS QD'lerin ZnS kıyasla

daha geniş spektrumlu yanıt aralığına sahip olmasıdır. Li et al. Mn^{2+} : CdS QD'ler için benzer bir sonuç elde etmişlerdir (Li et al., 2014). Onlar Mn katkı maddesinin, QD'lerin spektral tepkisini arttırdığını bildirmişlerdir. Böylece dış devrelere daha fazla elektron aktarılır ve karanlık akımın oluşumu da engellenmiş olur.

SONUÇ

Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler başarılı bir şekilde kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen QD'lerin yapısal özellikleri XRD ölçümleri incelenmiş olup numunelerin kübik yapıya sahip olduğu tespit edildi. Elde edilen XRD verileri kullanılarak Cr katkılı ZnS QD'lerin (2.67 nm) saf ZnS QD'lere (2.68 nm) kıyasla daha küçük boyuta sahip olduğu bulundu. Üretilen QD'lerin optiksel özellikleri UV-Vis spektroskopisi kullanılarak inceledir. Bu ölçümler ışığında saf ZnS QD'lerin bant aralığı 3.86 eV olarak tespit edilirken Cr katkılı ZnS QD'lerin bant aralığı 3.93 eV olarak bulundu. Bunun altında yatan sebep ise bulk ZnS üzerinde ki kuantum sınırlandırma etkisi ile açıklanabilir.

Elde edilen bant aralıkları kullanılarak QD'lerin boyutları hesaplanmış ve bulunan sonuçların XRD sonuçları ile örtüştüğü gözlemlendi. Cr katkılı ZnS QD'lerin manyetik özellikleri, manyetizasyon (M) vs manyetik alan (H) ölçümü yapılarak incelendi. M-H eğrisi kullanılarak, Cr katkılı ZnS QD'lerin süperparamanyetik bir davranış sergilediği tespit edildi. Son olarak, uyarılmış foton dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri yapılarak QD'lerin fotovoltaiik özellikleri incelendi. Saf ZnS QD'ler % 3 verim sağlarken, bu değer Cr katkılı ZnS QD'ler için % 6 olarak bulundu. Verimlilikte yaklaşık olarak %100 lük bir artış gözlemlendi. Böylece, Cr katkılanması, ZnS QD'lere ait verimliliğinin artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır.

KAYNAKLAR

- Alivisatos AP, 1996. Semiconductor clusters nanocrystals and quantum dots. *Science* 271: 933-937.
- Bhargava RN, Gallagher D, Hong X, Nurmikko A, 1994. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Physical Review Letters* 72:416.
- Brus L. 1956. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J. Phys. Chem.* 90: 2555-2560.
- Dabbousi SO, Viejo JR, Mikulec FV, Heine JR, Mattousi H, Ober R, Jensen KF, Bawendi MG, 1997. (CdSe) ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *Journal of Physical Chemistry* 101: 9463-9475.
- Horoz S, 2017. Effect of Eu²⁺ doping on structural, optical, magnetic and photovoltaic properties of ZnS quantum dots. *Superlattices and Microstructures* 2017: 1-7.
- Horoz S, Dai Q, Maloney FS, Yakami BR, Pikal JM, Zhang X, Wang J, Wang W, Tang J, 2015. Absorption induced by Mn-doping of ZnS for improved sensitized quantum dot solar cells. *Physical Review Applied*. 3:024011.
- Horoz S, Liu L, Dai Q, Yakami BR, Pikal JM, Wang W, Tang J, 2012. CdSe quantum dots synthesized by laser ablation in water and their photovoltaic applications. *Appl. Phys. Lett.* 101: 223902.
- Horoz S, Sahin O, 2017. Investigations of structural, optical, and photovoltaic properties of Fe-alloyed ZnS quantum dots. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28: 9559-9565.
- Horoz S, Yakami BR, Poudyal U, Pikal JM, Wang W, Tang J, 2016. Controlled synthesis of Eu²⁺ and Eu³⁺ doped ZnS quantum dots and their photovoltaic and magnetic properties. *AIP Advanced*. 6:045119.
- Kripal R, Gupta AK, Mishta SK, Srivastava K, Pandey AC, Prakash SG, 2010. Photoluminescence and photoconductivity of ZnS: Mn²⁺ nanoparticles synthesized via co-precipitation method. *Spectrochimica Acta Part A*. 76: 523-530.
- Kumar S, Kumar S, Verma NK, Chakarvarti SK, 2011. Room temperature ferromagnetic behavior of Eu doped Cd_{1-x}Zn_xS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 22:523-526.
- Lakshmi PVB, Raj KS, Ramahandran K, 2008. Synthesis and characterization of nano ZnS doped with Mn. *Crystal and Research Technology* 44:153-158.
- Lazos CG, Rosendo E, Juarez H, Salgado GG, Diaz T, Falfan MR, Olivia AI, Quintana P, Aguilar DH, Cauich W, 2008. Hexagonal Phase of CdS Thin Films Obtained by Oscillating Chemical Bath. *Journal of the Electrochemical Society* 155, 158-162.
- Li T, Zhou X, Zhou H, 2014. Effect of Mn Doping on Properties of CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy*. 2014: 569763.
- Lin CF, Liang EZ, Shih SM, Su WF, 2002. CdS Nanoparticle Light-Emitting Diode on Si. In *Symposium on Integrated Optoelectronic Devices; International Society for Optics and Photonics*. 102.
- Neeleswar S, Chen CL, Tsai CB, Chen YY, 2005, 2005. Size-dependent properties of CdSe quantum dots. *Physical Review B* 71: 201307.
- Pazhanivelu V, Selvadurai APB, Zhao Y, Thiagarajan R, Murugraj R, 2016. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO:Co nanoparticles by co-precipitation method. *Physics B: Condensed Matter*. 481: 91-96.
- Pearton SJ, Abernathy CR, Overberg ME, Thaler GT, Norton DP, 2003. Wide band gap ferromagnetic semiconductor and oxides. *Journal of Applied Physics* 93:1.
- Peng WQ, Qu SC, Cong GW, Wang ZG, 2005. Optical and magnetic properties of ZnS nanoparticles doped with Mn²⁺. *Journal of Crystal Growth* 282: 179-185.
- Rao SS, Durga IK, Varma CVT, Punnoose D, Kim SK, Kim HJ, 2015. Enhance the performance of quantum dot-sensitized solar cell by manganese-doped ZnS films as a passivation layer. *Organic Electronics*. 26: 200-207.

- Ren G, Lin Z, Wang C, Liu W, Zhang J, Huang F, Liang J, 2007. Relationship between the coprecipitation mechanism doping structure and physical properties of Zn_{1-x}CoxS nanocrystallites. *Nanotechnology* 18: 035705.
- Ruhle S, Shalom M, Zaban A, 2010. Quantum –dot-sensitized solar cells. *Chem Physical Chemistry* 11: 2290-2304.
- Sambur JB, Novet T, Parkinson BA, 2010. Multiple exciton collection in sensitized photovoltaic system. *Science* 63: 63-66.
- Santra PK, Kamat PV, 2012. Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Strategy to Boost Efficiency over 5%. *Journal of American Chemical Society* 134: 2508-2511
- So WW, Jang JS, Rhee YW, Kim KJ, Moon SJ, 2001. Preparation of nanosized crystalline CdS particles by the hydrothermal treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 237: 136–141.
- Pan A, Yang H, Liu R, Yu R, Zou B, Wang Z, 2005. Color-Tunable Photoluminescence of Alloyed CdS x Se_{1-x} Nanobelts. *Journal of the American Chemical Society*. 127: 15692-15693.
- Soo YS, Ming ZH, Huang, SW, Kao YH, Bhargava RN, Gallagher D, 1994. Local structures around Mn luminescent centers in Mn-doped nanocrystals of ZnS. *Physical Review B* 50: 7602
- Srivastava P, Kumar P, Singh K, 2011. Room temperature ferromagnetism in magiz sized Cr doped CdS diluted magnetic semiconducting quantum dots. *Journal of Nanoparticles Research*. 13:5077-5085.
- Wang L, Xu, X, Yuan X, 2010. Preparation and photoluminescent properties of doped nanoparticles of ZnS by solid-state reaction. *Journal of Luminescence* 130: 137-140.
- Wang Q, Liu X, Wei X, Dai J, Li W, 2015. Ferromagnetic property of Co and Ni doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*. 2015: 371582.
- Xie J, 2010. First-principles study on the magnetism in ZnS-based diluted magnetic semiconductors. *J. Magn. Magn. Mater.* 322: 37-41.
- Yang H, Santra, S, Holloway P, 2005. Syntheses and applications of Mn-doped II-VI semiconductor nanocrystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5: 1364-1375.
- Yu LM, Zhu CC, Fan XH, Qi LJ, Yan W, 2006. CdS/SiO₂ nanowire arrays and CdS nanobelt synthesized by thermal evaporation. *Journal of Zhejiang University Science A*. 7: 1956-1960.

İkinci Tip BSCCO Süper İletkenlerine Y (İttriyum) Katkılmasının Etkileri

Hakan GÜNDOĞMUŞ¹

ÖZET: Bu çalışmada, sol-gel yöntemi ile hazırlanan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$ ve 0.20) süperiletkeninin yapısal ve manyetik özelliklerine Y (İttriyum) katkısının etkileri araştırılmıştır. Ca elementinin yerine Y elementinin kısmi olarak yer değiştirmesi ile oluşan süperiletken örneklerin özellikleri enerji dağılımlı spektroskopisi (EDX), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve alternatif akım manyetik duyguluk ölçümleri ile incelenmiştir. XRD sonuçları, Bi-(2212) fazının Y konsantrasyonundan bağımsız olarak ana faz olduğunu, enerji dağılımlı spektroskopisi ölçümlerinden istenilen kompozisyon değerlerinde örneklerin oluştuğunu, SEM sonuçları ise Y-miktarının artmasıyla örneklerin mikro-yapılarının bozulduğu tespit edilmiştir. AC manyetik duyguluk ölçüm sonuçları ise artan Y katkısı ile kritik sıcaklık değerlerinin azaldığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Fiziksel Özellikler, sol-gel tekniği, süperiletkenlik



Effects of Y (Yttrium) Addition on Second Type BSCCO Superconductors

ABSTRACT: In this study, the effects of Y (Yttrium) addition on the structural and magnetic properties of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$ and 0.20) superconductors that were prepared by sol-gel method were investigated. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and alternating current magnetic susceptibility measurements performed for the superconducting samples with partial substitution of Y element instead of Ca element. The XRD results showed that the main phase was independent of the Y concentration of the Bi- (2212) phase, according to from the energy-dispersive spectroscopic measurements samples were formed desired compositional values and the SEM results showed that the microstructures of the samples destroyed by increasing the Y-amount. The results of AC magnetic susceptibility measurements showed that the critical temperature values decreased with increasing Y contribution.

Keywords: Physical properties, sol-gel technique, superconductivity

¹ Hakan GÜNDOĞMUŞ (0000-0003-4118-0207), Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Hakkari, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hakan GÜNDOĞMUŞ, hkngundogmus@gmail.com

GİRİŞ

Bi-tabanlı süperiletkenler olan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ (BSCCO) ($n = 1,2,3$) keşfedildikten sonra BSCCO sistemlerinde fiziksel ve manyetik özelliklerini arttırmak için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Bednorz et al., 1986; Maeda et al., 1988; Bednorz et al., 1988).

Genel formülü $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ olan Bi tabanlı süperiletkenlerde $n = 1, 2$ ve 3 olan üç iyi bilinen faz bulunmaktadır. “n” rakamları, malzemenin süperiletkenlik özelliklerinden sorumlu kristal yapıdaki Cu-O tabakalarını belirtir. Bu farklı fazların geçiş sıcaklıkları birim hücre başına Cu-O tabakalarının sayısı ile ilişkilidir ve bu fazların süperiletkenlerin karakterize özelliği olan kritik sıcaklık “ T_c ” değerleri sırası ile $25, 90$ ve 110 K 'dir (Maeda et al., 1988).

BSCCO sistemleri için malzeme hazırlama teknikleri, süperiletken malzemelerin ileri teknoloji ürünlerinde kullanılabilmesi adına sistemde yapılabilen değiştirmeler kadar önemlidir. Süperiletken malzeme hazırlama yöntemleri arasında geleneksel katı-hal tepkime yöntemi, sol-gel metodu ve PEI (polyethylenimine) gibi yöntemler yer almaktadır (Ruiz et al., 1993; Sotelo et al., 1997; Gündoğmuş, 2017). Sistem yapısında yüksek kaliteye sahip kristalografik anizotropi, yeterli bir tanecik yöneliminden edilecek yüksek geçiş sıcaklığı T_c , BSCCO'nun tane uyumu iyileştirilmesi, yüksek kaliteli bantlar ve tellerin yanı sıra gelişmiş elektrik özelliklerine sahip dökme malzemeler üretmek için bir avantajdır. Bu özellikleri geliştirmek için BSCCO numunelerinin Ca bölgesi tarafına katyon katkılama çalışmaları yaygın olarak yapılır (Khalil 2003; Kölemen et al., 2006; Gündoğmuş, 2017).

Bu çalışmada, Y'nin Ca ile yer değiştirmesinin yapısal ve süperiletken özelliklerinin araştırılması için sinterleme aşamasına da bağlı olarak istenilen ikinci tip BSCCO fazının büyük oranda oluşmasına olanak sağlayan sol-gel metodu kullanıldı. Hazırlanan süperiletken numunelerin fiziksel ve süperiletkenlik özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı.

Hazırlanan numuneler, enerji dağılımlı spektroskopisi (EDX), X-ışını toz difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve AC manyetik duygunluk ölçümleri kullanılarak karakterize edildi.

MATERYAL VE YÖNTEM

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ örnekleri $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$ ve 0.20 oranında Y katkılaması yapılarak Bi_2O_3 (98 %, Panreac), SrCO_3 (98.5 %, Panreac), CaCO_3 (98.5 %, Panreac), CuO (98 %, Panreac) ve $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Alfa Aesar) ticari tozlarının kullanımı ile sol-gel yöntemi kullanılarak hazırlandı. Tüm elementler ısıtma ocağı kullanılarak yavaş yavaş ısıtılarak damıtılmış suda çözülmüştür. Yoğunlaştırılmış nitrik asit (HNO_3), karışım üzerine çözeltinin açık mavi rengini almasına kadar çözelti üzerine yavaş bir şekilde eklenildi.

Berrak açık mavi solüsyon elde edildikten sonra etilen glikol ilave edildi ve solüsyonun koyu mavi renge dönüştürülmesi sağlandı. Bir ısıtma ocağı yardımı ile su ve nitrik asidin ortamdan uzaklaştırılması için buharlaştırılması (~% 85 hacim) sağlandı ve yoğunlaştırılmış solüsyon, çok koyu mavi renkli bir macun ortaya çıkıncaya kadar 75°C 'de ısıtma ocağı üzerine yerleştirildi. Isıtma işlemi sonucunda kahverengi buharların (azot oksitlerin) solüsyondan serbest bırakılmasıyla birlikte çok ince bir toz üretildi. Elde edilen numuneler agat havanda öğütüldü ve numuneler 5 ton basınç uygulanarak pelet haline getirildi. Numuneler Protherm marka yüksek sıcaklık fırınında 750 ve 800°C 'de 12 saat süreyle iki kez kalsine edilmiştir. Bu adımlardan sonra havada tavlama işlemi gerçekleştirildi ve iki aşamadan oluştu: 850°C 'de 60 saat, ardından 810°C 'de 12 saat ve son olarak havadan oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Kolaylık olması adına, $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$ ve 0.20 örnekleri A, B, C, D, E ve F olarak adlandırılmıştır.

Faz tespiti, X ışını toz difraksiyon ölçümleri Rigaku D / max-B cihazı kullanılarak $2\theta = 10^\circ$ ile 60° arasında sabit bir tarama oranı ile oda sıcaklığında süperiletken örnekler üzerinde gerçekleştirildi.

Mikro yapısal karakterizasyon, tavlama işleminden sonra numunelerin cilalanmış uzunlamasına kesitleri üzerinde bir enerji dağılımlı spektroskopisi (EDX) sistemi ile donatılmış bir taramalı elektron mikroskopu (SEM, JEOL JSM 6400) üzerinde yapılmıştır. Numunelerin A.C. duygunluk ölçümleri 80 Am^{-1} alan ve 125 Hz 'lik frekans altında $45\text{-}100 \text{ K}$ sıcaklık aralığında Lake Shore 7130 A.C. susceptometer sistemi ile yapılmıştır.

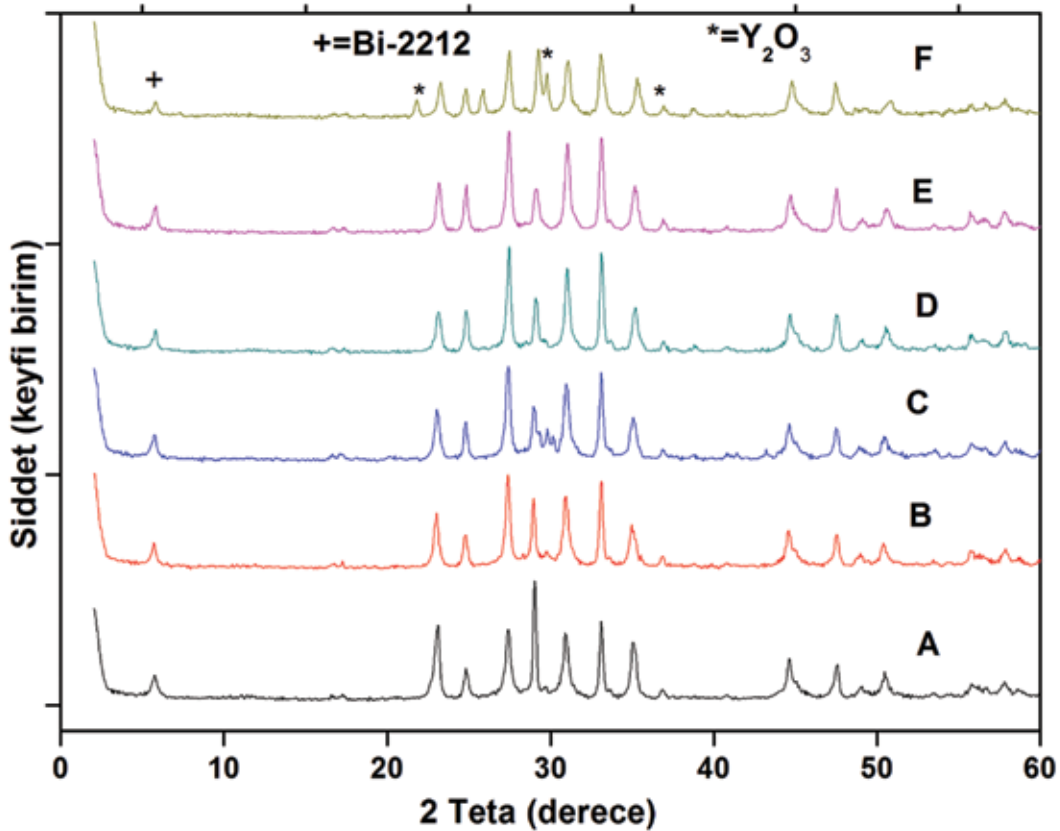
BULGULAR VE TARTIŞMA

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_6$ süperiletken numunelerine ait X ışınları kırınım desenleri Şekil 1’de gösterilmektedir. Bi-2212 fazının karakteristik piklerine $2\theta=5.7^\circ$, 24.8° , 27.5° , 31.1° ve 35° de rastlanılmıştır (Maeda et al., 1988). Şekil 1’den de anlaşıldığı gibi Bi-2212 fazı esas fazdır (Gündoğmuş, 2017).

Y_2O_3 gibi safsızlık fazları da artan Y x katkı değerleri sonucunda yapıda ortaya çıkmaktadır. Pik

yükseklikleri oluşan kristal boyutları ile orantılı olarak değişmektedir. Bi-2212 fazına ait $2\theta=5.7^\circ$ ve $2\theta=28.9^\circ$ piklerin şiddeti kristal için alınan ölçüm değerlerinin çeşitli değişkenlere bağlı olarak kıyaslanması sonucunda kristalit boyutlarındaki değişimin tanecik boyutlarındaki değişimi etkilediği ve bu değişimde XRD piklerindeki değişimlere paralel olduğu gözlemlendi.

Artan Y (İtriyum) katkılması sonucunda 28.9° değerinde yapısal kusur oluştuğu ölçülen değerlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 1. A, B, C, D, E ve F örneklerinin XRD sonuçları

Numunelerin $2\theta=5.7^\circ$ ve $2\theta=28.9^\circ$ kristalit büyüklükleri Debye-Scherer formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Cullity and Weymouth, 1957). Numunelerin $2\theta=5.5^\circ$ ve 28.9° kristalit boyutları, $2\theta=28.9^\circ$ için maksimum pik yükseklikleri, ortalama tanecik boyutları Çizelge 1’de gösterilmektedir. XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır. Malzemelerin

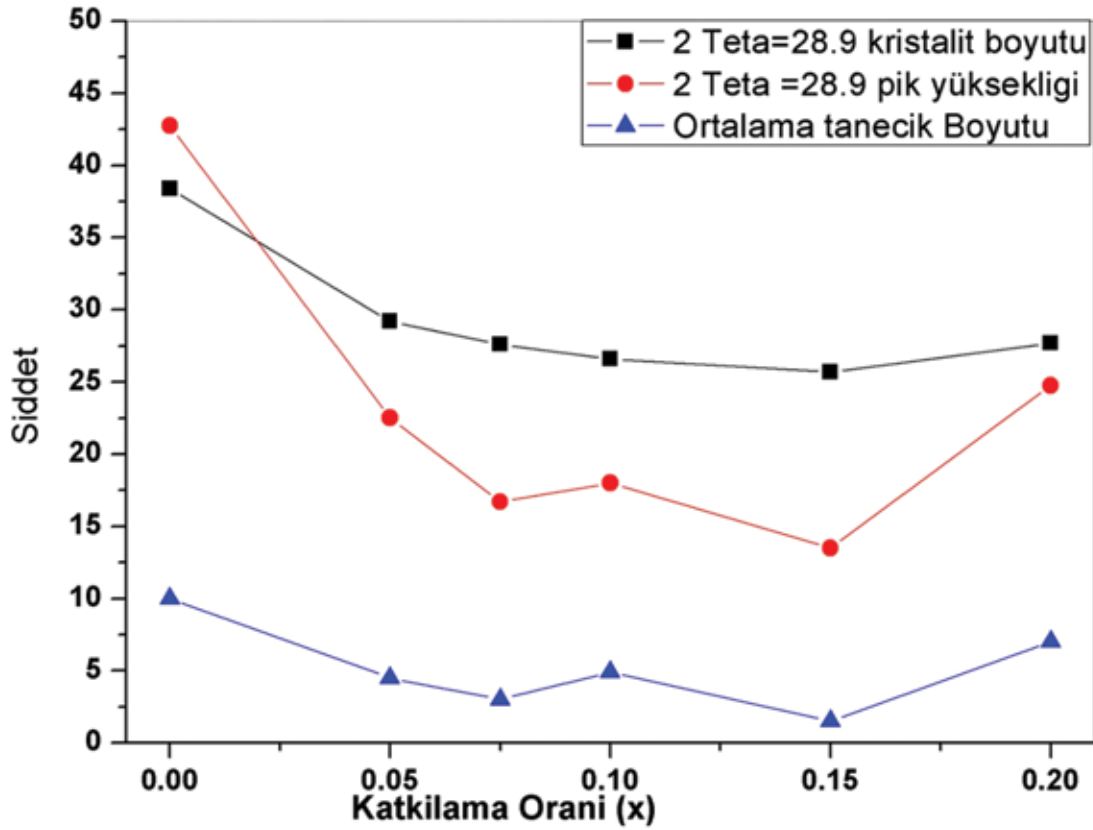
kristalit büyüklükleri manyetik ve süperiletkenlik özelliklerini ile doğrudan etkilemektedir. Süperiletken numunelerde artan Y değerleri ile birlikte ortalama kristal büyüklükleri azalmaktadır ve bunun sonucunda tanecikler arasındaki bağlantıların artması ile birlikte daha büyük direnç oluşması süperiletken bölgelerin azalmasına neden olur (Gündoğmuş, 2017).

Çizelge 1. A, B, C, D, E ve F örneklerinin, $2\theta=5.5$ ve 28.9° kristalit boyutları, $2\theta=28.9^\circ$ için maksimum pik yükseklikleri, ortalama tanecik boyutları ve süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları

Numune Adı	$2\theta=5.7^\circ$ kristalit boyutu(Å)	$2\theta=28.9^\circ$ kristalit boyutu(Å)	$2\theta=28.9^\circ$ pik yüksekliği (h)	Ortalama tanecik boyutu (Å)	Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ($T_{c,onset}$ K)
A	20.09	38.4	42.7524	10	85.5 K
B	30.8	29.2	22.5013	4.5	89.8 K
C	25	27.6	16.7029	3	90.2 K
D	28.3	26.6	18.0011	4.9	84.3 K
E	24.2	25.7	13.5007	1.5	89.7 K
F	26.35	27.7	24.75	7	84.6 K

Şekil 2’de A, B, C, D, E ve F örneklerinin artan Y değerlerine karşılık $2\theta=28.9^\circ$ için maksimum pik yüksekliği ve ortalama tanecik boyutuna karşılık grafiği bulunmaktadır. Artan x konsantrasyon değerleri ile birlikte ortalama kristal tanecik boyutları önemli bir şekilde azalmaktadır. En büyük kristal boyutu katkısız

örneğimize ait olup; yine bu örneğimizde kristalit boyutu ve en yüksek pik değerine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Artan Y (itriyum) katkı miktarına göre kristal büyüklükleri tanecikler arasındaki bağlantıları artırarak oluşan direnç sonucunda süperiletken yapının bozulduğunu söyleyebiliriz.

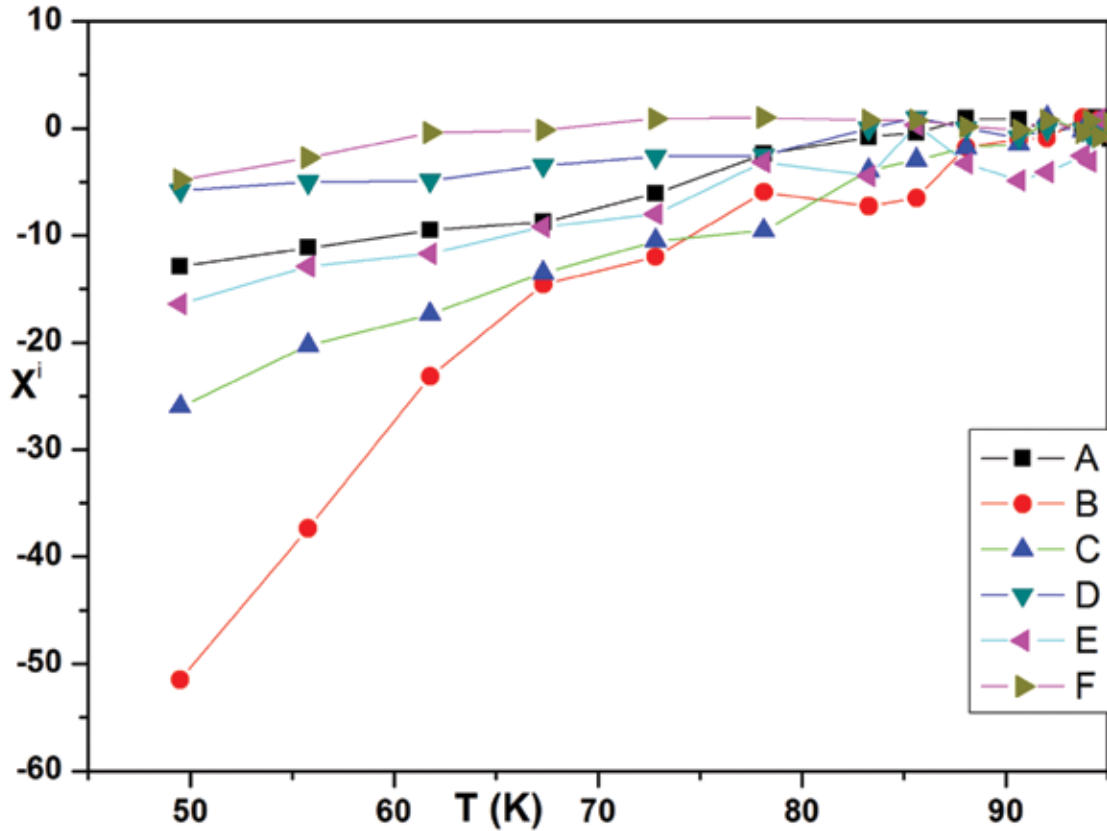


Şekil 2. A, B, C, D, E ve F örneklerinin artan Y değerlerine karşılık $2\theta=28.9^\circ$ için maksimum pik yüksekliği ve ortalama tanecik boyutu

A.C. Manyetik Duygunluk Ölçümleri

A.C. duygunluk ölçümleri 80 A.m⁻¹ alan ve 125 Hz'lik frekans altında 45-100 K sıcaklık aralığında

yapıldı. Şekil 3'te ölçüm sonuçları görülmektedir ve elde edilen süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ($T_{c.onset}$) Çizelge 1' de gösterilmiştir.



Şekil 3. A, B, C, D, E, F ve G örneklerine ait A.C. duygunluk grafikleri

Tanecikli yapı nedeniyle BSCCO sisteminde düşük sıcaklık bölgesinde görülen adım tanecik arası geçişini gösterir. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ($T_{c.onset}$), numunelerin içerisinde süperiletken olmayan fazların kaynağı tanecikler arasındaki zayıf bağlardan dolayı ortaya çıkmaktadır.

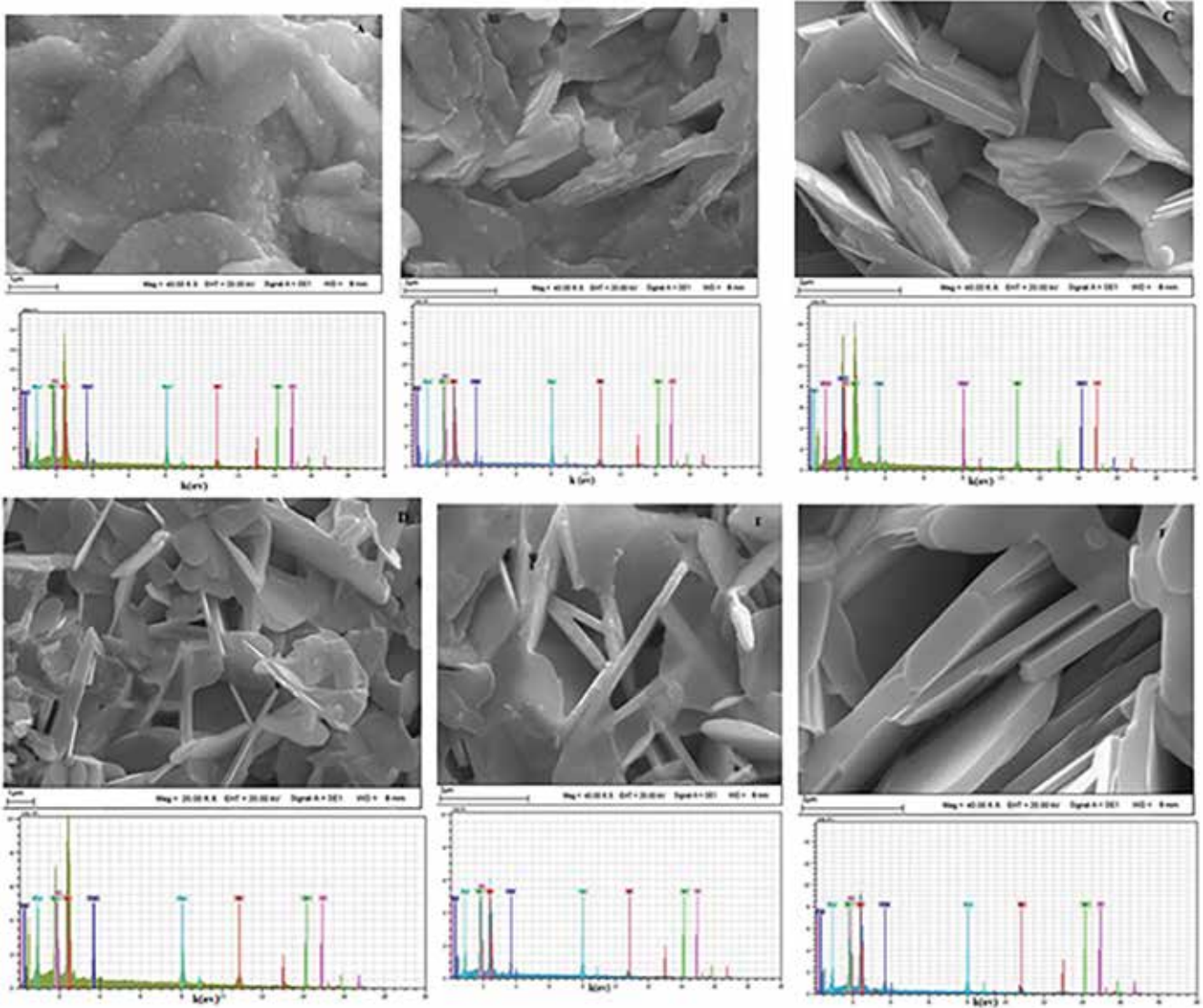
En düşük $T_{c.onset}$ değeri D numunesinde en yüksek $T_{c.onset}$ değeri ise C numunesinden ölçülmüştür. E numunesinin Yttrium (Y) ve $T_{c.onset}$ miktarının artması, kritik geçiş sıcaklığı $T_{c.onset}$ 'nin sistematik olarak değiştiği kolayca görülebilir.

Bu davranışların temel nedeni, parçalı yapıların ve ikinci fazların etkisinin ile birlikte görülmesidir. Numunelerin süperiletkenlik özellikleri zayıf

tanecik sınırındaki manyetik alanın bu sınırlardan malzemeye nüfus ederek olumsuz etkilenmiştir ve bu sonuçlar, Bi-2212 fazının Y'nin artmasıyla bozulacağı XRD ölçümlerimizi desteklemiştir.

Numunelerin Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDX)

SEM analizi süperiletken numunelerin ısı işlem uygulandıktan sonra kristal yapılarında oluşan değişimleri ve atomik yüzdelerde oluşan değişimler analiz edildi. Saf BSCCO ve artan Y katkısı ile hazırlanan $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_6$ süperiletken numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ örneklerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumu a) $x=0.0$, b) $x=0.05$, c) $x=0.075$, d) $x=0.10$, e) $x=0.15$ ve f) $x=0.20$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ bileşiğinde $x=0,0$ saf numunesi BSCCO süperiletken ailesinin özelliği olan tabakalı yapıya sahip olduğu ve bu yönü ile saf numunenin süperiletken özelliği negatif yönde etkileyen iğne şeklinde yapıların numunenin içerisinde oluşmadığını böylece süperiletkenliği olumsuz yönde etkileyen tabakalar arası boşlukların ve tabakalar arası zayıf bağlantıların oluşmadığı görülmektedir. Artan Y katkı değerleri ile hazırlanan diğer süperiletken numunelerin yapısında tabakalı yapıdan iğne gibi yapılara doğru bir yönelim olduğunu ve bunun sonucunda homojen olmayan bir kristal yapının açığa çıktığı görülmektedir. Artan Y konsantrasyonu ile numune yapılarında boşlukların artarak tabakalar arası zayıf etkileşmeyi artırdığını görmekteyiz. Bu

sonuçlar Çizelge 1.'de yer alan süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ($T_{c,onset}$) değerleri ile uyumludur. Bileşiklerin her birinin seçilen bir bölümünün kantitatif analizleri enerji dağılımlı spektroskopi EDX analizi ile yapıldı. Şekil 4'te bulunan EDX analizi sonuçları element yüzdelерinin hazırlanan süperiletken numuneler için büyük ölçüde istenilen kompozisyonda oluştuğunu göstermektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, $x=0.0, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$ ve 0.20 değerlerine sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ örnekleri sol gel tekniği ile hazırlandı ve artan Y-konsantrasyonuna bağlı olarak enerji dağılımlı spektroskopi EDX, XRD,

SEM ve A.C manyetik duyunluk analizleri yapıldı. Bileşiklerin her birinin seçilen bir bölümünün kantitatif analizleri enerji dağılımlı spektroskopi EDX analizi ile yapıldı ve bu analiz sonuçları element yüzdelerinin hazırlanan süperiletken numuneler için büyük ölçüde istenilen kompozisyonda oluştuğunu görüldü. SEM fotoğraflarından artan Y katkı değerleri ile hazırlanan diğer süperiletken numunelerin yapısında tabakalı yapıdan iğne gibi yapılara doğru bir yönelim olduğunu ve bunun sonucunda homojen olmayan bir kristal yapının açığa çıktığı görülmektedir. A.C manyetik

duyunluk en düşük $T_{c,onset}$ değeri D numunesinde en yüksek $T_{c,onset}$ değeri ise C numunesinden ölçülmüştür. E numunesinin Yttrium (Y) ve $T_{c,onset}$ miktarının artması, kritik geçiş sıcaklığı T_c 'nin sistematik olarak değiştiği kolayca görülebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi MF2014BAP3 no' lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Bednorz JG, Müller KA, 1988. Perovskite-Type oxides—The New Approach to High- T_c Superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 60: 585-600.
- Bednorz JG, Muller KA, Uchida S, Takagi H, 1986. *Jap. JAP Letters to Appear. Z. Phys. B*, 64:189-193.
- Cullity BD, Weymouth JW, 1957. *Elements of X-Ray Diffraction. American Journal of Physics*, 25: 390-394.
- Gündoğmuş H, 2017. The Effect of Y Substitution on Bi-2212 Superconductor by Sol-gel Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28: 12598-12605.
- Khalil SM, 2003. Effect of Y^{3+} Substitution for Ca on the Transport and Mechanical Properties of $Bi_2 Sr_2 Ca_{1-x} Y_x Cu_2 O_8$ System. *Journal Phys. and Chem. of Solids*, 64: 855-61.
- Kölemen U, Uzun O, Yilmazlar M, Güçlü N, Yanmaz E, 2006. Hardness and Microstructural Analysis of $Bi_{1.6} Pb_{0.4} Sr_2 Ca_{2-x} Sm_x Cu_3 O_y$ Polycrystalline Superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 415: 300-306.
- Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, 1988. A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Japanese Journal of App. Physics*, 27: 209-210.
- Ruiz MT, De la Fuente GF, Bada A, Blasco J, Castro M, Sotelo A, Larrea A, Lera F, Rilio C, Navarro R, 1993. Solution-Based Synthesis Routes to $(Bi_{1-x} Pb_x)_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_{10+y}$. *Journal of Materials Research*, 8: 1268-1276.
- Sotelo A, Szillat H, Majewski P, Aldinger F, 1997. Rapid Synthesis of the Bi-2212 Phase by a Polymer Matrix Method. *Superconductor Science and Technology*, 10: 717-20.

Yeşil Lazer Uygulaması İçin Gadolinyum Borogermanat Camlarındaki Tb³⁺ İyonlarının Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi*

Melis GÖKÇE¹

ÖZET: 30B₂O₃-40GeO₂-(30-x)Gd₂O₃-xTb₂O₃ (x=1,2,3,5 ve 7 % mol) kompozisyonuna sahip cam sistemleri eritme tavlama yöntemi ile sentezlenmiştir. Hazırlanan camların optik ve lüminesans özellikleri soğurma, fotolüminesans ve bozunma zamanı ölçümleri ile incelenmiştir. Tb³⁺ katkılı borogermanat camlarının 378 nm uyarma altında elde edilen fotolüminesans spektrumları yeşil bölgede şiddetli yayınlanma (⁵D₄→⁷F_J, J = 3,4,5 ve 6) ve mavi bölgede zayıf yayınlanma (⁵D₃→⁷F_J, J = 3,4 ve 5) piklerinden oluşmaktadır. Bunların arasında en şiddetli ⁵D₄→⁷F₅ (541 nm) geçişi yeşil yayınlanma göstermektedir. x=5 katkı miktarından sonra konsantrasyon baskılanması gözlenmiştir. ⁵D₄→⁷F₅ ve ⁵D₃→⁷F₄ yayınlanma piklerinin alanlarının oranı olan yeşil-mavi değerleri (G/B) Tb³⁺ iyon konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Tb³⁺ iyonunun ⁵D₄→⁷F₅ geçişinin bozunma zamanı 1.801 ms olarak bulunmuştur. Hazırlanan camların elde edilen renk koordinatları CIE diyagramının yeşil bölgesinde yer almaktadır.

Anahtar Kelimeler: Borogermanat, cam, lüminesans, terbiyum



Investigation of Luminescence Properties of Tb³⁺ Ions In Gadolinium Borogermanate Glasses For Green Laser Application

ABSTRACT: Tb³⁺ doped borogermanate glasses with 30B₂O₃-40GeO₂-(30-x)Gd₂O₃-xTb₂O₃ (x=1,2,3,5 and 7 mol%) composition have been prepared by conventional melt quenching technique. The optical and luminescence properties of prepared glasses were characterized by absorption, photoluminescence and decay time measurements. The photoluminescence spectra of Tb³⁺ doped borogermanate glasses exhibit intense emission in green region (⁵D₄→⁷F_J, J = 3,4,5 and 6) and weak emission in blue region (⁵D₃→⁷F_J, J = 3,4 and 5) under 378 nm excitation. Among them ⁵D₄→⁷F₅ transition (541 nm) gives the most intense green emission. Concentration quenching is observed beyond the doping level of x=5. The ratios of integrated emission intensities of ⁵D₄→⁷F₅ to ⁴D₃→⁷F₄ transitions called as green to blue ratio (G/B) have been evaluated as a function of Tb³⁺ ion concentration. Decay time of ⁵D₄→⁷F₅ transition of Tb³⁺ ions was found to be 1.801 ms. The color coordinates of the prepared glasses are located at the green region of the CIE diagram.

Keywords: Borogermanate, glass, luminescence, terbium

¹ Melis GÖKÇE (0000-0001-7741-7961), Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Aydın, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Melis GÖKÇE, mgokce@adu.edu.tr

* Bu çalışma 06-09 Eylül 2016 tarihinde Muğla-Türkiye’de düzenlenen 32. Uluslararası Fizik Kongresi’nde sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Lüminesans malzemeler katihal aydınlatma ve ekran teknolojilerinde önemli bir rol oynamaktadır. Diğer malzemelere kıyasla camlar, maliyetlerinin düşük olması, kolay şekillendirilebilmeleri, yüksek konsantrasyonlarda nadir toprak (NT) iyonu katkısının yapılabilmesi, yüksek geçirgenliğe ve daha homojen lüminesansa sahip olmaları gibi çeşitli avantajlara sahiptir. NT iyonları içinde, Tb^{+3} , $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ geçişinden kaynaklanan yeşil yayınlanması (yaklaşık 540 nm) nedeni ile ilgi çekmektedir. Tb^{+3} iyonunun optik ve lüminesans özellikleri silikat (Sun et al., 2010; Zu et al., 2011), borat (Loos et al., 2017), bizmutborat (Chen et al., 2017), silikoborat (Kesavulu et al., 2017) ve borogermanat (Sun et al., 2013a; Sun et al., 2015a; Sun et al., 2015b; Struebing et al., 2016) gibi cam sistemlerinde çalışılmıştır. Bununla birlikte Gd^{+3} iyonunun yapıya katılması i) Gd^{+3} iyonundan aktivatör iyonuna enerji transferinin gerçekleşmesi, ii) yayınlanma ışık veriminin artması, iii) cam yoğunluğunun artması gibi dikkate değer yararlar sağlamaktadır (Tang et al., 2015; Onderisinova et al., 2015; Gökçe et al., 2017). NT iyonu katkılı malzemelerin lüminesans özelliklerinin hem ana malzemeye hem de aktivatör konsantrasyonuna bağlı olması nedeni ile (Jamalaiah et al., 2009) optik cihaz performansının artırılmasında kompozisyonun optimizasyonu kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda Tb^{+3} iyonu katkılanmış borogermanat cam sistemleri sentezlenmiş ve bu camlar soğurma, fotolüminesans (PL), lüminesans bozunma zamanı ve kromatiklik ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. Yeşil lazer uygulaması açısından B_2O_3 - GeO_2 - Gd_2O_3 cam sisteminde Tb^{+3} iyonu için yeşil-mavi (G/B) oranları, dallanma oranları ve 5D_4 seviyesinin deneysel lüminesans bozunma zamanı araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

$30B_2O_3$ - $40GeO_2$ -($30-x$) Gd_2O_3 - xTb_4O_7 (% mol, $x=1, 2, 3, 5, 7$; BGG-xTb olarak adlandırılmıştır) kompozisyonuna sahip cam örnekleri eritme tavlama yöntemi ile sentezlenmiştir. H_3BO_3 (99.99%, Alfa Aesar), GeO_2 (>99.99%, Aldrich), Gd_2O_3 (99.9%, Aldrich) ve Tb_4O_7 (99.99%, Aldrich) oksit

tozlarının toplamı 10 g olacak şekilde tartıldıktan sonra homojen bir karışım elde etmek amacıyla agat havanda öğütülmüştür. Alümina krozeeye alınan karışım $1350^\circ C$ de 2-3 saat eritilerek önceden ısıtılmış paslanmaz çelik kalıba dökülmüştür. Malzemede oluşabilecek iç stresin azaltılması ve malzemenin kırılmasını önlemek için $550^\circ C$ de 4-6 saat tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen camlar optik ölçümler için yaklaşık 2.5 mm kalınlıkta olacak şekilde parlatılmıştır.

Camların yoğunlukları Archimedes prensibine göre ölçülmüştür. Bu ölçümde, örneklerin içine daldırıldığı sıvı olarak saf su kullanılmıştır. X-ışını toz kırınımı (XRD) ölçümleri Rigaku-Rint 2200/PC (Ultima 3) difraktometresi ile 10 - 90° aralığında alınmıştır. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FT-IR) analizleri Perkin-Elmer Spectrum BX-II FT-IR spektrometresi (400 - 4000 cm^{-1}), soğurma ve geçirgenlik spektrumları Perkin-Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrometresi (300 - 700 nm) ve fotolüminesans uyarma ve yayınlanma spektrumları ise FluoroMax-4 (Horiba Jobin Yvon) spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Bozunma zamanı ölçümleri Zaman Korelasyonlu Tek Foton Sayımı (TCSPC) sistemi (Edinburgh Instruments) ile uyarma kaynağı olarak mikro saniye flaş lamba kullanılarak yapılmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapısal Analiz

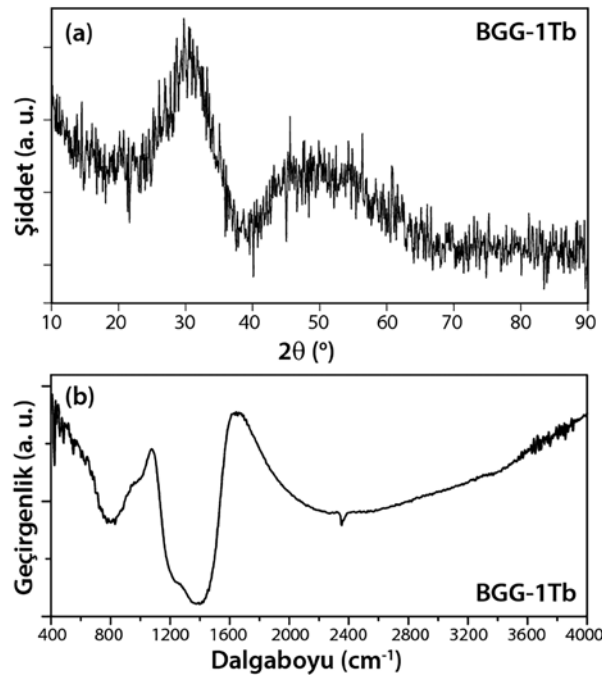
Sentezlenen BGG-xTb camlarının molekül ağırlığı (M), kalınlık (t), yoğunluk (ρ), kırılma indisi (n), molar hacim (V_M), paketleme yoğunluğu (PD) ve NT iyon konsantrasyonu (N) gibi çeşitli fiziksel özellikleri hesaplanmış (Hoaksey et al., 1978; Bhatia et al., 2015) ve Çizelge 1'de listelenmiştir. Ayrıca, camların kırılma indisleri Gladstone-Dale ilişkisi (McCloy, 2011) kullanılarak belirlenmiştir. BGG-xTb camlarının yoğunluk ve molar hacim değerleri Tb^{+3} iyonu konsantrasyonu ile birlikte artış göstermiştir. Tb^{+3} ve Gd^{+3} gibi ağır elementlerin yapıda mevcut olması yoğunluğun 5 g/cm^3 değerinin üzerine çıkmasına yol açmıştır. Tb^{+3} iyon konsantrasyonunun artması ile yapının kompaktlığının arttığı söylenebilir (Kesavulu et al., 2017).

Çizelge 1. Tb⁺³ katkılı borogermanat camlarının hesaplanan fiziksel nicelikleri

	BGG-1Tb	BGG-2Tb	BGG-3Tb	BGG-5Tb	BGG-7Tb
M (g mol ⁻¹)	175.343	179.195	183.047	190.751	198.455
t (mm)	2.355	2.547	2.289	2.433	2.277
ρ (g cm ⁻³)	4.925	4.858	4.915	4.946	5.032
n	1.713	1.700	1.705	1.704	1.711
V _M (cm ³ mol ⁻¹)	35.602	36.886	37.242	38.566	39.438
PD (x10 ²² iyon cm ⁻³)	1.691	1.632	1.617	1.561	1.526
N (x10 ²⁰ iyon cm ⁻³)	1.691	3.265	4.850	7.807	10.688

Şekil 1(a)'da BGG-1Tb camının x-ışını kırınım deseni gösterilmektedir. Kırınım deseninde kristal fazı gösteren herhangi bir pik bulunmamakta ve düşük

açılarda geniş yayılmış saçılmalar görülmektedir. Bu sonuçlar uzun menzilli düzensiz yapıların karakteristiği olup elde edilen camın amorf yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 1. BGG-1Tb camının (a) XRD deseni ve (b) IR spektrumu

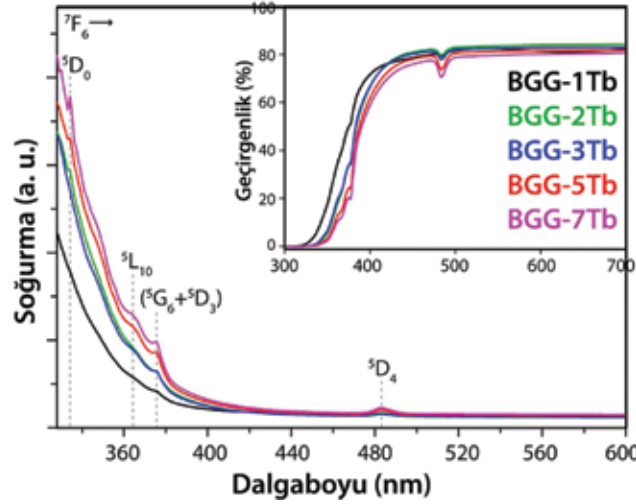
BGG-1Tb camının 400-4000 cm⁻¹ bölgesinde alınan FT-IR geçirgenlik spektrumu Şekil 1(b)'de verilmiştir. Borogermanat tabanlı camların FT-IR spektrumları incelendiğinde üç ana bölgede titreşim meydana getirdikleri görülmektedir. İlk bölge 400-800 cm⁻¹ arasında olan bölgedir ve bu bölgede B-O-B ve Ge-O-Ge bağlarının eğilme ve gerilme titreşimleri bulunmaktadır (Sundari et al., 2010; Zhang et al., 2012a). 800-1200 cm⁻¹ arasında yer alan ikinci

bölgede yaklaşık olarak 1010 cm⁻¹ deki titreşimler BO₄ biriminin B-O bağ gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Sigaev et al., 2010). Son olarak üçüncü bölge 1200-1600 cm⁻¹ merkezlenmiştir ve burada bulunan yaklaşık olarak 1384 cm⁻¹ titreşimleri BO₃ üçlü biriminin B-O bağ gerilmesinin asimetric gerilme rahatlamasından kaynaklanmaktadır (Sundari et al., 2010). Ayrıca 2350 cm⁻¹ deki titreşimler ise hidrojen bağlanmalarından meydana gelmektedir (Singh et al., 2012).

Soğurma ve Geçirgenlik Ölçümleri

Şekil 2’de Tb³⁺ katkı borogermanat camlarının soğurma ve geçirgenlik spektrumları verilmiştir. BGG-xTb camlarının soğurma spektrumunda yaklaşık olarak 338, 368, 378 ve 484 nm’de yer alan soğurma bandları Tb³⁺ iyonlarının 4f-4f geçişleriyle ilişkilidir. Bu bandlar sırasıyla ⁷F₆ seviyesinden ⁵D₀, ⁵L₁₀, ⁵G₆+⁵D₃ ve ⁵D₄

seviyelerine olan optik geçişlere karşılık gelmektedir (Chen et al., 2005; Sun et al., 2013a). Şekil 2’nin içerisinde ayrıca gösterilen geçirgenlik spektrumunda BGG-xTb camlarının geçirgenlik değerlerinin 410-700 nm aralığında %82’ye kadar çıktığı görülmektedir. Spektrumdaki soğurma pikleri Tb³⁺ konsantrasyonunun artmasıyla daha belirgin hale gelmiştir (Ding et al., 2001).

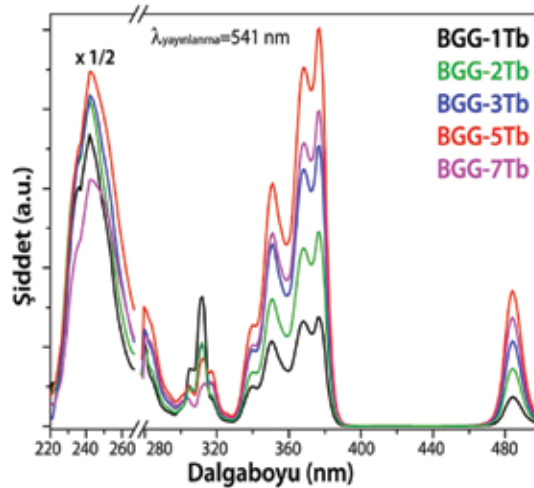


Şekil 2. BGG-xTb camlarının soğurma ve geçirgenlik spektrumları

Uyarma ve Yayınlanma Ölçümleri

BGG-xTb camlarının uyarma spektrumundan (Şekil 3) görüldüğü üzere 220-300 nm aralığında geniş bir band ve 300-500 nm aralığında Tb³⁺ iyonlarının 4f⁸-4f⁸ geçişlerini içeren pikler yer almaktadır. 220-300 nm’deki geniş band Tb³⁺ iyonlarının 4f⁸-4f⁷5d izinli geçişleri olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte Gd³⁺ iyonunun 278 nm uyarma piki Tb³⁺’ün 4f⁸-4f⁷5d geniş bandının üzerinde yer almakta olup bu durum Gd³⁺’ten

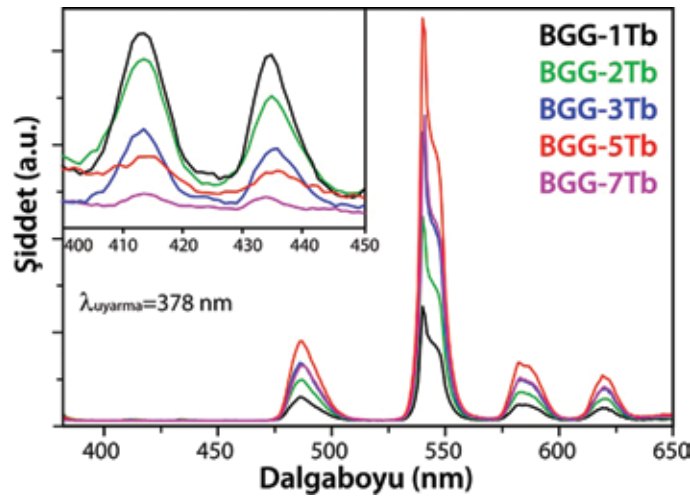
Tb³⁺’e enerji transferinin varlığını işaret etmektedir (Chen et al., 2005; Sun et al., 2013a). Spektrumda 243 (⁸S_{7/2}→⁶D_{7/2}), 278 (⁸S_{7/2}→⁶I_{7/2}), 305 (⁸S_{7/2}→⁶P_{5/2}) ve 311 (⁸S_{7/2}→⁶P_{7/2}) nm dalgaboylarında meydana gelen pikler Gd³⁺’ün uyarma pikleridir. Spektrumda 317, 339, 350, 368, 378 ve 484 nm’de gözlenen diğer bandlar ise sırasıyla Tb³⁺’ün ⁷F₆ seviyesinden ⁵H₇, ⁵L₇, ⁵L₉, ⁵L₁₀, ⁵G₆+⁵D₃ ve ⁵D₄ seviyelerine olan optik geçişler sonucu meydana gelmektedirler (Pisarski et al., 2014).



Şekil 3. BGG-xTb camlarının uyarma spektrumları (220-270 nm aralığındaki kısmın şiddeti yarı olacak şekilde çizilmiştir)

Tb⁺³ katkı borogermanat camlarının 378 nm uyarma altındaki yayınlanma spektrumu Şekil 4'te verilmiştir. Elde edilen yayınlanma spektrumları iki grup optik geçiş içerir. İlk grup 414, 436, 456 nm de yer alan mavi yayınlanma pikleridir ve sırasıyla $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, 7F_4 , 7F_3 optik geçişleriyle ilişkilidir. İkinci grup 486, 541, 584 ve 620 nm deki yeşil yayınlanma pikleridir ve sırasıyla $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, 7F_5 , 7F_4 ve 7F_3 optik geçişlerinden kaynaklanır (Sun et al., 2013b). Mavi yayınlanma bölgesi pik şiddetlerinin yeşil yayınlanma bölgesindekilerden daha düşük olması nedeni ile piklerin daha iyi görünmesi için 400-450 nm aralığı Şekil 4'te ayrıca verilmiştir.

Yayınlanma spektrumunda piklerin şiddetleri Tb⁺³ iyon konsantrasyonunun artması ile birlikte x=5 katkı miktarına kadar artmış bu değerden sonra şiddetin azalmasına neden olan konsantrasyon baskılanması gözlenmiştir. G/B değerleri optikçe aktif iyonun yerel çevresinin simetrisi hakkında bilgi vermektedir. Tb⁺³ için $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ geçişinin altta kalan alanının, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ geçişinin altta kalan alanına oranından hesaplanan G/B değerleri x=1, 2, 3, 5 ve 7 katkı oranları için Çizelge 2'de listelenmiştir. Artan katkı miktarı ile G/B değerlerinin artması Tb⁺³ iyonlarının çevresinin daha asimetric hale geldiğini göstermektedir.



Şekil 4. BGG-xTb camlarının yayınlanma spektrumları

Yayınlanma geçişlerinin göreceli alanlarından bulunan dallanma oranları (β) belirli bir geçişten uyarılmış yayınlanma elde edebilme olasılığını belirttiği için lazer malzeme yapımında büyük öneme sahiptir (Kesavulu et al., 2017). BGG-xTb camlarının yayınlanma spektrumundan $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ seviyeleri için deneysel β değerleri bulunmuş ve Çizelge 2'de

gösterilmiştir. BGG-xTb camlarının $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543 nm) lazer geçişi için β değeri diğer geçişlerin değerlerinden büyüktür ve artan Tb⁺³ katkı miktarı ile arttığı bulunmuştur. Bununla birlikte β değerinin %50'den büyük olması BGG-xTb camlarının katıhal lazer uygulamaları için elverişli olduğunu belirtmektedir (Kesavulu et al., 2017).

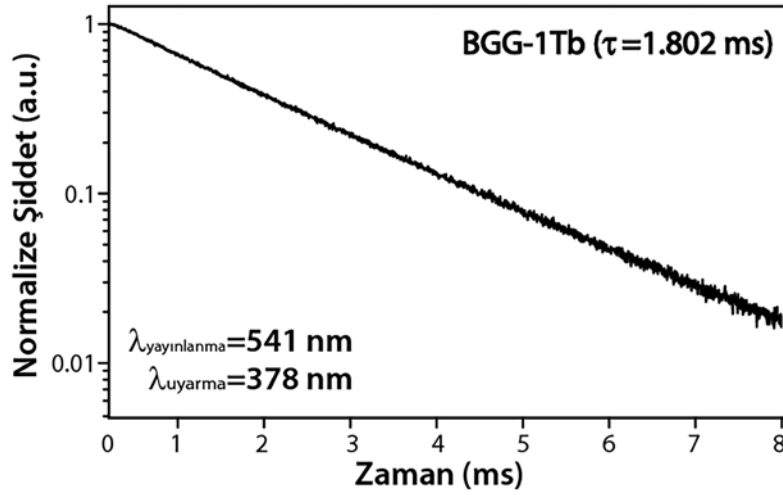
Çizelge 2. BGG-xTb camları için G/B değerleri ve $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ yayınlanmalarının deneysel dallanma oranları (β , %)

Cam	G/B	β (7F_6)	β (7F_5)	β (7F_4)	β (7F_3)
BGG-1Tb	115	18.54	59.30	13.59	8.57
BGG-2Tb	255	18.60	59.39	13.51	8.50
BGG-3Tb	682	18.38	59.69	13.45	8.48
BGG-5Tb	1162	18.34	59.71	13.49	8.47
BGG-7Tb	233	17.58	60.15	13.64	8.63

Lüminesans Bozunma Zamanı Analizi

Tb³⁺ iyonlarının 541 nm (⁵D₄→⁷F₅) yayınlanmasının 378 nm uyarma dalgaboyu altında elde edilen lüminesans bozunma eğrisi Şekil 5'te verilmiştir. BGG-1Tb camının bozunma eğrisinin tek bileşenli üstel

fonksiyona fit edilmesi sonucunda lüminesans bozunma zamanı $\tau=1.802$ ms olarak bulunmuştur. Literatürde daha önce sentezlenen borogermanat camları için bozunma zamanları 1.78 (Sun et al., 2013a) ve 1.88 ms (Struebing et al., 2016) olarak verilmiştir.

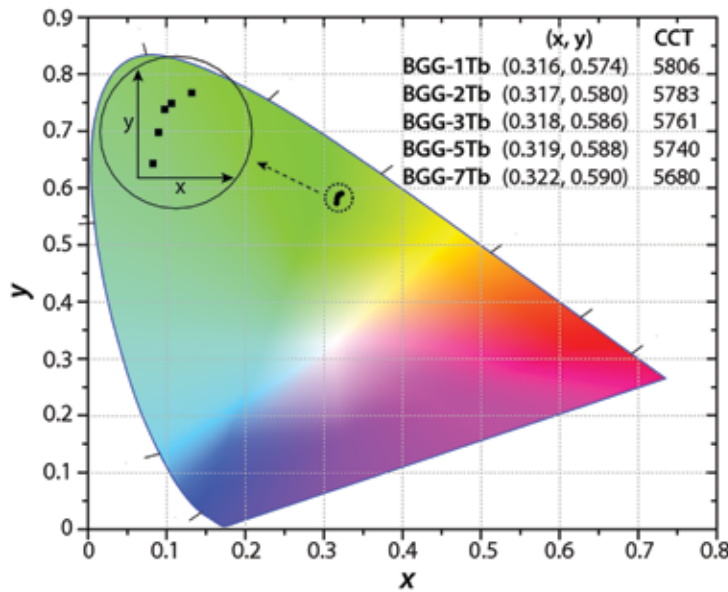


Şekil 5. BGG-1Tb camının lüminesans bozunma eğrisi

CIE Kromatiklik Koordinatları

BGG-xTb camlarının yayınlanma spektrumundan renk koordinatlarının elde edilmesi için 1931 CIE kromatiklik diyagramı kullanılmıştır. Şekil 6'da görüldüğü üzere CIE renk kromatiklik koordinatları (x,y) CIE kromatiklik diyagramının yeşil bölgesinde

yer almakta olup artan Tb³⁺ konsantrasyonu ile parlak yeşil bölgeye doğru kaymaktadır. BGG-xTb camlarının, McCamy bağıntısına göre hesaplanan (McCamy, 1992) ilişkili renk sıcaklıkları (CCT) 5806-5680 K aralığındadır. Bu, gün ışığı D55 (5500K) (Fuches et al., 2009) ile ticari beyaz ışık LED (6400) (Yang et al., 2007) değerleri arasında yer almaktadır.



Şekil 6. Tb³⁺-katkılı borogermanat camlarının 1931 CIE kromatiklik diyagramı, CIE renk koordinatları (x, y) ve ilişkili renk sıcaklıkları (CCT, K)

SONUÇ

Tb³⁺ katkılı borogermanat camları eritme tavlama yöntemi ile sentezlenmiş ve fiziksel, yapısal, optik ve lüminesans özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan camlar, Tb³⁺ ve Gd³⁺ gibi ağır elementleri içermesinden dolayı yoğunluk değerleri 5 g/cm³ değerinin üzerine çıkmıştır. Tb³⁺ iyonunun artması ile yapının kompaktlığının arttığı söylenebilir. Geçirgenlik ölçümleri BGG-xTb camlarının UV-Vis bölgede %82'lere ulaşan yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. 378 nm uyarma altında elde edilen yayınlanma spektrumu mavi bölgede zayıf, yeşil bölgede şiddetli yayınlanma pikleri içerecek şekilde iki kısımdan oluşmaktadır. Bunların içinde en şiddetli olanı 541 nm'de yer alan yeşil yayınlanma pikidir. %5 mol Tb³⁺ iyon konsantrasyonundan sonra lüminesans baskılanması meydana gelmektedir.

G/B değerlerine göre artan katkı seviyeleri ile Tb³⁺ iyonunun çevresinin daha asimetric hale geldiği söylenebilir. BGG-xTb camları için deneysel dallanma oranları %60 gibi yüksek bir değere sahip olup CCT değerleri 5806-5680K aralığında yer almaktadır. ⁵D₄ seviyesinin lüminesans bozunma eğrisi tek üstel fonksiyona fit edilmiş ve bozunma zamanı 1.802 ms olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, BGG-xTb camlarının yeşil renk görüntü aygıtlarında ve katıhal yeşil lazer uygulamalarında uygulama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma TÜBİTAK tarafından 114M477 nolu ve Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FEF-15037 nolu projeler ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Bhatia B, Meena SL, Parihar V, Poonia M, 2015. Optical basicity and polarizability of Nd³⁺ doped bismuth borate glasses. *New Journal of Glass and Ceramics*, 5: 44–52.
- Chen G, Yang Y, Zhao D, Xia F, 2005. Composition Effects on Optical Properties of Tb³⁺ Doped Heavy Germanate Glasses. *Journal of The American Ceramic Society*, 88: 293–296.
- Chen Q, Chen Q, Wang H, Wang G, Yin S, 2017. Magneto optical properties of rare earth Tb₂O₃ doped PbO–Bi₂O₃–B₂O₃ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 470: 99–107.
- Ding S, Zhang W, Xu B, Wang J, 2001. Spectra of Ce³⁺, Tb³⁺ and Gd³⁺ Ions in Ln(BO₃, PO₄)[Ln=La,Y]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 21: 275.
- Fuches EC, Sommer C, Wenzl FP, Bitschnau B, Paulitsch AH, Muhlanger A, Gatterer K, 2009. Polyspectral white light emission from Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺ co-doped GdAl₃(BO₃)₄ phosphors obtained by combustion synthesis. *Materials Science and Engineering: B*, 156: 73–78.
- Gökçe M, Şentürk U, Koçyiğit Uslu D, Burgaz G, Şahin Y, Gökçe AG, 2017. Investigation of europium concentration dependence on the luminescent properties of borogermanate glasses. *Journal of Luminescence*, 192: 263–268.
- Hoaksey A, Woods J, Taylor KNR, 1978. Luminescence of Tb³⁺ ions in silicate glasses. *Journal of Luminescence*, 17: 385–400.
- Jamalaiah BC, Suresh Kumar J, Mohan Babu A, Suhasini T, Rama Moorthy L, 2009. Photoluminescence properties of Sm³⁺ in LBTAf glasses. *Journal of Luminescence*, 129: 363–369.
- Kesavulu CR, Kim HJ, Lee SW, Kaewkhao J, Kaewnuam E, Wantana N, 2017. Luminescence properties and energy transfer from Gd³⁺ to Tb³⁺ ions in gadolinium calcium silicoborate glasses for green laser application. *Journal of Alloys and Compounds*, 704: 557–564.
- Loos S, Mungra M, Ahrens B, Leonard RL, vans A, Johnson JA, Steudel F, Schweizer S, 2017. Concentration-dependent luminescence and energy transfer in Tb³⁺/Eu³⁺ doped borate and fluorozirconate glasses. *Journal of Luminescence*, 187: 298–303.
- McCamy CS, 1992. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research&Application*, 17: 142–144.
- McCloy JS, 2011. Methods for prediction of refractive index in glasses for the infrared. *Proceedings of SPIE*, 8016: 1–16.
- Onderisinoza Z, Kucera M, Hanus M, Nikl M, 2015. Temperature dependent nonradiative energy transfer from Gd³⁺ to Ce³⁺ ions in co-doped LuAG:Ce,Gd garnet scintillators. *Journal of Luminescence*, 167: 106–113.
- Pisarski WA, Zur L, Goryczka T, Sołtys M, Pisarska J, 2014. Structure and Spectroscopy of Rare Earth Doped Lead Phosphate Glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 587: 90–98.
- Sigaev VN, Lotarev SV, Orlova EV, Golubev NV, Koltashev VV, Plotnichenko VG, Komandin GA, 2010. Structure of Lanthanum–Borogermanate Glass with Stillwellite Composition According to Vibrational Spectroscopy Data. *Glass and Ceramics*, 67: 105–108.
- Singh GP, Kaur S, Kaur P, Singh, DP, 2012. Modification in Structural and Optical Properties of ZnO, CeO₂ Doped Al₂O₃–PbO–B₂O₃ Glasses. *Physica B*, 407: 1250–1255.
- Sun XY, Huang SM, Gu M, Gao QC, Gong XS, Ye ZP, 2010. Enhanced Tb³⁺ luminescence by non-radiative energy transfer from Gd³⁺ in silicate glass. *Physica B*, 405: 569–572.
- Sun XY, Yu XG, Wang WF, Li YN, Zhang ZJ, Zhao JT, 2013a. Luminescent properties of Tb³⁺-activated B₂O₃–GeO₂–Gd₂O₃ scintillating glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379: 127–130.

- Sun XY, Jiang DG, Wang WF, Cao CY, Li YN, Zhen GT, Wang H, Yang XX, Chen HH, Zhang ZJ, Zhao JT, 2013b. Luminescence Properties of B_2O_3 - GeO_2 - Gd_2O_3 Scintillating Glass Doped with Rare-Earth and Transition-Metal Ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 716: 90–95.
- Sun XY, Yang QM, Gao P, Wu HS, Xie P, 2015a. Luminescence, energy transfer properties of Tb^{3+}/Gd^{3+} -coactivated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses. *Journal of Luminescence*, 165: 40–45.
- Sun XY, Ye ZP, Zhang ZJ, Liu LW, Chen DP, Zhao JT, 2015b. Energy Transfer Study on Dense Eu^{3+}/Tb^{3+} -Coactivated Oxyfluoride Borogermanate Scintillating Glasses. *Journal of American Ceramic Society*, 98: 781–787.
- Sundari SS, Marimuthu K, Sivraman M, Surendra Babu S, 2010. Composition Dependent Structural and Optical Properties of Sm^{3+} Doped Sodium Borate and Sodium Fluoroborate Glasses. *Journal of Luminescence*, 130: 1313–1319.
- Struebing C, Lee G, Wagner B, Kang Z, 2016. Synthesis and luminescence properties of Tb doped $LaBGeO_5$ and $GdBGeO_5$ glass scintillators. *Journal of Alloys and Compounds*, 686: 9–14.
- Tang C, Liu S, Liu L, Chen DP, 2015. Luminescence properties of Gd^{3+} doped borosilicate scintillating glass. *Journal of Luminescence*, 160: 317–320.
- Yang CH, Pan YX, Zhang QY, 2007. Enhanced white light emission from Dy^{3+}/Ce^{3+} codoped $GdAl_3(BO_3)_4$ phosphors by combustion synthesis. *Materials Science and Engineering: B*, 137: 195–199.
- Zhang N, Sharafudeen KN, Dong G, Peng M, Qiu J, 2012. Mixed Network Effect of Broadband Near-Infrared Emission in Bi-Doped B_2O_3 - GeO_2 Glasses. *Journal of American Ceramic Society*, 95: 3842–3846.
- Zu C, Wang Y, Chen J, Han B, Tao H, 2011. Luminescent properties and applications of Tb^{3+} doped silicate glasses with industrial scales. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357: 2435–2439.

Kış Yoğurdu

Şenol KÖSE¹

ÖZET: Kış yoğurdu ülkemizin Van, Sivas, Hatay illeri ile Akdeniz Bölgesinin bazı illerinde daha çok küçük işletmelerde ve kırsal kesimde yaşayan aileler tarafından geleneksel yöntemlerle üretilen konsantre bir yoğurt çeşididir. Bu yoğurt değişik bölgelerimizde; tuzlu yoğurt, güz yoğurdu ve pişmiş yoğurt adıyla bilinmektedir. Kış yoğurdu genellikle, Van ili çevresinde koyun sütü veya koyun sütü ile inek sütü karışımından üretilmektedir. Bu yoğurdun üretimi bölgelere göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada kış yoğurdunun üretimi, bileşimi ve mikrobiyolojik özellikleri üzerine yapılan araştırmalar derlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kış yoğurdu, üretim teknolojisi, kimyasal bileşimi, mikrobiyolojik özellikleri



Winter Yoghurt

ABSTRACT: Winter yoghurt is a kind of concentrated yoghurt, traditionally produced in small plants and by the people who live in urban locations in some province of the Mediterranean region and Van, Sivas, Hatay province of Turkey. This yoghurt is known as salted yoghurt, fall yoghurt and cooked yoghurt in our different regions. Winter yoghurt is manufactured using sheep milk or the mixture of sheep and cows milks in around of Van province. According to regions, production of this yoghurt can change. In this study, researches on the production, composition and microbiological properties of winter yoghurt were reviewed.

Keywords: Chemical compounds, microbiological properties, production techniques, winter yogurt

¹ Şenol KÖSE (0000-0003-0599-6030), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği, Süt Teknolojisi, Van, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Şenol KÖSE, senolkose28@gmail.com

GİRİŞ

Yoğurt, sütün laktik asit fermentasyonuna tabi tutulmasıyla elde edilen ve laktik asit bakterilerini canlı olarak ihtiva eden besin değeri yüksek fermente bir süt ürünüdür. Türk Gıda Kodeksi, Fermente Sütler Tebliği'nde yoğurt; fermentasyonda spesifik olarak *Streptococcus thermophilus* ve *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus*'un simbiyotik kültürlerinin kullanıldığı fermente süt ürünü şeklinde tanımlanmaktadır (Anonim, 2009; Güven ve ark., 2009).

4000 yıl önce ilk defa Türkler tarafından yapılan yoğurt, Avrupa'da 20. yüzyılın başlarından itibaren, Amerika'da da yaklaşık 70 yıldır tanınmaya ve üretilmeye başlanmıştır. Bugün ise bütün dünya ülkelerinde üretilip tüketilmektedir (Gönç, 1989). Yoğurt, özellikle Türkiye'de çok fazla tüketilen bir süt ürünüdür. Besin değeri üstündür ve sindirimi kolaydır. Çeşitli şekillerde sulandırılıp ayran haline getirilerek, bazen sarımsak v.s katılarak, bazen de serum kısmı uzaklaştırılıp daha konsantre hale getirilerek tüketime sunulmaktadır. Çocukların ve hastaların; özellikle sindirim bozukluğu çekenlerin başlıca besin kaynağı olan yoğurt, çeşitli çorbaların yapımında ve tarhananın hazırlanmasında da kullanılabilir (Yöney, 1974). Bu üstün özellikleriyle yoğurt; Türk halkının milli bir yiyeceği olmuş, her mevsimde, her ailenin evinde eksik olmayan ve her yaştaki insanın severek, güvenerek kullandığı bir süt ürünü haline gelmiştir (Sakız, 1973).

Beslenmemizde önemli bir yeri olan yoğurdun kişi başına tüketimi yılda 35.19 kg düzeyindedir. Bu değer Fransa'da 35, Almanya'da 34.63, Hollanda'da 35.70 ve ABD'de 7.70 kg'dır (Anonymous, 2013).

Başta yoğurt olmak üzere fermente süt ürünlerinin insan beslenmesi açısından önemi arttıkça, yoğurt tüketimi ve buna bağlı olarak da üretimi artmaktadır. Ülkemizde üretilen sütün yaklaşık %23'ü yoğurda işlenmektedir (Yaygın, 1993).

Yoğurt, yapım ve depolamaya bağlı olarak belli bir süre sonra yapısı bozulmakta, ekşimekte ve tüketilemeyecek duruma gelmektedir. Bunun sebebi de içerdiği yaklaşık %85 oranındaki sudur. Bu

durumu dikkate alan ve özellikle sıcak iklim bölgelerinde yaşayan toplumlar, daha uzun raf ömrüne sahip konsantre yoğurt çeşitlerini üretmeye başlamışlardır (Uysal, 1993).

Bugün yurdumuzun birçok bölgesinde özellikle hayvancılığın yaygın olarak yapıldığı kırsal kesimde değişik adlarla çeşitli konsantre yoğurt üretimi gerçekleştirilmektedir. Yurdumuzda konsantre yoğurtlar, farklı yollarla yoğurdun suyunun bir miktar uzaklaştırılması ile üretilmektedir (Yaygın, 1970).

Ülkemiz dışında da konsantre edilmiş fermente süt ürünleri yapılmaktadır. Bunlar özellikle sıcak iklime sahip olan Arap ülkeleri, Hindistan, İsrail, Yunanistan ve ayrıca İzlanda'da önemli miktarda üretilmektedir. Konsantre edilmiş süt ürünleri Lübnan ve bazı Arap ülkelerinde "Labneh" veya "Lebneh", İsrail'de "Labneh Anbaris", Mısır'da "Leben Zeer", Hindistan'da "Chakka" ve "Shirkland", İzlanda'da "Skyr" adıyla anılmaktadır (Uysal, 1993; Eren, 2002).Günümüzde toplumumuzun beslenmesinde önemli yer tutan konsantre yoğurt çeşitlerinden en önemlileri; Torba yoğurdu, Kış yoğurdu, Kurut, Tulum yoğurdu ve Silivri yoğurdudur (Uysal, 1993; Özdemir ve ark., 1995).

Ülkemizde kış yoğurdu; tuzlu yoğurt, tutma yoğurt, güz yoğurdu ve pişmiş yoğurt gibi değişik adlarla bilinmektedir. Bu yoğurt özellikle Van, Sivas, Hatay illeri ile Akdeniz Bölgesinin bazı illerinde üretilip tüketilen raf ömrü uzun bir yoğurt çeşididir (Gökcalpay, 1965; Gönç ve Oktar, 1973; İnal, 1990). Yani kendi haline bırakıldığında birkaç gün dayanmayan yoğurt, ikinci kez işlenerek, bu arada bozulmasını kolaylaştıran suyu azaltılarak, pişirerek ve tuz katarak elde edilmektedir. Ayrıca bozulmada önemli bir faktör olan hava ile ilişkisini keserek dayanıklı hale getirilmektedir (Yöney, 1967).

Kış yoğurdu koyun sütünün bol olduğu yaz mevsiminde yapılmakta ve sütün olmadığı kış aylarında farklı şekillerde tüketilmektedir. Kış yoğurdu çeşitli çorbaların ve börek yapımında kullanılmakta, çeşitli oranlarda sulandırılarak ayran olarak hazırlanıp tüketilmektedir. Ayrıca zeytinyağı ve baharatların ilavesi ile kahvaltılık olarak da kullanılmaktadır (Özrenk, 2004).

KIŞ YOĞURDU'NUN ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Kış yoğurdunun üretiminde uygulanan yöntemler, o bölgenin gelenek, göreneklerine ve yaşantısına bağlı olarak bazı değişiklikler gösterebilmektedir. Sivas ve Hatay yöresinde üretilen kış yoğurdunda daha çok keçi sütü kullanılmaktadır.

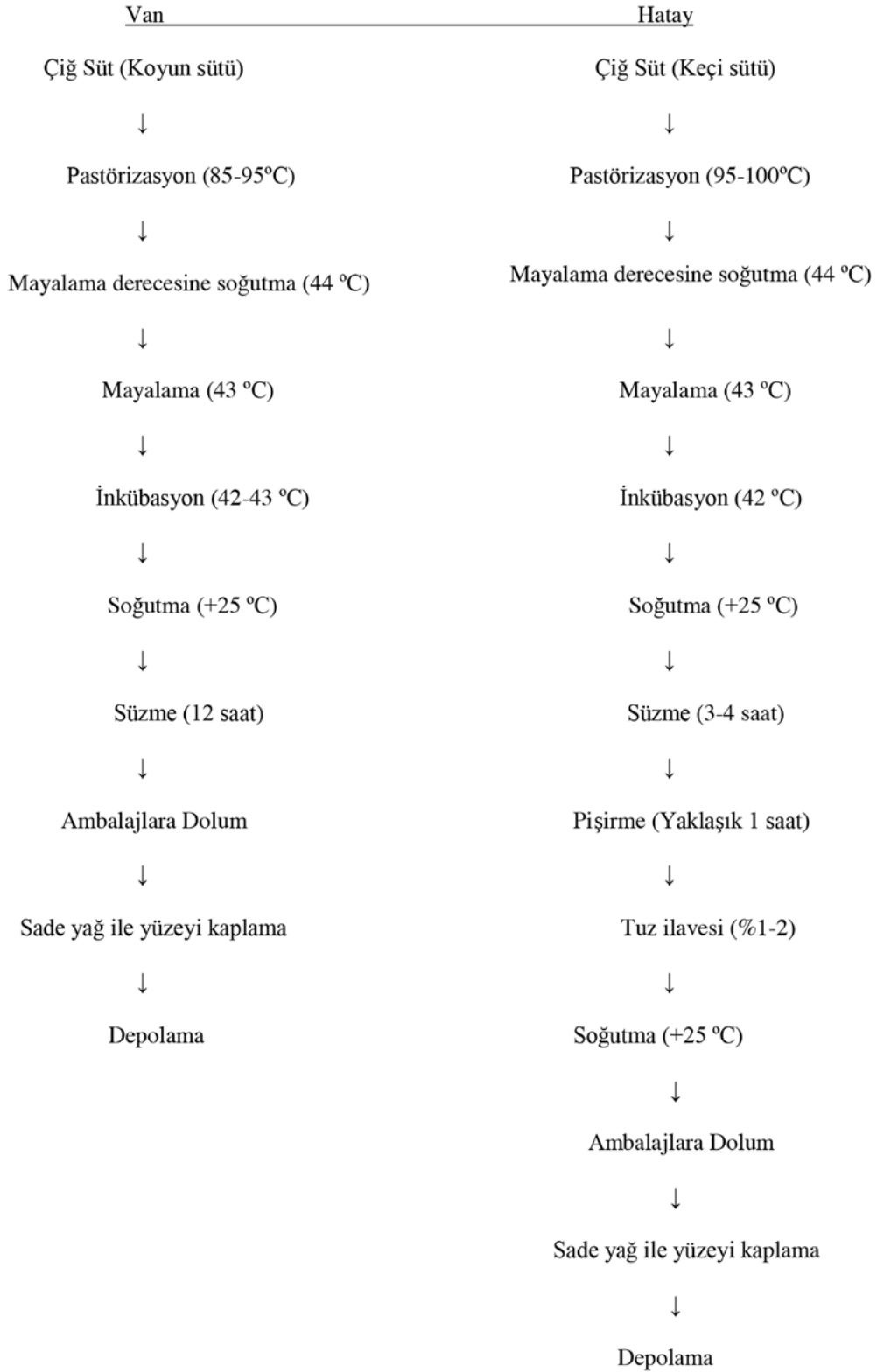
Öncelikle süt bir bez yardımıyla süzülerek yabancı maddelerinden ayrılmakta ve iyice pişirilmektedir. Bunu mayalama sıcaklığına kadar soğutma ve daha sonrada mayalanarak inkübasyona bırakma işlemleri izlemektedir. Elde edilen taze yoğurtlar temiz torbalar içerisine konularak gölgede yüksekçe bir yere asılmaktadır. En az 2, en çok 5 saat yoğurdun suyunun süzülmesi sağlanmaktadır. Ertesi gün, suyu süzülen yoğurtlara, kaybolan su kadar temiz soğuk su ilave edilerek pişirilmektedir. Pişirme 1-1,5 saat kadar devam etmekte ve daha sonra yoğurda %1- 4 oranında tuz ilave edilerek 10- 15 dakika kadar daha pişirme işlemine devam edilmektedir. Pişirilen yoğurtlar, temiz, yayvan, kalaylı kaplara boşaltılarak soğutulmakta ve teneke, kavanoz veya içi sırlı çömleklere hava kalmayacak şekilde yerleştirilmektedir. Bu şekilde ambalajlanan yoğurtların üzerine sade yağ, iç yağı veya zeytin yağı dökülerek kışa kadar muhafaza edilebilmekte ve tüketilebilmektedir (Gönç ve Oktar, 1973; Köse, 2009; Tokatlı ve ark., 2012).

Gönç ve Oktar (1973), kış yoğurdunun Hatay ilinde sütün bol olduğu yaz aylarında yapılıp, kışın tüketilen geleneksel bir ürün olduğunu açıklamıştır.

Araştırmacılar yaptıkları çalışmada bu ürünün üretimi sırasında belirli bir yol izlenmemekle birlikte, genellikle taze yoğurdun süzme, pişirme, tuzlama ve çeşitli maddelerle stabilize etme işlemlerine tabi tutularak uzun süre saklanması esasına dayandığını belirlemişlerdir.

Van den Berg (1988), yaptığı çalışmada kış yoğurdunun ülkemizde keçi sütünden üretildiğini belirtmiştir. Araştırmacı bu ürünün yapılışını şöyle anlatmıştır; keçi sütünden elde edilen yoğurt, bez torbalarda asılıp yaklaşık 6 saat süreyle suyu süzülükten sonra hafif ateş üzerinde suyunun bir kısmının daha uzaklaştırılması için tutulmaktadır. Yoğurdun kurumadresi yaklaşık %30 olduğunda bu işleme son verilmekte ve yoğurda %2 civarın da tuz katılmaktadır. Daha sonra kış yoğurdu soğutularak kaplara konmakta ve hava ile temasının kesilmesi amacıyla üzeri bitkisel yağlarla örtülmektedir. Bu şekilde elde edilen kış yoğurdu sütün az olduğu kış aylarında tüketilmektedir.

Van ve çevre illerinde üretilen kış yoğurdunda ise pişirme ve tuzlama işlemleri yoktur. Hammadde olarak keçi sütü yerine koyun sütü kullanılmaktadır. Kaynatılıp soğutulan süt mayalanarak inkübasyona bırakılmakta ve oluşan yoğurt üzerine, bez serilerek suyunun alınması sağlanmaktadır. Daha sonra kaymak tabakası uzaklaştırılarak, yoğurdun oksijen ile temasını kesmek amacıyla üzerine eritilmiş tereyağ, sade yağ veya margarin dökülmektedir. Bu şekilde sütün ucuz ve bol olduğu zamanlarda yapılan kış yoğurdu, sütün az ve pahalı olduğu dönemlerde tüketilebilmektedir (Ocak, 1996; Köse, 2009).



Şekil 1. Hatay ve Van yöresinde yapılan kış yoğurtlarının üretim akış şeması (Ocak, 1996; Say, 2001; Köse, 2009)

Böylece herhangi bir katkı maddesi ilave etmeden tamamen doğal yolla yoğurdun raf ömrü artırılmış olmaktadır (Köse, 2009).

KIŞ YOĞURDU'NUN BİLEŞİMİ

Ülkemizde üretim şartlarına bağlı olarak yoğurtların bileşimi önemli farklılıklar gösterir. Bu farklılıkların

ların daha iyi anlaşılabilmesi için üretimi yaygın olan yoğurt, süzme yoğurt, kış yoğurdu ve tuzlu yoğurdun kimyasal bileşimleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1 . Türkiye'de üretilen bazı yoğurtlarımızın ortalama bileşimi (Köse, 2009)

	%Kuru madde	%Yağ	%Protein	Asitlik (% l.a)	pH	%Kül	Kaynaklar
Yoğurt	10.86	2.93	3.38	1.25	3.68	0.67	(Türkoğlu ve ark., 2003)
Süzme yoğurt	21.64	6.58	8.25	2.01	3.63	-	(Kırdar ve Gün, 2000)
Kış yoğurdu	17.16	6.71	6.48	2.06	4.12	0.96	(Ocak, 1996)
Tuzlu yoğurt	25.29	8.98	10.04	2.03	-	-	(Şahan ve Say, 1998)

Depolama süresi boyunca kış yoğurtlarında meydana gelen değişiklikleri inceleyen Köse (2009), homojenize sütlerden yapılan kış yoğurdu örneklerinde kurumadde de yağ, asitlik, lipoliz, proteoliz ve pıhtı yapışkanlığı değerlerinin, homojenize edilmemiş sütlerden yapılanlara göre daha yüksek olduğunu saptamıştır. Ayrıca koyun sütünden üretilen kış yoğurdu örneklerinin kurumadde, kül, asitlik, pH, pıhtı sıklığı, pıhtı yapışkanlığı ve proteoliz değerlerinin, koyun+inek sütü karışımından üretilenlere göre daha yüksek olduğunu tespit etmiştir. Yine depolama süresince kış yoğurtlarında herhangi bir serum ayrılmasının gözlenmediğini saptamıştır.

Ocak ve Akyüz (1998), Van ili çevresinde 22 adet örnek alarak yaptıkları araştırmada kış yoğurdunun ortalama olarak %17.16 kurumadde, %6.71 yağ, %10.45 yağsız kurumadde, %38.96 kurumadde de yağ, % 0,966 kül, % 6.48 protein, % 2.06 titrasyon asitliği ve 4.11 pH değerlerine sahip olduğunu belirlemiştir.

Hatay ilinde üretilen ve satışa sunulan tuzlu yoğurtlardan 44 örnek üzerinde analizler yapan Şahan ve Say (1998), ortalama olarak pH'yı 3.66, titrasyon asitliğini %2.03, kurumaddeyi %25.29, yağı %8.98, proteini %10.04, laktozu %1.43, tuzu %4.11 olarak belirlemişlerdir.

İnek ve keçi yoğurtlarından süzerek ve süzmeden geleneksel yöntemle tuzlu yoğurt üreten Say (2001), tuzlu yoğurtların buzdolabı ve oda sıcaklığında depolanması sırasında fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal özelliklerini incelemiştir. İnek ve keçi yoğurt-

larından süzülmeden yapılan tuzlu yoğurtların bileşimlerini sırasıyla; pH 4.20 ve 4.09, titrasyon asitliği %1.08 ve %1.18, kurumadde %22.72 ve %23.27, yağ % 5.52 ve %6.94, yağsız kurumadde %18.31 ve %17.68, protein %7.64 ve %8.05, laktoz %6.72 ve %5.85, tuz %3.06 ve %2.76, tuz hariç kül %0.77 ve %0.97, uçucu yağ asiti (ml 0.1 NaOH 100 g⁻¹) 2.875 ve 3.250, asetaldehit (ppm) 5.68 ve 4.79, tirozin 0.170 ve 0.228, pıhtı sıklığı 245.09 ve 245.25 olarak saptamıştır. Depolama süresince tuzlu yoğurtların mikrobiyolojik analiz sonuçlarına göre depolama sıcaklığının toplam aerob mezofilik bakteri, maya-küf, psikrotrof, spor oluşturan bakteri ve koliform grubu bakteri üzerine etkisinin önemli olmadığı (p>0.05), süzme işleminin psikrotrof bakteri ve maya-küf üzerine etkisinin önemli olduğu p<0.05, depolama süresinin tuzlu yoğurtların toplam aerob mezofilik bakteri, maya-küf, psikrotrof, spor oluşturan bakteri ve koliform grubu bakteri üzerine etkisinin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.01). Tuzlu yoğurtlarda *Escherichia coli*'ye rastlanmamıştır.

Depolama süresinin kış yoğurdunun fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal özelliklere etkisini inceleyen Tokatlı (2011), kış yoğurtlarında kurumadde değerlerinin %14.70 ile 18.37, yağ değerlerinin %5.65 ile 7.75, protein değerlerinin %3.72 ile 4.49, asitlik değerlerinin %1.91 ile 2.29, pH değerlerinin 3.74 ile 3.90, kül değerlerinin %0.97 ile 1.10 ve su aktivitesi değerlerinin ise 0.93-0.98 arasında değiştiğini saptamıştır. Kış yoğurtlarının hiçbirinde küf üremesi, koliform bakteri, lipolitik bakteri ve *S. aureus* tespit edilemediği saptamıştır.

Hatay'da geleneksel olarak üretilen tuzlu yoğurtların aroma profillerini araştıran Kaypak (2007), tuzlu yoğurt örneklerinde 60'ın üzerinde uçucu bileşen bulunduğunu ve bunların 41 tanesinin (5 keton, 6 aldehit, 4 ester, 9 alkol, 4 lakton, 12 serbest yağ asiti ve 1 diğer) potansiyel olarak tuzlu yoğurdun aromasına katkıda bulunabileceğini tespit etmiştir.

Tuzlu yoğurt mineral madde açısından değerlendirildiğinde ise 2 134 ppm Kalsiyum (Ca), 1 508 ppm Fosfor (P), 838 ppm Magnezyum (Mg), 554 ppm Potasyum (K) ve 5 147 ppm Sodyum (Na) içerdiği saptanmıştır (Güler, 2007). Aynı çalışmada tuzlu yoğurdun farklı oranlarda ağır metal içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Şahan ve Say (2003), süzme ve normal yoğurdun değişik pişirme sürelerinin tuzlu yoğurdun kalitesi üzerine etkisi araştırmıştır. Araştırmacılar, 30 dakika boyunca pişirilerek elde edilen normal yoğurdun diğer pişirme süreleri uygulananlara nazaran daha fazla beğenildiğini bildirmişlerdir. 30 dakika pişirilerek elde edilen tuzlu yoğurdun asitliğini 1.6 ± 0.27 (laktik asit), pH'sını 4.00 ± 0.15 , kurumaddesini 21.36 ± 0.56 , yağını 2.7 ± 0.46 , yağsız kurumaddesini 18.66 ± 1.02 , proteinini 7.30 ± 1.21 , laktozunu 7.05 ± 0.45 , tuzunu 2.58 ± 0.09 ve randımanını 41.98 ± 2.27 olarak bildirmektedirler.

Yapay yolla iki farklı düzeyde ($0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) aflatoksin M1 ile kontamine edilmiş sütlerden tuzlu yoğurt üreterek; bu yoğurtların üretimi ve depolanması süresince Aflatoksin M1 konsantrasyonundaki değişiklikler ile bazı kimyasal özelliklerini inceleyen Albay ve Şimşek (2012), üretilen tuzlu yoğurtların pH, laktik asit cinsinden titrasyon asitliği, kurumadde, yağ, kurumadde de yağ, kül, tuz ve protein analiz sonuçlarını sırasıyla 3.919-3.824, %0.946-0.921, %30.143-30.691, %10.115-10.115, %33.557-32.957, %2.657-2.444, %1.482-1.470 ve % 10.544-10.830 değerleri arasında belirlemiştir. Ayrıca tuzlu yoğurtlara uygulanan depolama işleminin (90 gün), tuzlu yoğurdun aflatoksin M1 içeriğini %24.44 ve %38.64 ($0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) düzeyinde azalttığını tespit etmişlerdir.

Keçi sütünden üretilen tuzlu yoğurtların kimyasal ve renk özelliklerini inceleyen Güler ve Park (2009), toplam kurumaddeyi %31.90, yağı %10.20, külü %2.26, tuzu %2.32, pH'yı 3.77, renk indeksi olan L değerini 92.07, a değerini -2.19 ve b değerini 14.72 olarak belirlemiştir.

Depolama sıcaklıkları $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $22 \text{ }^\circ\text{C}$ olan yoğurt ve tuzlu yoğurtta, toplam maya-küf ve *Escherichia coli* O157:H7 gelişimini inceleyen Evrendilek (2007), $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki toplam maya-küf sayısının $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki örneklerden daha yüksek olduğunu bulmuştur. *Escherichia coli* O157:H7 hem $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hem de $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gelişmiştir, ancak $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki gelişimi $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki gelişiminden daha düşüktür. Ayrıca üretilen tuzlu yoğurdun bileşimi (% olarak); kuru madde 19.6, yağ 2.3, protein 7.1, kül 1.4 ve pH 3.44 olarak tespit edilmiştir.

Depolama süresinin ve üretim yöntemlerinin kış yoğurdu örnekleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, örneklerin duyu ve reolojik özellikleri ile renk değerleri arasındaki farkın önemli, fizikokimyasal özellikleri arasındaki farkların önemsiz olduğu tespit edilmiştir. Özellikle hammadde olarak tamamen keçi sütünün kullanıldığı kış yoğurtlarının daha çok beğenildiği saptanmıştır (Kesenkaş ve ark., 2017)

SONUÇ

Ülkemizde teknolojik koşullarda işlenip standart bir ürün halinde tüketiciye sunulan geleneksel yoğurt çeşidi oldukça sınırlıdır. Ayrıca henüz tanınmayan yöresel yoğurtlarda fazla miktarda üretilmektedir. Nitekim kış yoğurdunun ülkemizde üretimi; yaygın olarak kapalı aile ekonomisi içinde ve küçük işletmelerde gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla, standart bir üretim ve bileşimden söz etmek oldukça zordur. Kış yoğurdu üzerine yapılan çalışma sayısı da oldukça azdır. Bu alanda yapılacak bilimsel çalışmalarla hem küçük yörelerde farklı tekniklerle üretilen ve depolanan yöresel yoğurtlarımız literatüre kazandırılacak, hem de çalışmaların ileriki basamaklarında bu ürünlerin standart işleme tekniklerine sahip olması sağlanacaktır. Bu çalışmaların toplamı ülkemizin lezzet çeşitliliği anlamında büyük değer taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Albay Z, Şimşek B, 2012. Tuzlu yoğurtların üretimi ve depolanması sırasında aflatoksin m1 konsantrasyonundaki değişiklikler. III. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, 10-12 Mayıs 2012, Konya.
- Anonim, 2009. Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği. 2009/25.
- Anonymous, 2013, The NutriJournal Latest News on Health and Food, Global Yoghurt Consumption Per Capita And Per Year. December 30.2013. <http://nutrijournal.danone.com/en/articles/stories/global-yoghurt-consumption-percapita-and-per-year/> (Erişim tarihi:11.01.2018).
- Eren O, 2002. Farklı Oranlarda İnek/Keçi Sütü Karışımından Üretilen Tuzlu Yoğurtların Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek lisans tezi, Şanlıurfa.
- Evrendilek GA, 2007. Survival of Escherichia coli O157:H7 in yoghurt drink, plain yoghurt and salted (Tuzlu) yoghurt: Effects of storage time, temperature, background flora and product characteristics. International Journal of Dairy Technology, 60(2): 118-122.
- Gökcalp S, 1965. Antakya'da Konserve Yoğurtçuluk Üzerinde İncelemeler. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, (Basılmamış) Mezuniyet tezi, Ankara.
- Gönç S, 1989. Yoğurt teknolojisi ve kalite kontrolü ekşime hatası, etkisi ve alınacak önlemler. MPM Yayın No:394, Ulusal Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu. Ankara.
- Gönç S, Oktar E, 1973. Hatay bölgesinde üretilen kış yoğurdunun teknolojisi ve kimyasal bileşimi üzerine araştırmalar. E.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 10 (1): 97-110.
- Güler Z, 2007. Levels of 24 minerals in local goat milk, its strained yoghurt and salted yoghurt (tuzlu yoğurt). Small Ruminant Research, 71:130-137.
- Güler Z, Park YW, 2009. Evaluation of chemical and color index characteristics of goat milk, its yoghurt and salted yoghurt. Tropical and Subtropical Agroecosystems, 11: 37 – 39.
- Güven M, Karaca OB, 2009. Van ve Şırnak illerinden temin edilen kurutulmuş yoğurtların (Kurut) bileşim özellikleri. Gıda, 34 (6):367-372.
- İnal T, 1990. Süt ve Süt Ürünleri Hijyen Teknolojisi. İstanbul, Sayfa 523-559.
- Kaypak D, 2007. Hatay ilinde geleneksel olarak üretilen tuzlu yoğurtların aroma profillerinin tentatif olarak belirlenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek lisans tezi, Antakya.
- Kesenkaş H, Karagözlü C, Yerlikaya O, Özer E, Akpınar A, Akbulut N, 2017. Physicochemical and sensory characteristics of winter yoghurt produced from mixtures of cow's and goat's milk. Tarım Bilimleri Dergisi, 23: 53-62.
- Kırdar S, Gün İ, 2000. Burdur'da üretilen süzme yoğurtlarının kalite kriterleri üzerine bir araştırma. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 4(1): 103-110.
- Köse Ş, 2009. Depolama Süresi Boyunca Kış Yoğurtlarında Meydana Gelen Değişiklikler. Y.Y.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek lisans tezi, Van.
- Ocak E, 1996. Van ve Yöresinde Üretilen Kış Yoğurtlarının Duyusal, Mikrobiyolojik, Fiziksel ve Kimyasal Nitelikleri Üzerine Bir Araştırma. Y.Y.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek lisans tezi, Van.
- Ocak E, Akyüz N, 1998. Van ve yöresinde üretilen kış yoğurtlarının duyusal, mikrobiyolojik ve kimyasal nitelikleri üzerine bir araştırma. V. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu, 21-22 Mayıs 1998, Tekirdağ.
- Özdemir S, Gökcalp HY, Zorba Ö, 1995. Yoğurdun Muhafaza Teknikleri, Milli Prodüktivite Merkezi Yayın No:548, 166-177.
- Özrenk E, 2004. Kurutulmuş ve koyulaştırılmış yoğurtlar. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, 23-24 Eylül 2004, Van.
- Sakız Ü, 1973. Genel ve özel sütçülük. 2.Baskı. Haşmet Basımevi, İstanbul. 287 s.
- Say D, 2001. İnek ve keçi sütlerinden üretilen tuzlu yoğurtların özellikleri ve bu özelliklere depolama koşullarının etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek lisans tezi, Adana.
- Şahan N, Say D, 1998. Hatay ilinde üretilen tuzlu yoğurtlar üzerine bir araştırma. Geleneksel süt ürünleri, Milli Prodüktivite Merkezi Yayınları No:621, V. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu, 21-22 Mayıs 1998, Tekirdağ.
- Şahan N, Say D, 2003. Tuzlu yoğurt üretimi üzerine bir araştırma. Gıda, 28(5):545-551.
- Uysal S, 1993. Vakum ve ultrafiltrasyonla koyulaştırılan sütlerden torba yoğurt yapımı ve klasik yöntemle karşılaştırılması üzerine araştırmalar. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Doktora tezi, İzmir.
- Van Den Berg JCT, 1988. Dairy Technology in the Tropics and Subtropics. Pudoc, Wageningen.
- Tokatlı F, Sağdıç O, Göncü A, 2012. Karamanda Üretilen Geleneksel Kış yoğurdu. III. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, 10-12 Mayıs 2012, Konya.
- Tokatlı F, 2011. Geleneksel Olarak Üretilen kış yoğurdunun fiziko-kimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal özellikleri üzerine depolanmanın etkisi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek lisans tezi, Kayseri.
- Türkoğlu H, Atasoy F, Özer B, 2003. Şanlıurfa ilinde üretilen ve satışı sunulan süt, yoğurt ve urfa peynirlerinin bazı kimyasal özellikleri. Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 7(3-4): 69-76.
- Yaygın H, 1970. Tulum yoğurdu. E.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 7 (2): 25-34.
- Yaygın H, 1993. Süt Sanayi Yatırımlarına Yönelik Tesvikler. 5. Türkiye Sütçülük Kongresi. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası ve Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, 218 s.
- Yöneş Z, 1967. Yoğurt Teknolojisi. A.Ü. Zir. Fak. Yayınları:289, A.Ü. Basımevi, Ankara, 103 s.
- Yöneş Z, 1974. Süt Kimyası. Ankara Üniv. Yayınları. No:530, D.K. 175. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 218 s.

Geri Dönüştürülmüş Karbon Karasının Killi Zeminlerin Kıvam Limitlerine Etkisi

Fatih IŞIK¹, Rahim Kağan AKBULUT¹

ÖZET: Günümüzde, atık malzemelerin geri dönüştürülmesi dünya çapında önem arz etmektedir. Geri dönüşümle çevresel problemlerin önüne geçilmesinin yanı sıra ekonomik katkılar da sağlanmaktadır. Geri dönüştürülmüş karbon karası (KKg), hurda lastiklerin pirolizi sonucunda elde edilen bir geri dönüşüm malzemedir. Bu çalışmada, KKg'nin killi zeminlerin kıvam limitlerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla iki farklı kil kullanılmıştır; yüksek plastisiteli kil (CH) ve düşük plastisiteli kil (CL). Killerin içine kuru ağırlıkça %0, %1, %3, %5 ve %10 oranında KKg katılarak karışımlar hazırlanarak likit limit ve plastik limit deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçlarından CH kilin likit limit değerinin %1 KKg içeriğinde, %0 KKg içeriğine göre ani olarak düştüğü ve KKg arttıkça azalma eğilim hızının düşerek devam ettiği belirlenmiştir. Diğer taraftan, CH kilin plastik limit değerinin ise %1 KKg içeriğine kadar arttığı ve bu noktadan sonra KKg arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. CL kilin likit limitinde ise gözle görülür bir düşüşün olmadığı ve benzer şekilde CL kilin plastik limit değerlerinde de önemli bir düşüşün olmadığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geri dönüşüm, karbon karası, kıvam limitleri, killi zeminler



Effect of Recycled Carbon Black on Consistency Limits of Clayey Soils

ABSTRACT: Nowadays, the recycling of waste materials is one of the important tasks in the world. Not only does it solve the environmental problems but also the economic return provides. The recycled carbon black (CBR) is obtained by recycling of scrap tires using pyrolysis method. In this study, the effect of CBR on consistency limits of clayey soils was investigated. Two different types of clayey soils were used; the first one was high plastic clay (CH) and the other one was low plastic clay (CL). The CBR was mixed with both clays in 0%, 1%, 3%, 5% and 10% percentages at dry state. The liquid and plastic limit tests were performed on the mixtures and also on pure (0%) clayey soils. It is observed that the liquid limit value of CH clay decreases sharply between 0% and 1% CBR contents and then this decreasing trend goes on smoothly. On the other hand, the plastic limit value of CH clay increases with increasing CBR contents, achieves a maximum value at 1% CBR content and then starts to decrease beyond this CBR content. There is no considerable decrease discovered on liquid limit values of CL clay. With a similar manner, the plastic limit value of CL clay decreases with an increase in CBR contents, however, this decreasing trend is not remarkable.

Keywords: Recycling, carbon black, consistency limits, clayey soils

¹ Fatih IŞIK (0000-0003-3641-3512), Rahim Kağan AKBULUT (0000-0002-6342-1019), Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, ERZURUM, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fatih IŞIK, fatih.isik@atauni.edu.tr

* Bu çalışma 09-11 Ekim 2017 tarihinde Iğdır-Türkiye'de düzenlenen II. International Iğdır Symposium'unda sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Çağımızda dünya çapında yaşanan önemli problemlerden biri de atık malzemelerin sebep olduğu çevresel problemlerdir. Endüstrileşmeye ve nüfus artışına paralel olarak ortaya çıkan atık malzemeler ihtiva ettikleri bileşenlerden dolayı doğada uzun yıllar kalabilmekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Günümüzde atık malzemelerin geri dönüştürülmesi dünya çapında önem kazanmıştır. Atık malzemelerin geri dönüştürülerek tekrar kullanımı öncelikli olarak ham madde ihtiyacını azaltarak doğal kaynakların sürdürülebilmesini sağlamaktadır. Diğer taraftan geri dönüşümle, atık malzemelerin doğaya verdikleri zararlar engellenmektedir. Ayrıca geri dönüşümle, çevresel problemlerin önüne geçilmesinin ve doğal kaynakların sürdürülebilirliğinin yanı sıra ekonomik katkılar da ortaya çıkmaktadır.

İnşaat sektöründe atık malzemeler beton üretiminde, karayolu yapımında ve zeminlerin iyileştirilmesinde farklı şekillerde değerlendirilmektedir. Kullanılamaz durumda olan betonarme yapıların yıkımından sonra ortaya çıkan atık beton kütlelerin öğütülüp agrega olarak kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır (Duan and Poon, 2014; Pedro et al., 2014; Silva et al., 2016; Ismail et al., 2017; Letelier et al., 2017). Benzer şekilde atık asfalt kaplamaların tekrar kullanımı

araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Tabaković et al., 2010; Arulrajah et al., 2012; Hoy et al., 2016; Ojum and Thom, 2017). Cam atıklar öğütülüp geri dönüştürülerek beton katkısı olarak kullanılmıştır (Grubb et al., 2006; Disfani et al., 2012; Kampala et al., 2013).

Atık malzemeler zeminlerin iyileştirilmesinde de kullanılmıştır. Bu amaçla, boro-jips (Tulek, 2007; Coruh ve ark., 2013; Kutuk-Sert and Kutuk; 2012), fosfo-jips (Shen et al., 2007; Yılmaz and Civelekoglu, 2009; Shen et al., 2009), silis dumanı (Kalantari et al., 2011; Al-Azzawi et al., 2012; Negi et al., 2013; Gupta and Sharma, 2014) ve uçucu kül (Edil et al., 2006; Chauhan et al., 2008; Brooks, 2009) kullanılmıştır.

Hurda lastikler de atık bir malzeme olup ömrünü tamamlamış, yıpranmış veya kullanılamayacak durumda olan araba lastiklerinin atılması ile oluşur. Vahşi depolama alanlarında hurda lastikler gelişmiş ve düzensiz bir şekilde biriktirilmektedirler (Şekil 1). Bu durum çevre problemlerine neden olmaktadır; birinci olarak, vahşi depolamadan dolayı hacimsel olarak büyük deponi alanlarına ihtiyaç duyulması, ikinci olarak ise düzensiz depolamanın haşere vb. gibi zararlıların barınmasına zemin hazırlaması ve son olarak da lastiklerin ihtiva ettiği bileşenler ile bu bileşenlerin doğada uzun süre kalmasıdır.



Şekil 1. Hurda lastikler ve vahşi depolama alanı (Anonim⁽¹⁾; Anonim⁽²⁾)

Geri dönüştürülerek granül hale getirilen hurda lastiğin inşaat sektöründe kullanılabilirliği üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Edil and Bosscher

(1994) granül lastiğin zeminlerdeki mühendislik özelliklerini incelemişlerdir. Masad et al. (1996) lastik ve zemin karışımının hafif dolgu malzemesi

olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Edinçliler et al. (2010) kullanılmış lastiklerin toprak dolguların mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Sheikh et al. (2013) kum ve granül lastik karışımlarının kayma ve sıkışabilirlik özelliklerini araştırmışlardır. Brunet et al. (2016) geri dönüştürülmüş granül lastiklerin sismik izolatör olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Son yıllarda çelik tellerinden ayrıştırılmış hurda lastikler piroliz metodu kullanılarak daha verimli bir geri dönüşüme tabi tutulmaktadır. Piroliz, oksijensiz ortamda organik maddelerin yüksek sıcaklıklara (500-1000°C) maruz bırakılarak termal olarak bozunması işlemidir. Oksijensiz ortamda belirli basınç ve sıcaklığa maruz bırakılan hurda lastiklerden, piroliz işleminin her bir safhasında oluşan bozunma süreçlerine bağlı olarak farklı ürünler orta çıkmaktadır. Bu ürünler; gaz, pirolitik yağ ve karbon karasıdır.

Bu çalışmada hurda lastiklerin geri dönüşümüyle elde edilen karbon karasının (KKg) killi zeminlerin kıvam limitlerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, iki farklı kil zemine kuru ağırlıkça farklı oranlarda KKg katılarak likit ve plastik limit deneyleri yapılmış ve sonuçlar irdelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

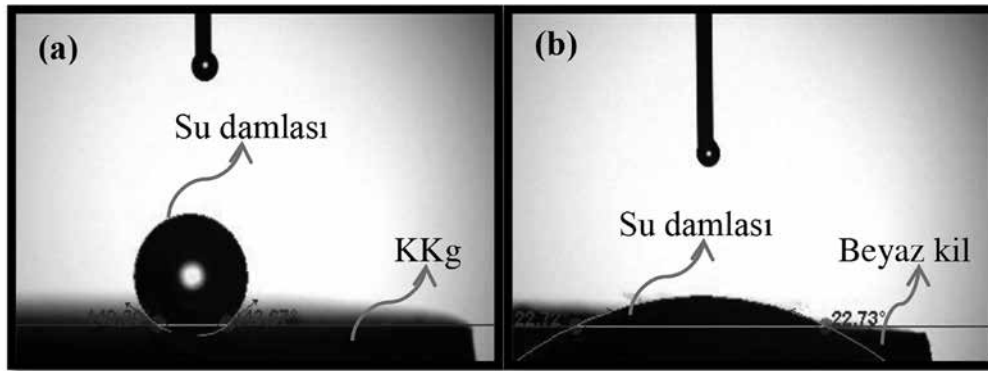
Kil Zeminler

Deneylerde kullanılan killi zeminler Erzurum Oltu ilçesinden temin edilmiştir. Getirilen killi zeminler renklerine bakılarak Beyaz (B) ve Kahverengi (K) olarak adlandırılmıştır. Killi zeminler üzerinde yapılan

indeks deneylerinden Beyaz kilin likit limit ve plastik limit değerleri sırasıyla %119.7 ve %30.4 olarak tespit edilmiştir. Beyaz kil Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma (USCS) sistemine göre yüksek plastisiteli (CH) kil sınıfına girmektedir. Diğer taraftan, Kahverengi kil üzerinde yapılan indeks deneylerinde likit limit değeri %35.7 ve plastik limit değeri ise %23.6 olarak belirlenmiştir. Kahverengi kil USCS'ye göre düşük plastisiteli (CL) kil sınıfına girmektedir.

Geri Dönüştürülmüş Karbon Karası

Geri dönüştürülmüş karbon karası (KKg) Erzurum'da hurda lastikleri geri dönüştüren Prokom adlı şirketten temin edilmiştir. Şirket, hurda lastikleri ilk olarak parçalama ile çelik tel ve granül lastik parçaları üretmekte ve ikinci aşamada ise piroliz yöntemi ile pirolitik yağ ve karbon karası elde etmektedir. Ürettiği pirolitik yağı enerji amaçlı kullanırken karbon karasını farklı boyutlarda paketleyerek piyasaya sürmektedir. KKg üzerinde yapılan temas açısı analizinden KKg'nin su itici (hidrofob) bir malzeme olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2). Temas açısı, malzeme üzerine bırakılan su damlasının malzeme ile yaptığı açının belirlenmesi ile tespit edilir. Şekil 2.a'da KKg'nin temas açısı 144 - 150° aralığında çıkmıştır. Bu değeri anlamlandırmak amacıyla Şekil 2.b'de Beyaz kilin temas açısı analiz sonucu verilmiştir. Şekil 2.b'den Beyaz kilin temas açısının 22° oluşu ve damlatılan suyu emdiği görülmektedir. Bu kapsamda Beyaz kilin suyu seven (hidrofilik) bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde Kahverengi kil üzerinde yapılan analizden ise temas açısı değeri 15-17° aralığında tespit edilmiştir.



Şekil 2. (a) KKg'nin (b) Beyaz kilin temas açısı analiz sonucu

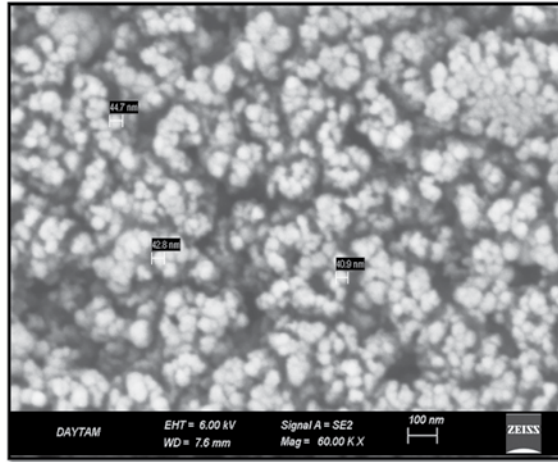
Diğer taraftan, KKg üzerinde yapılan SEM analizinde, KKg'nin nano boyutta olduğu belirlenmiştir

(Şekil 3). Şekilden de görüleceği gibi KKg'nin boyutu 40 – 45 nano metre arasında değişmektedir.

KKg ve Kil Karışımları

KKg'nin Beyaz ve Kahverengi kilin kıvam limitlerine etkisini incelemek amacıyla kil zeminlere

kuru ağırlıkça %1, %3, %5 ve %10 oranlarında KKg katılarak kuru halde karıştırılmıştır. Karışım isimleri ve KKg yüzdeleri Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 3. KKg'nin SEM analiz sonucu

Çizelge 1. Karışım yüzdeleri

Karışım İsmi	KKg Yüzdesi
B0	%0
B1	%1
B3	%3
B5	%5
B10	%10

Karışım İsmi	KKg Yüzdesi
K0	%0
K1	%1
K3	%3
K5	%5
K10	%10

Kıvam Limitleri

Karışımların likit limit (LL) değeri İngiliz standardına (BS 1377-2) göre düşen koni yöntemi kullanılarak belirlenmiş olup plastik limit (PL) değerlerinin belirlenmesi için ise Amerikan standardı (ASTM D 4318-98) kullanılmıştır. Belirlenen miktarlarda KKg tartılarak kil zemin numunelerine katılmıştır. KKg'nin homojen bir

şekilde karışım içine dağılması için 15 dk süre ile kuru olarak karıştırılmıştır. Daha sonra karışımlara ilgili standartlar gereği su ilave edilmiş ve tekrar karıştırılmıştır (Şekil 4). Elde edilen karışım numunelerin suyu adsorbe edebilmeleri için plastik kaplarda ağzı kapalı olarak 24 saat süre ile bekletilmiştir. Süre sonunda likit limit ve plastik limit deneyleri her bir karışım için ayrı ayrı yapılmıştır.



Şekil 4. Karışımların hazırlanması

ARAŞTIRMA BULGULARI

Karışımlar üzerinde yapılan likit ve plastik limit deney sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde, Beyaz killi karışımların likit limit (LL) değerlerinin KKg arttıkça azaldığı buna

karşılık plastik limit (PL) değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Diğer taraftan plastisite indisi (IP) değerinin de likit limite benzer bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. Kahverengi killi karışımlarda ise KKg arttıkça LL ve PL değerlerinin azaldığı, IP değerlerinin ise azalıp-arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Kıvam limitleri deney sonuçları

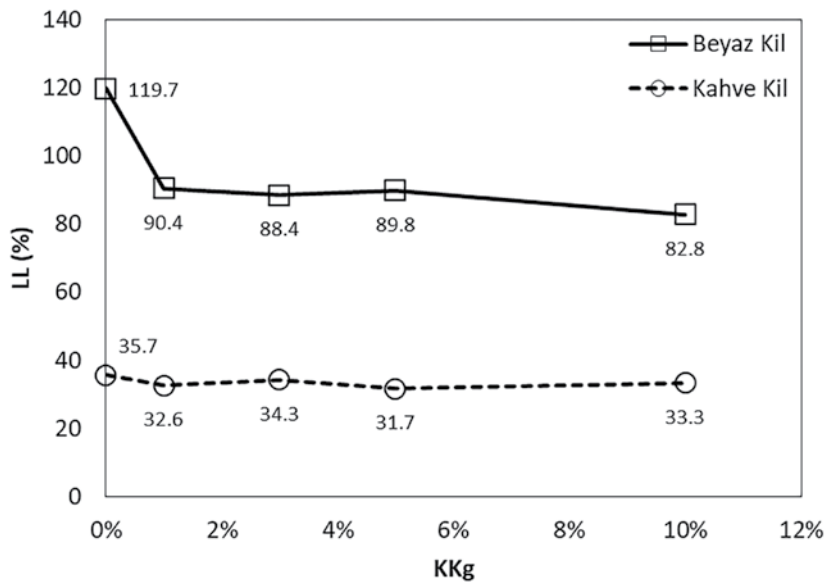
Karışım	LL (%)	PL (%)	IP* (%)
B0	119.7	30.4	89.3
B1	90.4	38.9	51.5
B3	88.4	36.8	51.6
B5	89.8	37.1	52.7
B10	82.8	35.6	47.2

Karışım	LL (%)	PL (%)	IP* (%)
K0	35.7	23.6	12.1
K1	32.6	21.5	11.1
K3	34.3	21.3	13.0
K5	31.7	21.3	10.4
K10	33.3	21.1	12.2

(*) IP (Plastisite İndisi) = LL - PL

Şekil 5’te KKg’nin karışımların likit limitine olan etkisi grafiksel olarak verilmiştir. Şekil incelendiğinde Beyaz killi karışımların LL değerinin %0 - %1 KKg içerikleri arasında ani olarak %119.7 değerinden %90.4 değerine azaldığı ve bu noktadan sonra azalma eğilim hızının düşerek devam ettiği ve %10 KKg’de %82.8 değerine düştüğü görülecektir. Diğer taraftan

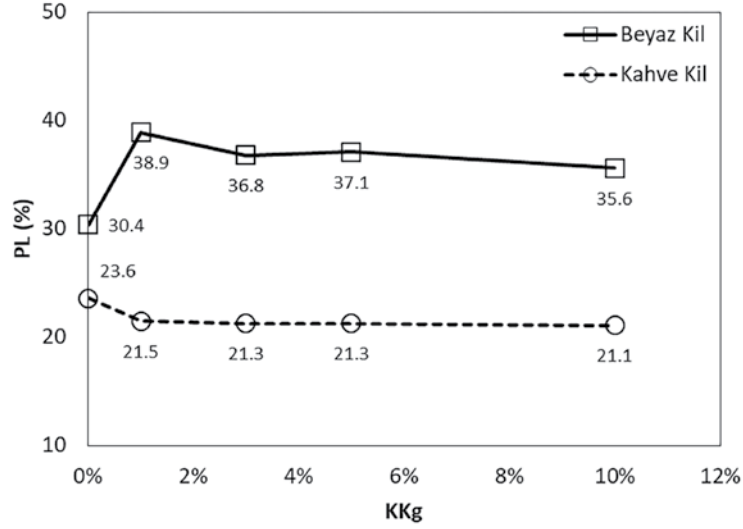
Kahverengi killi karışımların LL değerlerinde de bir azalma eğiliminin olduğu ancak Beyaz killi karışımlarda olduğu gibi kayda değer bir azalmanın olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 5). Kahverengi kilin LL değeri %0 KKg’de %35.7 iken KKg artışıyla kademeli olarak azalmış ve %10 KKg’de %33.3 değerine düşmüştür.



Şekil 5. LL – KKg ilişkisi

Şekil 6’da ise PL – KKg ilişkisi verilmiştir. Beyaz killi karışımların PL değerinin %0 - %1 KKg aralığında ani olarak %30.4 değerinden %38.9 değerine arttığı ve %1 KKg içeriğinden sonra kademeli olarak azalarak %10 KKg’de %35.6 değerine düştüğü belirlenmiştir (Şekil 6).

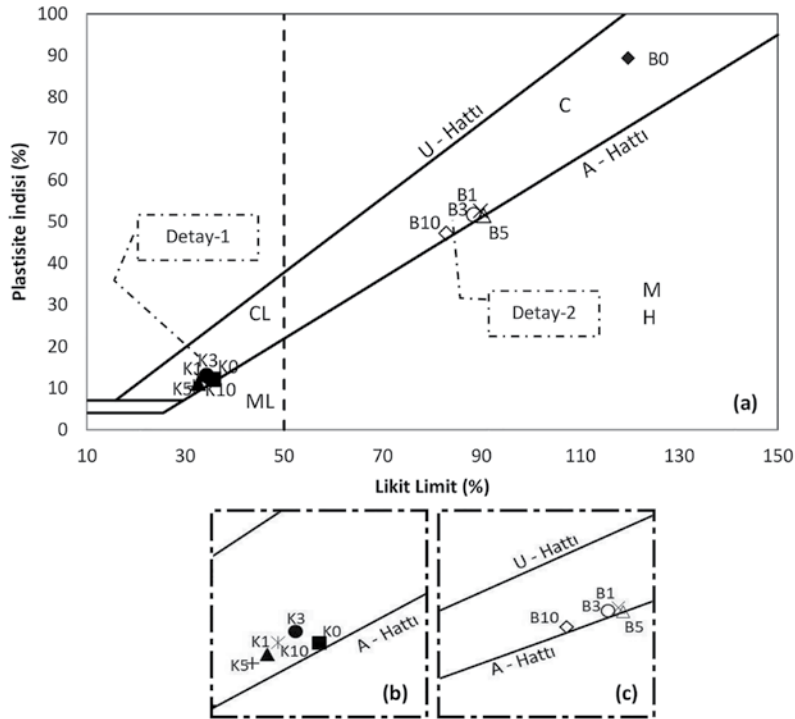
Kahverengi killi karışımlarda ise PL değerinin %0 - %1 KKg arasında %23.6’ten %21.5 değerine düştüğü ve bu noktadan sonra azalma eğiliminin ihmal edilecek kadar az olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. PL – KKg ilişkisi

Killizeminlerin USCS'ye göre sınıflandırılmasında kullanılan Cassagrande kartına karışımların likit limit - plastisite indisi değerleri işaretlenmiştir (Şekil 7). Kart üzerindeki yığılmalardan dolayı Kahverengi killi karışımlar Detay-1 olarak Şekil 7.b'de verilirken Beyaz killi karışımlar Detay-2 olarak Şekil 7.c'de gösterilmiştir. Kahverengi killi karışımları (K0, K1, K3, K5 ve K10) Cassagrande kartında CL sınıfında ve A-hattına yakın konumlanmışlardır (Şekil 7.b). Bu durum KKg'nin düşük plastisiteli (CL) killerin

davranışına etkisinin ihmal edilebilecek kadar az olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, Beyaz kil (B0) Cassagrande kartında A-U hattı arasında ve U-hattına yakın konumlanırken, KKg katkılı B1, B3, B5 ve B10 karışımları aşağıda ve A-hattına yakın olarak konumlanmışlardır. B1, B3, B5 ve B10 karışımları USCS'ye göre CH olarak sınıflandırılırsalar da katkı sonrası üzerinde deney yapılan CH kilin KKg etkisiyle yüksek plastisiteli silt (MH) sınıfına geçebileceği görülmektedir (Şekil 7.c).



Şekil 7. (a) Cassagrande kartı, (b) Detay-1, (c) Detay-2

SONUÇ

Bu çalışmada hurda lastiklerin geri dönüştürülmesi ile elde edilen KKg'nin killi zeminlerin kıvam limitlerine olan etkisi incelenmiştir. Kullanılan KKg'nin nano boyutlu ve hidrofob bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kapsamında iki farklı kil kullanılmıştır. Beyaz kil, yüksek plastisiteli bir kil olup USCS'ye göre CH sınıfına girmektedir. Kahverengi kil, düşük plastisiteli olup USCS'ye göre CL sınıfına girmektedir. Genel olarak, KKg'nin Beyaz kile olan etkisi ile Kahverengi kile olan etkisi farklı olmuştur. Yapılan çalışma ışında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Beyaz Kile Olan Etkisi

Üzerinde deney yapılan beyaz kilin likit limit (LL) değerlerinin KKg arttıkça azaldığı buna karşılık plastik limit (PL) değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Diğer taraftan plastisite indisi (IP) değerinin de likit limite benzer bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. Üzerinde deney yapılan beyaz kilin LL değerinin %0 - %1 KKg içerikleri arasında ani olarak %119.7 değerinden %90.4 değerine azaldığı ve bu noktadan sonra azalma eğilim hızının azalarak devam ettiği ve %10 KKg'de %82.8 değerine düştüğü belirlenmiştir. Üzerinde deney yapılan beyaz kilin PL değeri %0 - %1 KKg

aralığında ani olarak %30.4 değerinden %38.9 değerine arttığı ve %1 KKg içeriğinden sonra kademeli olarak azalarak %10 KKg'de %35.6 değerine düştüğü tespit edilmiştir. Üzerinde deney yapılan yüksek plastisiteli (CH) kilin KKg ile muamele edilmesi sonucunda zemin davranışının değişeceği belirlenmiştir. Bu durumun KKg'nin hidrofob bir malzeme olması ve su ile kil arasındaki yük dengesinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kahverengi Kile Olan Etkisi

Üzerinde deney yapılan kahverengi kilde KKg arttıkça LL ve PL değerlerinin azaldığı, IP değerlerinin ise azalıp-arttığı tespit edilmiştir. Üzerinde deney yapılan kahverengi kilin LL değerlerinde de bir azalma eğiliminin olduğu ancak Beyaz kilde olduğu gibi kayda değer bir azalmanın olmadığı tespit edilmiştir. Üzerinde deney yapılan kahverengi kilin LL değeri %0 KKg'de %35.7 iken KKg artışıyla kademeli olarak azalmış ve %10 KKg'de %33.3 değerine düşmüştür. Diğer taraftan, PL değerinin %0 - %1 KKg arasında %23.6'ten %21.5 değerine düştüğü ve bu noktadan sonra azalma eğiliminin ihmal edilecek kadar az olduğu tespit edilmiştir. Üzerinde deney yapılan CL kile KKg'nin etkisi ihmal edilebilecek düzeyde olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Al-Azzawi DAA, Daud KA, Sattar MAA, 2012. Effect of Silica Fume Addition on the Behavior of Silty-Clayey Soils. *Journal of Engineering and Development*, 16(1).
- Anonim⁽¹⁾; <http://www.kocaelitv.com.tr/haber/bir-ayda-30-ton-atik-lastik-toplandi-h12507.html> (Erişim tarihi: 10 Aralık, 2017).
- Anonim⁽²⁾; <http://www.tirex.com.tr/english/why-exhibit.htm> (Erişim tarihi: 10 Aralık, 2017).
- Arulrajah A, Piratheepan J, Disfani MM, Bo MW, 2012. Geotechnical and geoenvironmental properties of recycled construction and demolition materials in pavement subbase applications. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(8): 1077-1088.
- ASTM D 4318-98 2000. Standard test method for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- Brooks RM, 2009. Soil stabilization with fly ash and rice husk ash. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 1(3): 209-217.
- Brunet S, de la Llera JC, Kausel E, 2016. Non-linear modeling of seismic isolation systems made of recycled tire-rubber. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 85: 134-145.
- Chauhan MS, Mittal S, Mohanty B, 2008. Performance evaluation of silty sand subgrade reinforced with fly ash and fibre. *Geotextiles and Geomembranes*, 26(5): 429-435.
- Coruh E, Hınısoglu S, Kocakerim M, Arasan S, Oltulu M, 2013. Investigation of the usage of borogypsum in the subbase course as a stabilization material, "EÜFBED – The Graduate School of Natural and Applied Sciences Journal", 6(2): 221-231. [in Turkish]
- Disfani MM, Arulrajah A, Bo MW, Sivakugan N, 2012. Environmental risks of using recycled crushed glass in road applications. *Journal of Cleaner Production*, 20(1): 170-179.
- Duan ZH, Poon CS, 2014. Properties of recycled aggregate concrete made with recycled aggregates with different amounts of old adhered mortars. *Materials & Design*, 58: 19-29.
- Edil TB, Bosscher PJ, 1994. Engineering properties of tire chips and soil mixtures. *Geotechnical testing journal*, 17(4): 453-464.
- Edil TB, Acosta HA, Benson CH, 2006. Stabilizing soft fine-grained soils with fly ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18(2): 283-294.
- Edinçliler A, Baykal G, Saygılı A, 2010. Influence of different processing techniques on the mechanical properties of used tires in embankment construction. *Waste Management*, 30(6): 1073-1080.

- Grubb DG, Gallagher PM, Wartman J, Liu Y & Carnivale III M, 2006. Laboratory evaluation of crushed glass–dredged material blends. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 132(5): 562-576.
- Gupta C & Sharma RK, 2014. Influence of micro silica fume on sub grade characteristics of expansive soil. *International Journal of Civil Engineering Research*, 5(1): 77-82.
- Hoy M, Horpibulsuk S, Rachan R, Chinkulkijniwat A & Arulrajah A, 2016. Recycled asphalt pavement–fly ash geopolymers as a sustainable pavement base material: Strength and toxic leaching investigations. *Science of The Total Environment*, 573: 19-26.
- İsmail S, Kwan WH & Ramli M, 2017. Mechanical strength and durability properties of concrete containing treated recycled concrete aggregates under different curing conditions. *Construction and Building Materials*, 155: 296-306.
- Kalantari B, Prasad A, Huat BB, 2011. Stabilising peat soil with cement and silica fume. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Geotechnical Engineering*, 164(1): 33-39.
- Kampala A, Horpibulsuk S, Chinkullijniwat A & Shen SL, 2013. Engineering properties of recycled calcium carbide residue stabilized clay as fill and pavement materials. *Construction and Building Materials*, 46: 203-210.
- Kütük-Sert T, Kütük S, 2012. Physical and Marshall properties of borogypsum used as filler aggregate in asphalt concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(2): 266-273.
- Letelier V, Tarela E, Muñoz P & Moriconi G, 2017. Combined effects of recycled hydrated cement and recycled aggregates on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 132: 365-375.
- Masad E, Taha R, Ho C, & Papagiannakis T, 1996. Engineering properties of tire/soil mixtures as a lightweight fill material. *Geotech. Test. J.*, 19(3): 297–304
- Negi C, Yadav RK, Singhai AK, 2013. Effect of silica fume on index properties of black cotton soil. *Int J Sci Eng Res*, 4(8): 828-833.
- Ojum C, Thom N, 2017. Effect of binder in recycled asphalt on cold-mix pavements. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*, 1-6.
- Pedro D, De Brito J, Evangelista L, 2014. Influence of the use of recycled concrete aggregates from different sources on structural concrete. *Construction and Building Materials*, 71: 141-151.
- Sheikh MN, Mashiri MS, Vinod JS & Tsang H, 2013. Shear and Compressibility Behavior of Sand–Tire Crumb Mixtures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(10): 1366-1374
- Shen W, Zhou M, Zhao Q, 2007. Study on lime–fly ash–phosphogypsum binder. *Construction and Building Materials*, 21(7): 1480-1485.
- Shen W, Zhou M, Ma W, Hu J, Cai Z, 2009. Investigation on the application of steel slag–fly ash–phosphogypsum solidified material as road base material. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1): 99-104.
- Silva RV, de Brito J, Dhir RK, 2016. Establishing a relationship between modulus of elasticity and compressive strength of recycled aggregate concrete. *Journal of Cleaner Production*, 112: 2171-2186.
- Standard B, 1990. Methods of test for soils for civil engineering purposes. BS1377.
- Tabaković A, Gibney A, McNally C & Gilchrist MD, 2010. Influence of recycled asphalt pavement on fatigue performance of asphalt concrete base courses. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22(6): 643-650.
- Tulek M, 2007. A study of the use of chemical waste gypsums in soil stabilization. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi.
- Yılmaz I, Civelekoglu B, 2009. Gypsum: an additive for stabilization of swelling clay soils. *Applied Clay Science*, 44(1): 166-172.

Assessment of Element Concentrations in Soil, Root and Leaf of Spinach Plant (*Spinacia oleracea* L.) Grown in Manisa

Sermin ÇAM KAYNAR¹, Ümran HİÇSÖNMEZ², Ali ÖZDEMİR³, Canan ÖZDEMİR⁴

ABSTRACT: In this study, it was aimed to determine the concentration of 24 elements in root and leaves of spinach (*Spinacia oleracea* L.) and in soil using ICP-OES. Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Ti and Zn metal concentrations in spinach samples were found to be 30–151.6 mg kg⁻¹, 0.2–1.4 mg kg⁻¹, 3.8–13.6 mg kg⁻¹, 1615–14131 mg kg⁻¹, 0.3–1.5 mg kg⁻¹, 6.9–113.2 mg kg⁻¹, 96.1–420.1 mg kg⁻¹, 23215–132772 mg kg⁻¹, 2109–7271 mg kg⁻¹, 19–90.5 mg kg⁻¹, 604.4–22750 mg kg⁻¹, 0.1–1.3 mg kg⁻¹, 5.5–7.5 mg kg⁻¹, 140–475 mg kg⁻¹, 24.6–66 mg kg⁻¹, 2.0–28 mg kg⁻¹ and 23.9–123.9 mg kg⁻¹, respectively. Statistical comparisons for comment on the obtained results were done by using one-way Anova test. According to statistical evaluations, it was found that there are meaningful relations in $P < 0.01$ and $P < 0.05$ significant levels between element concentrations (Al, Ba, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Si and Ti) in roots and leaves of the spinach and element concentrations of the soil.

Keywords: Anova, element concentrations, ICP- OES, spinach



Manisa’da Yetiştirilen Ispanak Bitkisinin (*Spinacia oleracea* L.) Toprak, Kök ve Yaprak Element Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi

ÖZET: Bu çalışmada ıspanağın (*Spinacia oleracea* L.) kök ve yapraklarında ve toprakta bulunan 24 element konsantrasyonunun ICP-OES kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Ispanak numunelerinde Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Ti ve Zn metal konsantrasyonları sırasıyla mg kg⁻¹ olarak 30–151.6, 0.2–1.4, 3.8–13.6, 1615–14131, 0.3–1.5, 6.9–113.2, 96.1–420.1, 23215–132772, 2109–7271, 19–90.5, 604.4–22750, 0.1–1.3, 5.5–7.5, 140–475, 24.6–66, 2.0–28 and 23.9–123.9 mg kg⁻¹ miktarlarında tespit edildi. Elde edilen sonuçlarla one-way Anova testi kullanılarak yapılan istatistiksel değerlendirmelere göre; Al, Ba, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Si ve Ti element konsantrasyonları ile kök, gövde ve toprak arasında $P < 0.01$ ve $P < 0.05$ düzeylerinde anlamlı ilişki bulunduğuna tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anova, element konsantrasyonu, ICP- OES, ıspanak

¹ Sermin Çam KAYNAR (0000-0002-3022-4908), Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik, Manisa, Türkiye
² Ümran HİÇSÖNMEZ (0000-0001-6880-5743), Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya, Manisa, Türkiye
³ Ali ÖZDEMİR (0000-0001-9330-7084), Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik, Manisa, Türkiye
⁴ Canan ÖZDEMİR (0000-0003-1316-4146), Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji, Manisa, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Canan ÖZDEMİR, cozdemir13@gmail.com

INTRODUCTION

Food commodities are contaminated by toxic heavy metals from various sources of polluted ecosystem. Environmental view to the plant chemistry as a study field has been attracted attention a lot for last 20-40 years. Studies on plant chemistry have been basically focused on toxicity of specific elements and mineral substantiality of plants (Reimann, 2001; Carrilho, 2002; Babaoğlu, 2004; Basgel, 2006; Raju, 2006; Karak, 2010; Aziz, 2016; Shahzad, 2016; Shahzad, 2017; Antoniadis, 2017). Vegetables contain a lot of essential amino acid, carbohydrates, minerals, vitamins and dietary fibers. Human metabolic processes need them.

Manisa region is located in western part of Turkey. It has very rich agricultural soil. Spinach, which is one of plants grown in this soil, is an edible flowering plant consumed different forms especially by human and animals everyday life. Its leaves are eaten as a vegetable.

Spinach is herbaceous plant with tap-root. It likes warm, cool and wet weather. It begins to die from -5°C degrees. Good products may be taken in sandy-loamy and fertilized soils. It has got A, B, C and D vitamins.

Also, it is rich of protein and Fe. It increases strength of body. It is useful for diabetes management, cancer prevention, asthma prevention, lowering blood pressure, bone health and healthy skin and hair (MNT, 2017). It threats anemia and decrease mental disease symptoms. Element analyzes of the spinach and some vegetables have been carried out by using many analytical method (flame atomic absorption spectrometry (FAAS) (Basgel, 2006; Szymczycha-Madeja, 2015), atomic absorption spectrometry (AAS) (Fung, 1978; Lajunen, 1992; Mohamed, 2003; Hanif, 2006), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Dressler, 2001), ICP-AES, (Basgel, 2006), ICP-OES (Durduran, 2015; Szymczycha-Madeja, 2015), neutron activation analysis (Kulkarni, 2006) and Thick Target Proton Induced X-ray Emission (TTPIXE) (Saarela, 1995). ICP-OES, is an analytically powerful device for many

applications (Carrilho, 2002). It needs a liquid sample presentation. Organic material is destructed by wet or dry oxidation in sample preparation. Acid mixtures such as $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, or HNO_3 alone are used for multi-element analysis (Pöykio, 2000).

In this study, it was aimed to determine the concentration of 24 elements in root and leaves of spinach (*Spinacia oleracea* L.) and in soil collected from eight different stations in Manisa using ICP-OES. As results of these, meaningful relations between the elements in roots and leaves of spinach, have been investigated using statistical comparisons using one way analysis of variance.

MATERIALS AND METHODS

Element analyzes of vegetables have been carried out by using many analytical method. ICP-OES, is an analytically powerful device for many applications (Carrilho, 2002). It needs a liquid sample presentation.

Organic material is destructed by wet or dry oxidation in sample preparation. Acid mixtures such as $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, or HNO_3 alone are used for multi-element analysis (Pöykio, 2000). The spinach and soil samples were collected from 8 different stations in Manisa. The spinach samples were separately washed with deionized water. They dried in air. Root and leaves of spinach samples were digested in a grinder and weighed to be one gram sample in the glass beaker. HNO_3 (3 mL) and H_2O_2 (5 mL) was added to the samples and waited for one night.

The following day, the beakers were heated. But they weren't dry and they were heated until staying a little acid in the beaker. After, HNO_3 (3 mL) and HCl (9 mL) was added and heated. The residue was filtered by filter paper. The solutions were put to 100mL plastic flasks.

Then, it was completed to the volume with deionized water (Lajunen, 1992). Element concentrations in the solutions were determined

with Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry (ICP-OES). The one way of ANOVA test was used for the statistical results. The significance was investigated at $P < 0.05$ and $P < 0.01$ levels (Schaefer, 1989).

RESULTS AND DISCUSSION

Element concentrations analyzed in the root and leaves of spinach collected from 8 different stations were given in Table 1 and 2, respectively. Elements can be categorized as essential (Cu, Fe, Mn, Se and Zn), probably essential (Co, V) and potentially toxic (As, Cd, Hg, Ni and Pb) (Oteef, 2015). While Al, B, Ba, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni and Zn are an essential element, Cu and Pb are the toxic elements for plants.

Also, element concentrations in the soil samples on which spinaches are grown were given in Table 3. Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti and Zn element concentrations in root of spinach were found as 55 – 151.6 mg.kg⁻¹, 0.7 – 1.4 mg.kg⁻¹, 4.6 – 9.2 mg.kg⁻¹, 6865 – 14131 mg.kg⁻¹, 0.01 – 226.9 mg.kg⁻¹, 2.0 – 2.6 mg.kg⁻¹, 0.8 – 1.5 mg.kg⁻¹, 9.6 – 113.2 mg.kg⁻¹, 221.4 – 420.1 mg.kg⁻¹, 46500 – 125625 mg.kg⁻¹, 3209 – 7271 mg.kg⁻¹, 30.2 – 90.5 mg.kg⁻¹, 823 – 22750 mg.kg⁻¹, 0.1 – 1.3 mg.kg⁻¹, 6.0 – 7.5 mg.kg⁻¹, 140 – 475 mg.kg⁻¹, 18.5 – 24.8 mg.kg⁻¹, 24.6 – 66 mg.kg⁻¹, 6.8 – 28 mg.kg⁻¹ and 43.3 – 123.9 mg.kg⁻¹, respectively (Table 1).

Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Ti and Zn element concentrations in leaves of spinach were ranged from 30–83 mg kg⁻¹, 0.2–0.4 mg kg⁻¹, 3.8–13.6 mg kg⁻¹, 1615–3482 mg kg⁻¹, 0.3–1.1 mg kg⁻¹, 6.9–11.5 mg kg⁻¹, 96.1–295.6 mg kg⁻¹, 23215–132772 mg kg⁻¹, 2109–2960 mg kg⁻¹, 19–49.8 mg kg⁻¹, 604.4–12340 mg kg⁻¹, 0.1–0.6 mg kg⁻¹, 5.5–7.3 mg kg⁻¹, 257.5–1140 mg kg⁻¹, 28.7–44.7 mg kg⁻¹, 2.0–10.7 mg kg⁻¹ and 23.9–55.4 mg kg⁻¹, respectively (Table 2).

Measured Cd and Co concentrations were very low value. Sn element concentration was detected

in only 3 samples. According to Table 3, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Ti, Zn and Zr element concentrations in the soil samples were obtained to be 3150–11960 mg kg⁻¹, 38.4–156.1 mg kg⁻¹, 2330–29360 mg kg⁻¹, 0.1–0.4 mg kg⁻¹, 5.8–13 mg kg⁻¹, 28.7–56.5 mg kg⁻¹, 5.1–22.7 mg kg⁻¹, 5802–14060 mg kg⁻¹, 18.9–54.1 mg kg⁻¹, 5.3–12.5 mg kg⁻¹, 3199–7167 mg kg⁻¹, 151.6–359.8 mg kg⁻¹, 15–42 mg kg⁻¹, 33– 0.4 mg kg⁻¹, 5.9–14.7 mg kg⁻¹, 1.0–2.2 mg kg⁻¹, 22.9–47.1 mg kg⁻¹, 25.6–77.3 mg kg⁻¹, 315.9–1114 mg kg⁻¹, 21.3–72.7 mg kg⁻¹ and 1.1–3.4 mg kg⁻¹, respectively (Table 3).

It was seen that element contents in root and leaves of spinach were similar rates in Table 1 and 2. Ca, K, Mg and Na element concentrations (> 1000 mg kg⁻¹) were higher than the other element concentrations in root and leaves of spinach. Similarly, B and Ni elements were minimum level in the root and leaves.

Cu and Zn elements have been concentrated in the roots. Li et al. reported that Cu and Zn concentrations were high value in the roots of the water spinach (Li, 2016) (Table 4). Although Al concentration is high in the soil, it is not more transfer from soil to the roots and leaves. The leaves have only high Si concentrations. The levels of Ba, Cr, Fe, Mn, Ni and Ti elements in the soil were high. While the K and Na values in the soil are low levels, they accumulated in both roots and leaves.

While La weren't detected in the spinach samples, Bi weren't detected in the soil samples. While B, Bi and Sn were not detected in the soil samples, La, Sb and Zr were measured. Uranium concentrations weren't detected in all samples. The results obtained in this study have been compared with the reported literature studies in Table 4.

The potentially toxic elements (Cd, Ni and Pb) in this study are comparable with the literature values (0.0015–21.2 mg kg⁻¹ for Cd, 0.122–2.54 for Ni and 0.046–71.6 for Pb).

Table 1. Concentrations of some elements in the root of spinach (mg kg⁻¹).

Elements	Sample Numbers								Min.	Max.	S.D*
	1	2	3	4	5	6	7	8			
Al	136	62.7	151.6	94.9	108.1	57.9	92.5	55.0	151.6	36.1	
B	1.1	1.4	1.3	1.0	1.3	1.3	1.2	0.7	1.4	0.2	
Ba	4.6	7.0	9.2	5.0	7.2	5.3	8.0	5.9	9.2	1.6	
Bi	ND**	ND	ND	0.4	0.7	0.4	0.5	ND	0.7	0.3	
Ca	8385	14131	10510	13670	9645	9687	6865	10440	14131	2457	
Cd	10.5	226.9	82.2	0.01	56.5	123.6	33.3	0.2	226.9	77.8	
Co	2.4	2.1	2.6	2.0	2.1	2.3	2.2	2.3	2.6	0.2	
Cr	1.3	1.0	1.5	1.0	0.9	0.8	1.0	0.9	1.5	0.2	
Cu	23.1	113.2	56.9	9.9	10.3	16.7	11.7	9.6	113.2	36.6	
Fe	420.1	300.2	550.0	322.0	286.7	274.0	323.1	221.4	420.1	1029	
K	67125	70350	82425	89000	90125	125625	110650	46500	125625	24995	
Mg	3209	5830	3781	7271	3963	4344	3274	4906	7271	1392	
Mn	75.1	61.5	90.5	30.2	48.6	86.9	46.0	48.5	90.5	21.5	
Na	8829	3697	4418	22750	9889	823.4	10660	1308	22750	7133	
Ni	1.0	ND	1.3	ND	0.3	1.2	0.3	0.1	1.3	0.5	
Pb	6.9	6.0	6.4	6.5	6.4	7.1	6.4	7.5	7.5	0.5	
Si	140.0	340.0	475.0	390.0	370.0	297.5	397.5	140.0	475.0	97.6	
Sn	18.5	20.4	21.2	21.4	21.7	23.7	24.2	24.8	24.8	2.1	
Sr	24.6	48.7	49.0	66.0	26.6	29.8	29.7	45.7	66.0	14.6	
Ti	22.3	17.9	28.0	12.8	11.0	11.6	12.2	6.8	28.0	6.9	
Zn	59.9	46.3	46.2	45.2	123.9	109.5	43.3	92.5	123.9	32.8	

* S.D. Standard Deviation. **ND. Not Determined.

Table 2. Concentrations of some elements in the spinach leaves (mg kg⁻¹).

Elements	Sample Numbers								Min.	Max.	S.D *
	1	2	3	4	5	6	7	8			
Al	45.9	45.9	56.3	70.0	77.6	30.0	83.0	75.2	30.0	83.0	18.8
B	0.3	0.2	0.3	0.2	0.4	0.2	0.3	0.4	0.2	0.4	0.1
Ba	8.0	8.7	13.1	3.8	13.6	9.9	13.5	7.5	3.8	13.6	3.5
Bi	0.4	0.7	0.2	0.3	0.1	0.7	ND**	0.4	ND	0.7	0.3
Ca	2086	2235	2554	1790	3482	1615	2258	2982	1615	3482	617
Cd	0.02	0.08	0.001	ND	0.08	0.05	0.001	0.001	ND	0.08	0.036
Co	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001
Cr	0.6	0.7	0.8	0.6	0.8	0.3	0.9	1.1	0.3	1.1	0.2
Cu	9.3	11.5	12.0	6.9	7.2	8.3	8.2	6.7	6.9	11.5	2.0
Fe	155.2	177.3	226.2	170.4	241.7	96.10	295.6	258.3	96.1	295.6	64.50
K	132772	29550	33525	45950	80225	33025	47700	23215	23215	132772	36640
Mg	2694	2186	2294	2109	2960	2191	2520	2397	2109	2960	292.0
Mn	35.3	29.0	41.5	19.0	32.2	49.8	29.9	22.2	19.0	49.8	10.0
Na	12340	604.4	3756	8154	3958	2832	8053	1346	604.4	12340	4017
Ni	0.3	ND	0.1	ND	0.6	0.5	0.5	0.1	ND	0.6	0.3
Pb	7.1	6.8	6.2	5.5	6.2	6.2	6.3	7.3	5.5	7.3	583.0
Si	1140	362.5	455.0	305.0	412.5	257.5	342.5	320.0	257.5	1140	286.0
Sn	ND	ND	ND	18.9	21.2	20.0	ND	ND	ND	21.2	10.4
Sr	28.7	31.9	44.7	29.0	29.8	26.3	31.1	37.2	28.7	44.7	5.92
Ti	6.2	7.2	7.4	3.4	5.0	2.0	10.7	6.8	2.0	10.7	2.7
Zn	35.7	23.9	27.0	19.5	39.4	55.4	33.1	37.9	23.9	55.4	11.1

* S.D. Standard Deviation. **ND. Not Determined.

Table 3. Element concentrations of soil samples (mg kg⁻¹).

Elements (mg kg ⁻¹)	Sample Numbers								Min.	Max.	S.D *
	1	2	3	4	5	6	7	8			
Al	7144	3869	11960	7172	5280	5104	4040	3150	11960	2828.9	
Ba	93.7	72.0	156.1	123.5	111.5	109.1	108.9	38.4	156.1	35.0	
Ca	25260	16280	10688	29360	4852	5008	4382	2330	29360	10338	
Cd	0.3	0.1	0.4	0.3	0.2	0.3	0.3	ND	0.4	0.1	
Co	9.5	7.3	13.0	11.3	11.0	10.5	9.9	5.8	13.0	2.3	
Cr	35.1	28.7	56.5	45.5	48.4	41.3	39.6	28.7	56.5	8.9	
Cu	9.7	8.1	18.4	22.7	11.0	110.0	12.0	5.1	22.7	5.7	
Fe	11470	8850	14060	12680	11970	10750	11110	5802	14060	2531	
K	33.1	29.7	54.1	46.2	40.4	43.3	50.4	18.9	54.1	11.7	
La	8.4	5.3	12.5	10.4	10.4	11.5	9.4	5.3	12.5	2.7	
Mg	5976	4648	7167	6329	5644	5036	4827	3199	7167	1209	
Mn	225.5	166.5	359.8	292.6	300.3	265.0	243.2	151.6	359.8	69.6	
Na	26.0	19.0	42.0	33.0	36.0	30.0	39.0	15.0	42.0	9.5	
Ni	44.5	33.0	70.0	53.6	64.9	56.2	54.5	33.0	70.4	12.5	
Pb	7.7	5.9	14.7	14.3	12.8	8.6	11.3	5.9	14.7	3.5	
Sb	1.3	1.0	2.1	1.1	1.4	1.7	2.2	1.0	2.2	0.4	
Si	44.9	22.9	47.1	23.1	38.8	37.9	31.9	22.9	47.1	9.4	
Sn	ND**	ND	ND	ND	ND	ND	0.8	ND	0.8	-	
Sr	38.4	25.6	77.3	51.3	47.8	48.7	54.1	25.6	77.3	16.7	
Ti	879.9	663.2	1114	974.0	827.6	913.1	828.5	315.9	1114	239.3	
Zn	29.2	21.3	72.7	44.2	42.5	34.4	39.4	21.3	72.7	16.4	
Zr	1.9	1.6	3.4	2.2	2.8	2.6	2.5	1.1	3.4	0.7	

* S.D. Standard Deviation. **ND. Not Determined.

Table 4. Element concentrations in vegetables given in literature studies (mg kg⁻¹).

Sample	Country	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	Reference
Collard Greens	Brazil	23.04	7.96	5906.5	0.01	1.26	111.08	2235.9	63.4	2.54	1.03	25.36	Amato-Lourenco, 2016
Malva Sylvestris	Turkey	42.90	13.6	15936	ND	8.30	88.62	203900	26.78	ND	1.54	19.90	Hicsonmez, 2009
Leafy Greens	USA	17	22	-	0.20	-	-	-	-	-	0.59	-	McBridea, 2014
Lettuce	Saudi Arabia	-	-	-	0.280	4.61	-	-	-	-	ND	31.32	Oteef, 2015
Roots	USA	3.6	8.9	-	0.070	-	-	-	-	-	1.90	-	McBridea, 2014
Spinach	Nigeria	-	-	-	0.430	0.33	0.240	-	-	0.02	0.07	0.060	Opaluwa, 2012
Spinach	Kosova	-	-	-	0.001	0.63	5.579	-	1.256	0.12	0.04	1.726	Micic, 2015
Spinach	Saudi Arabia	-	-	-	0.310	9.74	-	-	-	-	0.42	52.94	Oteef, 2015
Spinach	Brazil	65.74	7.59	7543.8	0.210	5.57	151.2	4738.0	317.1	0.74	0.42	58.23	Amato-Lourenco, 2016
Water Spinach (Edible Parts)	China	-	-	-	10.90	42.1	-	-	-	-	71.6	276.0	Li, 2016
Water spinach (Roots)	China	-	-	-	21.20	63.0	-	-	-	-	64.0	446.0	Li, 2016
Spinach	Turkey	83	13.6	3482	0.080	11.5	295.6	29600	49.80	0.60	7.30	55.40	In this work

ANOVA, a powerful statistical technique, can be used to estimate and separate the different causes of variation. It can also be used in situations where there is more than one source of random variation (Miller, 1993). One-way ANOVA can be used when there is only one factor being considered and replicate data

from changing the level of the factor are available. In the present study, one-way ANOVA was used to compare the means between all the spinach and soil samples, the statistical results of some element concentrations relating to the root and leaves of spinach were given in Table 5.

Table 5. Comparisons element concentrations in the root and leaves with Anova test.

Element	F-ratio	Probability	Significance	Element	F-ratio	Probability	Significance
Al	5.67	0.032	*	Na	0.85	0.371	NS
B	105.2	0.000	**	Mg	18.33	0.001	**
Ba	12.98	0.003	**	Mn	11.65	0.004	**
Bi	0.55	0.471	NS	Ni	1.74	0.209	NS
Ca	80.61	0.000	**	Pb	0.25	0.625	NS
Cd	1.49	0.242	NS	Si	1.94	0.185	NS
Co	7.47	0.016	*	Sn	14.94	0.002	**
Cr	8.24	0.012	*	Sr	1.94	0.185	NS
Cu	3.06	0.102	NS	Ti	12.46	0.003	**
Fe	1.87	0.193	NS	Zn	9.07	0.009	**
K	2.96	0.108	NS				

*P<0.05

**P<0.01 NS:Not significance

According to the Table 5, there was a meaningful relation in $P < .01$ significant level between element concentrations of B, Ba, Ca, Mg, Mn, Sn, Ti and Zn in the root and leaves of spinach. It was determined that relation to between Al, Co and Cr is weaker than others and it is in $P > .05$ significant level. While these element concentrations in the root and leaves of spinach were changing with together, as seem to Table 4, there wasn't a meaningful relation for statistical comment between element concentrations of Bi, Cd, Cu, Fe, K, Na, Ni, Pb,

Si and Sr. This result was indicated that a for mentioned element concentrations were independent from each other in the roots and leaves of spinach.

Statistical comparisons (between element concentrations in the roots of spinach and element concentrations of soils which spinaches were grown on; between element concentrations in the leaves of spinach and element concentrations of soils which spinaches were grown on) was given in Table 6 and 7, respectively.

Table 6. Comparisons of element concentrations in root and soil with Anova test

Elements	F- ratio	Probability	Significance	Elements	F- ratio	Probability	Significance
Al	34.44	0.000	**	Mn	54.16	0.000	**
Ba	58.47	0.000	**	Na	7.61	0.015	*
Ca	0.240	0.629	NS	Ni	138.9	0.000	**
Co	87.16	0.000	**	Pb	9.40	0.008	**
Cr	156.3	0.000	**	Si	79.80	0.000	**
Cu	0.08	0.786	NS	Sr	0.57	0.463	NS
Fe	137.4	0.000	**	Ti	89.14	0.000	**
K	92.92	0.000	**	Zn	6.23	0.026	*
Mg	1.44	0.251	NS				

*P<0.05

**P<0.01

As can be seen in Table 6, there was not a meaningful relation for statistical comment between element concentrations of Ca, Cu, Mg and Sr in the root of spinach and element concentrations of Ca, Cu, Mg

and Sr in soil. For other elements (Al, Ba, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Ti and Zn), it was determined that there was a meaningful relation in $P < .01$ and $P < .05$ significant levels (Table 6).

Table 7. Comparisons of element concentrations in leaves and soil with Anova test

Elements	F- ratio	Probability	Significance	Elements	F- ratio	Probability	Significance
Al	34.85	0.000	**	Mn	76.54	0.000	**
Ba	58.47	0.000	**	Na	12.89	0.003	**
Ca	7.30	0.017	*	Ni	140.3	0.000	**
Co	92.89	0.000	**	Pb	11.43	0.004	**
Cr	158.8	0.000	**	Si	16.82	0.001	**
Cu	1.54	0.235	NS	Sr	4.86	0.045	NS
Fe	141.1	0.000	**	Ti	91.31	0.000	**
K	16.85	0.001	**	Zn	0.34	0.567	NS
Mg	44.54	0.000	**				
*P<0.05			**P<0.01				

As given in Table 7, while there was not a meaningful relation for statistical between Cu, Sr and Zn element concentrations of the spinach leaves and Cu, Sr and Zn element concentrations of soil, there was a meaningful relation in $P < .01$ and $P < .05$ significant levels for other elements.

CONCLUSION

Generally, the levels of the analyzed elements in the root of spinaches were higher than in the leaves of plants because of the transportation of the elements from the roots to leaves. The results of this study indicated that the element concentrations in the root of spinach were higher than the results of leaves. Change of the element concentration in root of spinach is in the order of $K > Na > Ca > Mg > Si > Fe > Cd > Al > Zn > Cu > Mn > Sr > Ti > Sn$. The levels of other elements are

lower than 10 mg.kg^{-1} . Accumulation of the elements in leaves of spinach is similar to the results of root. In the soil samples, element concentrations are $Ca > Fe > Al > Mg > Ti > Mn > Ba > Sn > Zn > Ni > Cr > K > Si > Na > Cu > Pb > Co > La$.

Concentrations of elements between samples were also compared using one-way ANOVA. The results of ANOVA analysis indicated that there was not a meaningful relation between element concentrations of Cu and Sr in the spinach and in the soil and that there was a meaningful relation in $P < 0.01$ and $P < 0.05$ significant levels for other elements. According to this result, it can be deduced that Cu and Sr element concentration shows variation independently from the other element concentrations in spinach. The forceful relation ($P \leq 0.001$) between elements in spinach and soil is found for Al, Ba, Co, Cr, Fe, Mn, K, Mg, Mn, Ni and Ti.

REFERENCES

- Amato-Lourenco, L.F., Moreira, T.C., de Oliveira Souza, V.C., Barbosa F. Jr., Saiki, M., Saldiva, P.H., Mauad, T., 2016. The influence of atmospheric particles on the elemental content of vegetables in urban gardens of Sao Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 216, 125–134.
- Antoniadis, V., Shaheen, S.M., Boersch, J., Frohne, T., Laing, G.D., Rinklebe, J., 2017. Bioavailability and risk assessment of potentially toxic elements in garden edible vegetables and soils around a highly contaminated former mining area in Germany. *Journal of Environmental Management*, 186, 192–200.
- Aziz, M. A., Adnan, M. Begum, S., Azizullah, A. Nazir, R., Iram, S., 2016. A review on the elemental contents of Pakistani medicinal plants: Implications for folk medicines. *Journal of Ethnopharmacology*, 188, 177–192.
- Babaoğlu, M., Gezgin, S., Topal, A., Sade, B., Dural, H., 2004. *Gypsophila sphaerocephala* fenzi extchihat: A boron hyperaccumulator plant species that may phytoremediate soils with toxic B levels. *Turk J. Bot.* 28, 273-278. TUBİTAK.
- Basgel, S., Erdemoğlu, S.B., 2006. Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey. *Science of the Total Environment*, 359, 82-89.

- Carrilho, E.N.V.M., Gonzalez, M.H., Nogueira, A.R.A., Cruz, G.M., 2002. Microwave-assisted acid decomposition of animal- and plant-derived samples for element analysis. *J. Agric. Food Chemistry*, 4164-4168.
- Durduran, E., Altundag, H., Imamoglu, M., Yıldız, S.Y., Tuzen, M., 2015. Simultaneous ICP-OES determination of trace metals in water and food samples after their preconcentration on silica gel functionalized with N-(2-aminoethyl)-2,3-dihydroxybenzaldimine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 245-250.
- Dressler, V.L., Pozebon, D., Curtius, A.J., 2001. Determination of Ag, Te, U and Au in waters and in biological samples by FI-ICP-MS following on-line preconcentration. *Analytica Chimica Acta*, 438, 235-244.
- Fung, A.C., Lopez, A., Cooler, F.W., 1978. Essential elements in fresh and in frozen spinach and collards. *Journal of Food Science*. 43 (3), 897-899.
- Hanif, R., Iqbal, Z., Iqbal, M., Hanif, S., Rasheed, M., 2006. Use of vegetables as nutritional food: role in human health. *Journal of Agricultural and Biological Science*. 1, 18-22.
- Hiçsönmez, Ü., Ereeş, F.S., Özdemir, C., Özdemir, A., Çam, S., 2009. Determination of Major and Minor Elements in the *Malva sylvestris* L. from Turkey Using ICP-OES Techniques. *Biological Trace Element Research*, 128, 248-257.
- Karak, T., Bhagat, R.M., 2010. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. *Food Research International*, 43, 2234-2252.
- Kulkarni, S.D., Acharya, R., Kulkarni, S.D., Acharya, R., Nair, A.G.C., Rjurkar, N.S., Reddy, A.V.R., 2006. Determination of elemental concentration profiles in tender wheatgrass (*Triticum aestivum* L.) using instrumental neutron activation analysis. *Food Chemistry*. 95, 899-707.
- Lajunen, L.H.J., 1992. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. *The royal Society of Chemistry*. 218-219.
- Li, C.J., Hou, H., Wei, Y., Zhao, L., Zhang, J., Shanguan, Y., Xu, Y., Yan, Z., Li, F., 2016. Investigating the phytoavailability of trace elements in contaminated agricultural soils and health risks via consumption of water spinach grown under field conditions in Zhuzhou. *Environmental Earth Sciences*, 75, 403.
- McBride M.B., Shayler, H.A., Spliethoff, H.M. Mitchell, R.G., Marquez-Bravo, L.G., Ferenz, G.S., Russell-Anelli, J.M., Casey, L., Bachman, S. 2014. Concentrations of lead, cadmium and barium in urban garden-grown vegetables: The impact of soil variables. *Environmental Pollution*, 194, 254-261
- Micic R., Mitic, S. Arsic, B., Jokic, A., Mitic, M., Kostic, D., Pavlovic, A., Cekerevac, M., Nikolic-Bujanovic, L, Spalevic, Z., 2015. Statistical characteristics of selected elements in vegetables from Kosovo. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 389.
- Miller, J. C., Miller, J. N., 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*, third Ed., Ellis Horwood Limited New York, 65-66.
- MNT (Medical News Today), <http://www.medicalnewstoday.com/articles/270609.php> Accessed 22 March 2017.
- Mohamed, A.E., Rashed, M.N., Mofty, A., 2003. Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 55, 251-260.
- Opaluwa, O. D., Aremu, M. O., Ogbo, L. O, Abiola, K. A., Odiba, I. E., Abubakar, M. M. and Nweze, N.O. 2012. Heavy metal concentrations in soils, plant leaves and crops grown around dump sites in Lafia Metropolis, Nasarawa State, Nigeria. *Advances in Applied Science Research*, 3, 780-784.
- Oteef, M.D. Fawy, K.F. Abd-Rabboh, H.S., Idris, A. M., 2015. Levels of zinc, copper, cadmium, and lead in fruits and vegetables grown and consumed in Aseer Region. Saudi Arabia *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 676.
- Pöykio, R., Torvela, H., Peramaki, P., Kuokkanen, T., Ronkkomaki, H., 2000. Comparison of dissolution methods for multi-element analysis of some plant materials used as bioindicator of sulphur and heavy metal deposition determined by ICP-AES and ICP-MS. *Analisis*. 28, 850-854.
- Raju, G.J.N., Sarita, P., Murty, G.A.V.R., Kumar, M.R., Reddy, B.S., Charles, M.J., Lakshminarayana, S., Reddy, T.S., Vijayan, V., 2006. Estimation of trace elements in some anti-diabetic medicinal plants using PIXE technique. *Applied Radiation Isotopes*, 64(8), 893-900.
- Reimann, C., Koller, F., Frengstad, B., Kashulina, G., Niskavaara, H., Englmaier, P., 2001. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000-km² area in Northern Europe. *Science of the Total Environment*, 278, 87-112.
- Saarela, K.E., Lill, J.O., Hemberg, F.J., Harju, L., Lindroos, A., Heselius, S.J., 1995. Preconcentration of trace elements in biological materials by dry ashing for TTPIXE analysis: a study of matrix effects. *Nuc. Ins. Met. Phys. Res. B*. 103, 466-472.
- Schaefer, R.L., Anderson, R.B., 1989. *The student edition of Minitab and Microsta, User's Manuel*. Addison Wesley Publishing Company Inc. California, New York.
- Shahzad, B., Tanveer, M., Hassan, W., Shah, A.N., Anjum, S.A., Cheema, S.A., Ali, I., 2016. Lithium toxicity in plants: Reasons, mechanisms and remediation possibilities, A review. *Plant Physiology and Biochemistry* 107, 104-115.
- Shahzad, B., Mughal, M.N., Tanveer, M., Gupta, D., Abbas, G., 2017. Is lithium biologically an important or toxic element to living organisms? An overview. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 103-115.
- Szymczycha-Madeja, A., Welna, M., Pohl, P., 2015. Determination of essential and non-essential elements in green and black teas by FAAS and ICP OES simplified-multivariate classification of different tea products. *Microchemical Journal*, 121, 122-129.

The Effects of Amoxicillin and Vancomycin Hydrochloride Hydrate on Glutathione S-Transferase Enzyme Activity: *An in vitro* study

Fikret TÜRKAN¹, Mehmet Nuri ATALAR²

ABSTRACT: Glutathione S-transferase (GST) enzymes detoxify a broad spectrum of xenobiotics, including chemotherapeutic drugs, environmental carcinogens, and endogenous molecules. Glutathione transferases catalyze the conversion of some metabolites into less toxic substances. Phase II reactions, which often result in detoxification, are conjugation reactions of glutathione through GST enzymes that protect the organism from the attacks of highly reactive electrophilic substances. Since the GST enzyme can metabolize toxic exogenous compounds, it has been extensively investigated in mammals. In this study, the GST enzyme was purified in human erythrocytes with a specific activity of 5.56 EU mg⁻¹ protein and a yield of 2316.0 fold with 65% efficiency. SDS-polyacrylamide gel electrophoresis was performed to check the purity of the purified enzyme and the molecular mass was determined to be about 26 kDa. The IC₅₀ and Ki values for amoxicillin and vancomycin hydrochloride drugs on the purified GST enzyme were calculated and the type of inhibition was determined. As a result of the inhibition studies, we observed that these antibiotics inhibited the GST enzyme at low doses.

Keywords: Amoxicillin, vancomycin hydrochloride hydrate, glutathione s-transferase



Glutasyon S-Transferaz Enzim Aktivitesi Üzerine Amoksilin ve Vankomisin Hidroklorid Hidratın Etkisi: Bir in vitro çalışma

ÖZET: Glutasyon S-transferaz enzimleri kemoterapik ilaçlar, çevresel karsinojenler, endojen moleküller olmak üzere ksenobiyotiklerin geniş bir spektrumunu detoksifiye ederler. Glutasyon transferazlar, bazı metabolitleri daha az toksik olan maddelere dönüşmesini katalize eder. Çoğunlukla detoksifikasyonla sonuçlanan faz II reaksiyonları arasında organizmayı son derece reaktif elektrofilik maddelerin ataklarından koruyan GST enzimleri aracılığıyla gerçekleşen glutasyonun konjugasyon reaksiyonlarıdır. GST enzimi toksik ekzojen bileşikleri metabolize edebildiğinden dolayı ayrıntılı biçimde memelilerde araştırılmıştır. Bu çalışmada GST enzimi insan eritrositlerinde 5.56 EU mg⁻¹ protein spesifik aktiviteyle ve 65 % verimle 2316.0 kat saflaştırıldı. Saflaştırılan enzimin saflığını kontrol etmek için SDS-poliakrilamid jel elektroforezi yapıldı ve molekül kütlesi yaklaşık 26 kDa olarak belirlendi. Saflaştırılan GST enzimi üzerine inhibisyon etkisi gösteren amoksisilin ve vankomisin hidroklorür için IC₅₀ değerleri ve Ki sabitleri hesaplanarak inhibisyon tipleri belirlendi. İnhibisyon çalışmalarının sonucu olarak, bu antibiyotiklerin düşük dozlarda GST enzimini inhibe ettiği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Amoksisilin, vankomisin hidroklorür, glutasyon s- transferaz

¹ Fikret TÜRKAN (0000-0002-0538-3157), İğdır Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, İğdır, Türkiye

² Mehmet Nuri ATALAR (0000-0003-2993-2605), İğdır Üniversitesi, Tuzluca Meslek Yüksekokulu, Terapi ve Rehabilitasyon Bölümü, İğdır, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fikret TÜRKAN, fikret.turkan@gmail.com

* Bu çalışma 26-30 Ekim 2016 tarihinde Skopje, Macedonia'da II. International Turkic World Conference On Chemical Science And Technologies kongresinde sunulmuş ve kongre özet kitabında yayımlanmıştır.

INTRODUCTION

Glutathione S-transferase (EC 2.5.1.18) plays an important role in the elimination of endogenous and exogenous xenobiotics. Since most xenobiotics are lipophilic, they can easily be absorbed. Enzymatic detoxification of xenobiotics occurs in three different phases. Phase I and II involve lipophilic exchange. In phase III, xenobiotics are formed which are more water-soluble and non-polar and more easily removed by cells. The glutathione transferases which are generally easier to remove and catalyze the conversion to less toxic metabolites by providing conjugation of endogenous and exogenous sources of electrophilic and hydrophobic compounds with glutathione are a member of the family of phase II detoxification enzymes (Hayes et al., 2005; Halliwell, 2009; Mazzetti et al., 2015). Glutathione S-transferases that catalyzes the first step in the formation of the water soluble end product mercapturic acid in the detoxification metabolic pathway is a multifunctional enzyme.

Mercapturic acids are latest products into water-soluble. The acids formed in the liver are transferred to the bile from the canaliculus, and thus can be excreted by the bile into the urine. (Stevens and Jones, 1989; Hinchman et al., 1998).

Detoxification mechanisms are as divided into phase 1 and phase 2 reactions. Phase I; It contains the cytochrome P450 enzyme system, which in general acts as the first defense system in the body against foreign components. Phosphorus substrates prepare substrates for phase II conjugation by adding substrate active groups with reactions such as oxidation, reduction, hydrolysis. This system assumes a group of reactions where oxidation is at an important level. (Guengerich, 1990).

In Phase II, conjugation reactions of polar compounds formed as a result of Phase I reactions occur. It is a complex and multifunctional enzyme family that plays a role in Phase II reactions and catalyzes the conjugation of a large part of the electrophiles with glutathione (GSH). At this phase occurs conjugation reactions of polar compounds formed as a result of phase I reactions (Mann, 1996; Hatey et al., 1998; Sheehan et al., 2001). Conjugation reactions are steps that chemical substances combine with endogenous substances in the organism to facilitate their elimination from the body. GSTs is a complex and multifunctional enzyme family which role in phase II reaction and catalyzes

the conjugation of a large part of the electrophiles with glutathione (Sheehan et al., 2001).

Antibiotics are naturally occurring that they often act by inhibiting or killing the synthesis of a bacterial cell. Antibiotics have an important role to stimulate digestion in animals, banning bacterial infection and in the beneficial use of nutrients (Zaman et al., 2017).

Amoxicillin is frequently used antibiotic agents with a wide antibacterial spectrum and semisynthetic β -lactam active against a wide range of gram-positive and a limited range of gram-negative organisms (Sutherland et al., 1972; Hardman et al., 2001).

Vancomycin hydrochloride hydrate, is an amphoteric glycopeptide antibiotic and is a water-soluble. It has a strong bactericidal activity, inhibiting the cell wall synthesis.

Due to its toxic effect, methicillin and penicillin resistant vancomycin were used as an alternative in the treatment. (Liu et al., 2015; Serrı et al., 2017). So that in this study we investigated the effects of amoxicillin and vancomycin hydrochloride hydrate antibiotics on total GST activity in human erythrocytes.

MATERIALS AND METHODS

Materials and Chemicals

Standard protein markers for electrophoresis were obtained from Thermo and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (CDNB) were provided by Sigma-Aldrich (USA). All other chemicals were obtained from Merck (Germany).

Preparation of Hemolysate From Blood Samples

Fresh blood was taken in volunteer people at the blood centre of Atatürk University Research Hospital. The samples taken to the hemogram tubes having EDTA anticoagulant and were centrifuged at 1 500xg for 15 min. Then, the supernatant leukocyte and plasma were carefully removed using the dropper. The volume of erythrocytes which collapsed in the similar to volume was added the isotonic 0.9% NaCl solution in tube. The sample is similarly centrifuged again and the supernatant was removed. For the thorough purification of erythrocytes from other substances, washing operation was performed three times. After erythrocytes was hemolyzed with ice water. hemolysate was centrifuged at 15 000xg and at +4 °C for 30 min.

The Supernatant at the upper was carefully removed by using dropper (Alim et al., 2015).

Purification of GST Enzyme

After pH adjusted to 8.7 for the hemolysate with solid Tris, It was applied to Glutathione-Agarose affinity column. The column was previously washed with with buffer (10 mM phosphate buffer, pH 7.4, 150 mM NaCl) and equilibrated the like buffer. In this GST the bound is washed with buffer (50 mM Tris-HCl buffer pH 9.0 and up to 10 mM GSH) and eluted fractions in 2 mL volume were collected. The active fractions were separated and this fractions stored at +4 °C for the protein and enzyme activity measured (Demirdağ et al., 2012).

GST Assay

GST activity was measured at 25°C using CDNB as a model substrate. The assay system included a

phosphate buffer (pH 6.5), GSH (20 mM) and CDNB (25 mM). A spectrophotometer was used to estimate the changes in absorbance at 340 nm for 3 min (Çomaklı et al., 2011). GST activity was assayed spectro photometrically at 25°C with reduced glutathione (GSH) and CDNB as substrates.

Protein Quantity Assay

Bradford method was used for determination of colorimetric protein assay. The Bradford assay requires the reagent Coomassie Brilliant Blue G-250 dissolved in an acidic solution (Bradford, 1976).

Sodium Dodecyl Sulfate-Polyacrylamide Gel Electrophoresis

The purity and presence of GST was performed by the SDS-PAGE technique according to Laemmli's procedure and our previous practice (Laemmli, 1970). After this procedure, a single band was seen for GST.

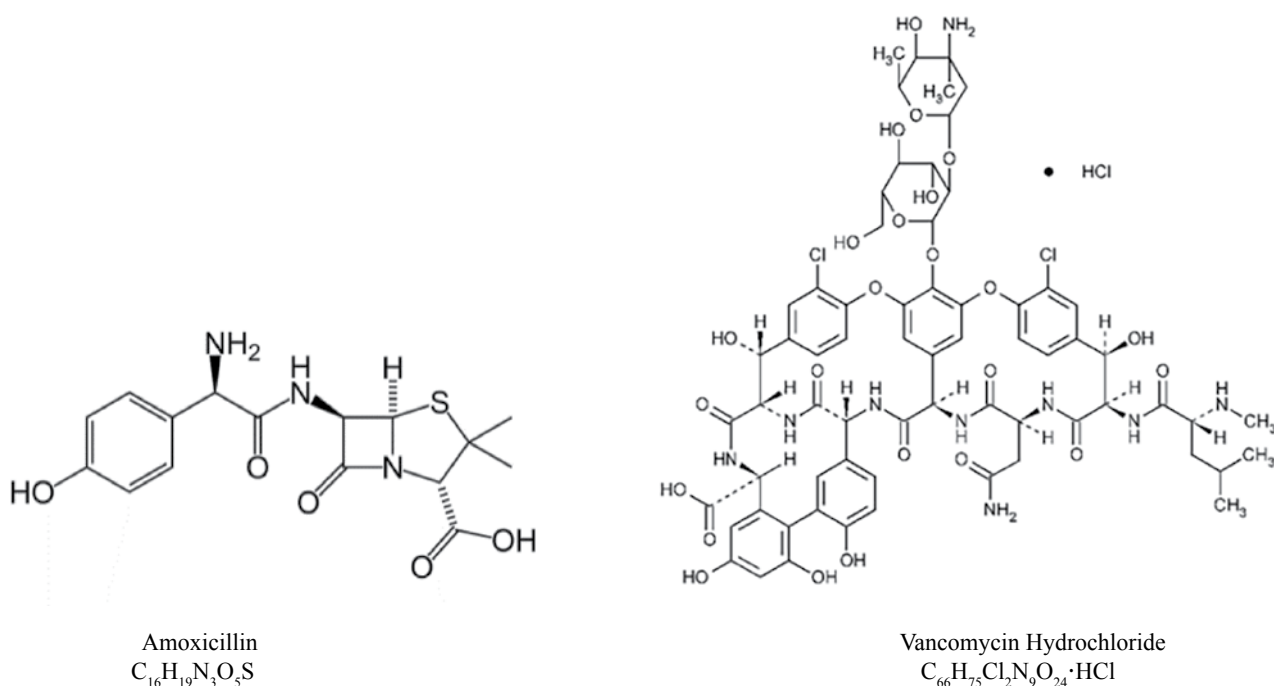


Figure 1. Chemical structures of antibiotics used for in vivo studies

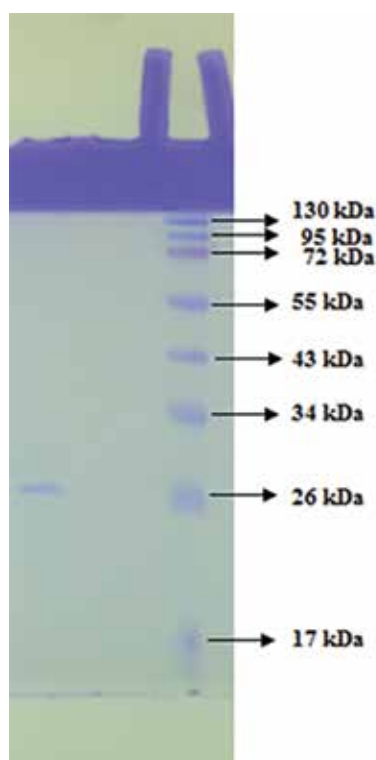
RESULTS AND DISCUSSION

It shows that the GST enzyme was purified from human erythrocytes (Table 1). In this, a specific activity of 5.56 EU mg⁻¹ proteins expressed about 2 316.47 fold and yield of 65.86 % by using GSH-affinity

chromatographic method. A single band protein was appeared on SDS-PAGE after purification process which was applied GSH-affinity chromatography. The molecular weight of GST enzyme was estimated to be 26 kDa (Figure 2).

Table 1. Summary of the GST purification procedure

Purification steps	Activity (EU/mL)	Protein (mg/mL)	Total volume (mL)	Total activity (EU)	Total Protein (mg)	Specific activity (EU/mg)	Yield (%)	Purification fold
Hemolysate	20	0.084	36.22	598.2	1.418	0.0024	1	100
affinity chromatography	4	0.264	0.078	0.168	0.934	5.56	2316.47	65.86

**Figure 2.** Molecular weight of proteins (kDa) in SDS-PAGE.

GST is one of the enzymes of xenobiotic metabolism and has gold specs in broad spectrum. Because of this feature, the GST enzyme acts as a defense in the organism exposed to endogenous and exogenous chemicals. GST is required for the activation and inactivation of many electrophilic materials. This enzyme inactivates the electrophilic sites of toxic compounds with reduced -SH group of glutathione. As a product, water-soluble mercapturic acid is formed and excreted in the urine from the body (Hee-Joong et al., 2013).

Because of their ability to metabolize GST enzyme toxic exogenous compounds has been

explored in detail in mammals. The GST enzyme has been extensively investigated in mammals because of their ability to metabolize toxic exogenous compounds. This enzyme has both been purified from many sources such as insects, bacteria, plants and studied in many areas. Since the GST enzyme is a very important enzyme in the defense system, its characterization and characterization has become important today (Erat and Sakiroglu, 2013).

Thus, the purification of the GST enzyme was performed in two steps. First the homogenate is prepared and then GST enzyme purified by means

of glutathione-agarose affinity gel chromatography. The GST enzyme in human erythrocytes has been purified 1143 times and specific activity of 16 EU mg⁻¹ protein previously by Erat and Sakiroglu (2013) with a with glutathione-agarose affinity column (Türkan et al., 2014).

In our work, when the values are checked after purification, GST enzyme specific activity reached 5.56 EU mg⁻¹ protein, 65% yield and 2316.0 fold purification was achieved. Furthermore, Gülçin et al. had realized purification process according to the procedure of Toribo et al. (1996) and Güvercin et al. (2008) that they performed in two steps, such as preparation of the hemolysate and glutathione-agarose affinity gel chromatography. So, erythrocyte GST enzyme with 12.2 EU mg⁻¹ protein specific activity was purified 8.714-fold with a yield of 90% (Riol et al., 2001; Gülçin et al., 2015).

There are many sources in the literature that the molecular mass of GST enzyme is different. such as the molecular mass of GST enzyme purified from the rainbow trout liver was determined to be 23 kDa, molecular mass of GST enzyme purified from rat liver 26 kDa, and molecular mass of the GST enzyme isolated from *E.coli* is approximately 22.5 kDa. Similarly, in other studies has been found near molecular weight for GST. In another study, after purification by enzyme affinity column, the purity was checked by SDS-PAGE. As a result, a single band of the homodimer structure was obtained.

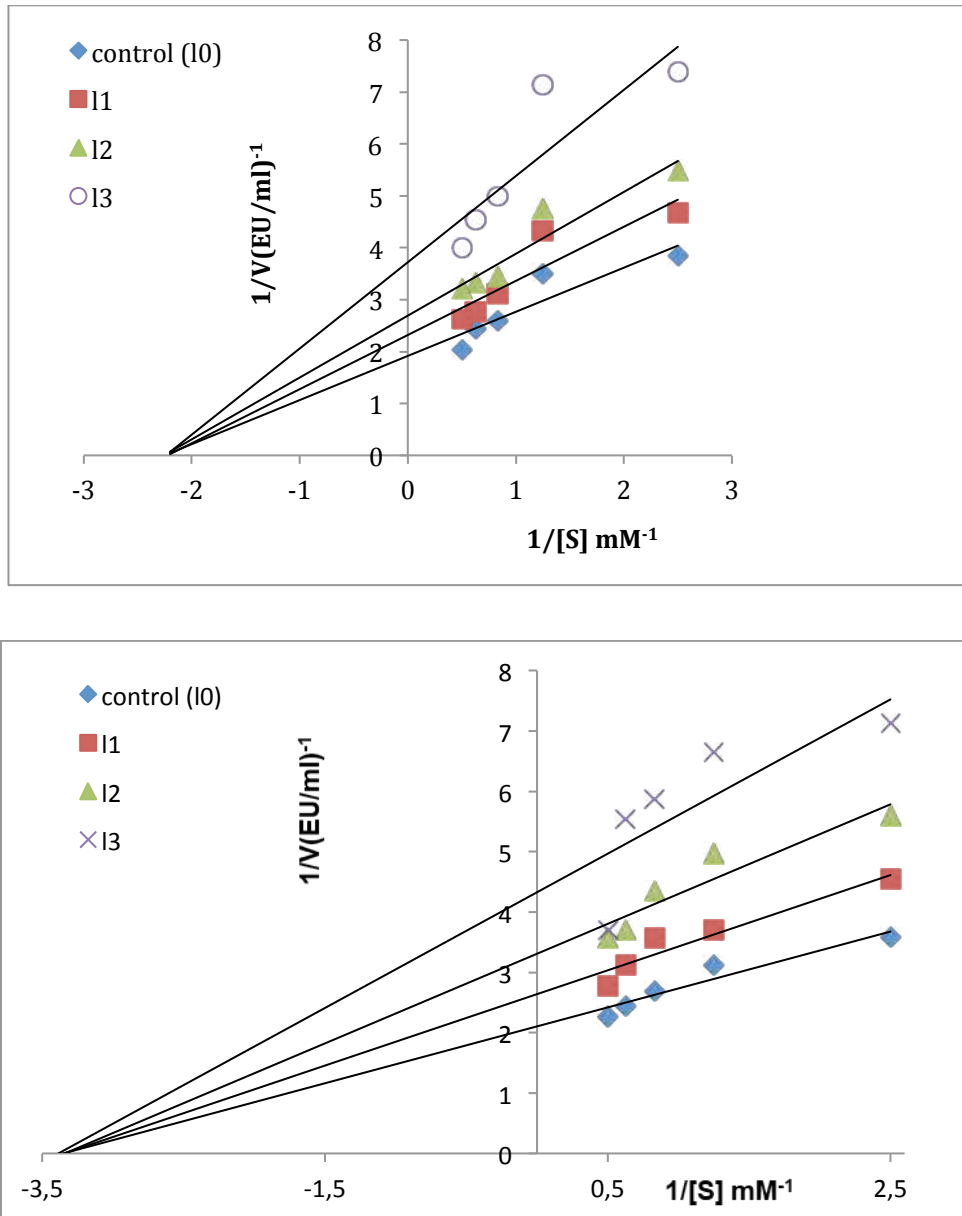
The molecular mass of GST enzyme purified from bovine erythrocytes was determined to be about 27 kDa (Güvercin et al., 2008). In our work, the molecular mass of GST enzyme purified from human erythrocytes determined about 26 kDa (Lizuka et al., 1989; Young and Briedis, 1989; Novoa-Valinas et al., 2004).

Antibiotics are known to have negative effects on the organism (Çiftçi et al., 2007) and sometimes, the use of antibiotics in patients may also generate adverse effects. But, GST inhibitors may contribute to promising therapeutic agents for the development of new drugs. Thus, in this work inhibitor effects of amoxicillin and vancomycin hydrochloride antibiotics examined on enzyme activity of glutathione S-transferase purified from human erythrocytes.

Inhibition effect by performed kinetic study was determined for amoxicillin and vancomycin hydrochloride antibiotics. Which IC₅₀ değerleri for amoxicillin was determined 12.96 mM, IC₅₀ value for vancomycin hydrochloride was calculated as 22.48 mM. Further, K_i constants were calculated for these two antibiotics. As a result of K_i constant for amoxicillin and vancomycin hydrochloride were determined 48.744± 18.088 and 0.453±0.255 mM respectively. When looking at the type of inhibition for these two antibiotics, both amoxicillin and vancomycin hydrochloride showed non-competitive inhibition type (Table 2 and Figure 3).

Table 2. The calculated IC₅₀, K_i values and inhibition type for amoxicillin and vancomycin hydrochloride antibiotics on GST enzyme activity

GST			
Inhibitor	IC ₅₀ (mM)	K _i (mM)	Inhibition type
Amoxicillin	12.96	48.744±18.088	Non-competitive
Vancomycin Hydrochloride	22.48	0.453±0.255	Non-competitive



Figures 3. Lineweaver–Burk graph of Amoxicillin and Vancomycin Hydrochloride for determination of K_i and inhibition type for GST.

Many similar studies are available in the literature. In a study, the *in vitro* interaction of some antibiotics on the activity of GST enzyme has been investigated and it has been reported that ampicillin which used as one of these antibiotics had reduced GST enzyme activity by 45% and another is novalgine which reduced GST enzyme activity by 70%. Moreover another study was demonstrated that gentamicin inhibition is caused by GST enzyme (Riol et al., 2001).

The most effective parameter showing the inhibitory effect is the K_i constant and IC_{50} values for any inhibitor (Gülçin et al, 2016). In this study,

inhibitory effects of amoxicillin and vancomycin hydrochloride antibiotics on GST enzyme activities were reported. According to K_i constant and IC_{50} values, we observed that both amoxicillin and vancomycin hydrochloride had inhibitory effect on GST enzyme. These antibiotics inhibit GST enzyme and seriously leading to insufficiency in detoxification reactions.

Both in the results of our work and in other studies it is seen that GST enzyme, which has a very important role in the detoxification system, causes a decrease in the enzyme activity at certain doses of antibiotics used in treatment.

CONCLUSION

The *in vitro* inhibition study of these drugs against GST enzyme activity has been studied for the first time. Significant decrease in activation was observed in enzyme activation in both drugs. However, the use of antibiotics in patients may also generate adverse effects. To minimise of the side effects of antibiotics should be used carefully and their doses should be adjusted correctly. Studies in the literature on this enzyme involved in detoxification are quite extensive. Because inhibition of this enzyme causes important problems in metabolism. It is advisable to avoid using inhibitors that lower enzyme activity or

to keep the doses low. The enzyme has been obtained pure by the proposed method and the results of the purification have been found to be in accordance with the literature.

As a result of the study, purified GST enzyme in erythrocytes of humans was purified. Inhibitory effects of amoxicillin and vancomycin hydrochloride on the activity of this enzyme have been investigated. IC_{50} and K_i constants of these antibiotics were calculated and inhibition types were determined. As a result of the inhibition studies, we observed that these antibiotics inhibited the GST enzyme at low doses. Vancomycin hydrochloride also showed the best inhibition effect.

REFERENCES

- Alim Z, Beydemir S, 2016. Some Anticancer Agents Act on Human Serum Paraoxonase-1 to Reduce Its Activity. *Chem Biol Drug Des.*, 88(2):188-96.
- Alim, Z, Kiliç N, Şengül B, Beydemir Ş, Işgör MM, 2015. Some Anti-Inflammatory Agents Inhibit Esterase Activities of Human Carbonic Anhydrase Isoforms I and II: An *In Vitro* Study. *Chemical Biology & Drug Design.*, 86(4): 857-863.
- Bradford, M.M., 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248-251.
- Çiftçi M, Türkoğlu V, Çoban TA, 2007. Effects of some drugs on hepatic glucose 6-phosphate dehydrogenase activity in Lake Van Fish (*Chalcalburnus Tarischii* Pallas, 1811). *Journal of Hazardous Materials*, 143:415-418.
- Çomaklı V, Çiftçi M., Küfrevioğlu Öİ, 2011. Purification of Glutathione S-Transferase Enzyme from Rainbow Trout Erythrocytes and Examination of the Effects of Certain Antibiotics on Enzyme Activity. *Hacettepe J. Biol. & Chem.*, 39 (4):413-419.
- Demirdağ R, Yerlikaya E, Küfrevioğlu Öİ, Gündoğdu C, 2012. Purification of glutathione S-transferase isoenzymes from tumour and nontumour human stomach and inhibitory effects of some heavy metals on enzymes activities. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. DOI: 10.3109/14756366.2012.694878
- Erat M, Sakiroglu H, 2013. "The effect of some antineoplastic agents on glutathione S-transferase from human erythrocytes." *J Enzyme Inhib Med Chem*, 28(4): 711-716.
- Guengerich FP, 1990. Enzymatic oxidation of xenobiotic chemicals. *CRC Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, 25: 97-153.
- Gülçin İ, Scozzafava A, Claudiu TS, Akıncioğlu H, Koksall Z, Turkan F, Alwasel S, 2016. The effect of caffeic acid phenethyl ester (CAPE) on metabolic enzymes including acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, glutathione S-transferase, lactoperoxidase, and carbonic anhydrase isoenzymes I, II, IX, and XII. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(6):1095-1101.
- Gülçin İ, Scozzafava A, Supuran CT, Koksall Z, Turkan F, Çetinkaya S, Bingöl Z, Huyut Z, Alwasel SH, 2016. Rosmarinic acid inhibits some metabolic enzymes including glutathione S-transferase, lactoperoxidase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase isoenzymes. *J Enzyme Inhib Med Chem*. Dec;31(6):1698-702.
- Güvercin, S., Erat, M., Şakiroğlu, H., 2008. Determination of Some Kinetic and Characteristic Properties of Glutathione S-transferase from Bovine Erythrocytes. *Protein & Peptide Letters*, 15, 6-12.
- Halliwell B, 2009. The wanderings of a free radical. *Free Radic Biol Med*, 46(5):531-42.
- Hardman JG, Limbird LE, 2001. Goodman & Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics. 10th Edition, New York: McGraw-Hill Professional Publishing.
- Hatey F, Tosser-Klopp G, Cloucard-Martinato C, Mulsant P, Gasser F, 1998. Expressed sequence tags for genes : A review. *Genet. Sel. Evol.* 30:521-541.
- Hayes JD, Flanagan JU, Jowsey IR, 2005. Glutathione transferases. *Annu Rev Pharmacol Toxicol*, 45: 51-88.
- Hee-Joong P, Hyun-Young C, Kwang-Hoon K, 2005. Purification and Biochemical Properties of Glutathione S-Transferase from *Lactuca sativa*. *Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 38 (2):232-237.
- Hinchman CA, Rebbear JF, Ballatori N, 1998. Efficient hepatic uptake and concentrative biliary excretion of a mercapturic acid. *Am J Physiol*, 275:612-619.
- Laemmli UK, 1970. Cleavage of Structural Proteins during Assembly of Head of Bacteriophage-T4. *Nature*, 227(5259): 680-691.
- Liu J, Wang Z, Li F, Gao J, Wang L, Huang G, 2015. Liposomes for systematic delivery of vancomycin hydrochloride to decrease nephrotoxicity: Characterization and evaluation. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 10:212-222.
- Lizuka M, Inoue Y, Murata K, Kimura A, 1989. Purification and Some Properties of Glutathione S-Transferase from *Escherichia coli* B. *Journal Of Bacteriology*, 171(11): 6039-6042

- Mann, M. A. (1996) A shortcut to interesting human genes : Peptide sequence tags, expressed-sequence tags and computers. *Trends Biochem. Sci.* 21, 494±495
- Mazzetti AP, Fiorile MC, Primavera A, Lo Bello M, 2015. Glutathione transferases and neurodegenerative diseases. *Neurochem Int.* 82:10-8.
- Novoa – Valinas M.C, Melgar – Riol MJ, Perez - Lopez M, 2004. Hepatic glutathione S transferases from lamprey (*Petromyzom marinus*): purification and characterization *Biochemical Systematics and Ecology*, 32:169–178.
- Riol MJM, Valiñas MCN, Fernández MAG, López MP, 2001. Glutathione S-transferases from rainbow trout liver and freshly isolated hepatocytes: purification and characterization. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 128(2) : 227-235.
- Rybak MJ. The pharmacokinetic and pharmacodynamic properties of vancomycin. *Clin Infect Dis* 2006;42:S35e9.
- Sheehan D, Meade G, Vivienne MF, Catriona AD, 2001. Structure, function and evolution of glutathione transferases implications for classification of non-mammalian members of an ancient enzyme superfamily. *Biochem. J.*, 360:1-16.
- Sojib Bin Zaman, Muhammed Awlad Hussain, Rachel Nye, Varshil Mehta, Kazi Taib Mamun, Naznin Hossain, 2017. A Review on Antibiotic Resistance: Alarm Bells are Ringing, 9(6):1403.
- Stevens JL, Jones DP, 1989. The mercapturic acid pathway: biosynthesis, intermediary metabolism, and physiological disposition. In: *Glutathione: Chemical, Biochemical, and Medical Aspects. Part B* (Dolphin D, Avramovic O, and Poulson R eds.) John Wiley and Sons, New York. 45–84.
- Sutherland R, Croydon EAP, Rolinson GN, 1972. Amoxycillin: a new semisynthetic penicillin. *BMJ*, 3 : 13 -6.
- Türkan F, Balcı N, Şakiroğlu H, 2014. Purification and characterization of glutathione s-transferase from laurel fruit (*laurocerasus officinalis roem.*) And inhibition the effects of some pesticides on enzyme activity. *Muş Alparslan Üniversitesi fen bilimleri dergisi*, 2(2):280-288.
- Young PR, Briedis AV, 1989. Purification and kinetic mechanism of the major glutathione S-transferase from bovine brain. *Biochem. J.*, 257:541-548.
- Zaman SB, Hussain MA , Nye R , Mehta V , Mamun KT , Hossain N , 2017. A Review on Antibiotic Resistance: Alarm Bells are Ringing, 9(6):1403.

Investigation of Kinetic Parameters of Dehydrated Ulexite Mineral in Boric Acide Solution

Mehmet Harbi ÇALIMLI¹, Mehmet TUNÇ²

ABSTRACT: Ulexite used in the production of boron compounds is an important mineral. In this work, the kinetic parameters of dehydrated ulexite mineral and orginal ulexite in boric acid solution were investigated. According to the DTA diagram, it was seen that the mineral did not change the structure until around 170 °C. It was observed that the dissolution kinetics increased to this temperature. In the SEM images, it was observed that the number of pores in the mineral was increased until 170 °C and afterwards number of pores was decreased. The kinetic parameters of the original ulexite were evaluated. Study indicates that the dissolution kinetics model in the boric acide was found as below;

$$1-(1-X)^{-1} = [2.02(Rp)^{-1.013}[CA]_0^{0.4579}(S.L^{-1})^{-0.650}(M.S)^{0.0545}e^{-2649.12T^{-1}}].t$$

Keywords: Boric acide, dissolution rate, ulexite, kinetic parameters

Hidrate Edilmiş Uleksit Mineralinin Borik Asit Çözeltilisindeki Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi

ÖZET: Bor bileşiklerinin üretiminde kullanılan Uleksit çok önemli bir bor mineralidir. Bu çalışmada hidrate edilmiş uleksit minerali ve orginal mineralinin borik asit çözeltilisindeki kinetik parametreleri incelenmiştir. DTA diyagramına göre 170 °C'ye kadar mineral yapısında değişim olmadığı görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında çözünme kinetiğinin arttığı gözlemlendi. SEM görüntülerinden 170 °C'ye kadar mineral gözeneklerinde açılmaların arttığı, bu sıcaklıktan sonra ise azaldığı gözlemlendi. Orijinal uleksite ait kinetik parametreler değerlendirildi. Mineralin borik asitteki çözünme kinetiği aşağıda ki gibi bulundu;

$$1-(1-X)^{-1} = [2.02(Rp)^{-1.013}[CA]_0^{0.4579}(S.L^{-1})^{-0.650}(M.S)^{0.0545}e^{-2649.12T^{-1}}].t$$

Anahtar Kelimeler: Borik asit, çözünme kinetiği, uleksit, kinetik parametreler

¹ Mehmet Harbi ÇALIMLI (0000-0001-9756-191X), İğdır Üniversitesi, Tuzluca Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler, İğdır, Türkiye

² Mehmet TUNÇ (0000-0002-5593-5589, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehmet Harbi ÇALIMLI, calimli.6500@gmail.com

INTRODUCTION

Boron compounds now have a wide range of applications in the area of new technology and industry. This situation increases the importance of boron and boron compounds day by day. There are many boron minerals in nature. Colemanite, borax, kernite and ulexite tincal and ulexite are a few of the minerals with commercial importance. Boron minerals contain water in the form of hydrates. Some of the important boron compounds formulas are $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (borax), $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (kernite), $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (ulexite). Turkey is a very rich country in terms of boron ores. Boron minerals are found in the cities of Balıkesir and Eskişehir in the west of Turkey. Boron compounds obtained from boron minerals are boric acid, sodium perborate and boron oxides and these are commercially valuable compounds. Boron compounds with commercial importance such as boric acid and the like are obtained from ulexite mineral (Tunç et al., 1999).

Kinetic studies on boron minerals are generally related to dissolution rates in various parameters and acids. These parameters are particle size, acid concentration, temperature effect. In a study, the dissolution kinetics model was investigated using some methods such as Taguchi. It was found that the most effective parameter is pH and temperature in a study using ulexite mineral in the removal of SO_2 gas (Çopur et al., 2017).

Much work has been done on thermal degradation and kinetics of ulexite and about the other boron minerals. Some of which can be summarized as follows. In an study (Karagöz et al., 2017) KH_2PO_4 was used as a solvent for colemanite. In this study, the activation energy was calculated and tried to determine effective parameters. The activation energy was calculated to be $41.88 \text{ kJ mol}^{-1}$. When kinetic models were determined, homogeneous and heterogeneous reaction models were used. Thermal decomposition kinetics of ulexite was investigated (Tunç et al., 1997).

Recently, there are some kinetic studies about another minerals such as magnesite minerals. In the study of magnesite, the increasing temperature and grain size parameters, the dissolution kinetics were found to increase. The rate of dissolution was increased up to a certain value of acid concentration, and after this value the speed was decreased. It has been determined that the speed does not change with the mixing speed (Bakan et al., 2016).

In an study it was investigated dissolution of ulexite in perchloric acid solution. Kinetic model was found Avrami model and the activation energy was calculated as $19.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Demirkıran et al., 2007). In the other study it was investigated dissolution of ulexite in oxalic acid solutions and it was found kinetic model First order Pseudo Homogeneous Model. Activation energy was calculated as $30.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Alkan et al., 2004). Mergen and Demirhan investigated dissolution kinetics of probertite in boric acid solution. Kinetic model was found first order pseudo homogeneous reaction and the activation energy was calculated as $28.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Mergen et al., 2009).

The literature include some studies about the dissolution of colemanite. For example Kum et al. examined calcined colemanite in ammonium chloride solution and they found activation energy as 89 kJ mol^{-1} (Kum et al., 1994). Yartaşı et al. studied colemanite in boric acid solutions and they found activation energy as $28.60 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Yartaşı et al 1997), Kocakerim and Alkan studied it in SO_2 saturated water solution and they found activation energy as $53.97 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Kocakerim et al., 1988). Temur et al. examined it in phosphoric acid solution and they found activation energy as $53.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Temur et al., 2000). Okur et al. examined its effect of ultrasound on kinetic in sulphuric acid solution and they found activation energy as 30 kJ mol^{-1} (Okur et al., 2002).

In addition these studies, the literature contain some studies about the dissolution of other boron minerals. For example Alkan et al. examined inyoite and inderite in water saturated with CO_2 solution and they found activation energy in turn in order $58.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Alkan et al., 1991), Abali et al. studied tincal in oxalic acid they found activation energy $35.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abali et al., 2006).

When minerals which contain hydrate water are heated, their weight are decreased, losing H_2O , known as dehydration. Dehydration operation can be applied for economical and technological reasons: to decrease the weight of a material for reducing the transportation cost in the case where it includes hydrated water in large amounts, it may be a necessary step of the chemical process or to obtain a porous solid for increasing the reaction rate of a solid-fluid reaction (Künkül et al., 1997).

The aim of this study of ulexite in this study is to investigate the kinetic parameters with boric acid

solution from dehydrated mineral compared to original mineral. There is no single study reported in literature regarding the dissolution of dehydrated ulexite in boric acid solution. So the aim of our study was to control the the dissolution of calcined ulexite in boric acid solutions and to determine the kinetic parameters in boric acid solution.

MATERIAL AND METHOD

The sample used in the study was obtained from Balıkesit-Bigadiç. The sample was cleaned from apparent impurities, crumbled and sieved to obtain the desired grain size. The crystal water depleted sample was used in the study. An ash oven was used for this.

The sample at room temperature was weighed first. In the experiments a small ceramic pot was used. Each trial took 1 g of the sample. The sample, which was placed in the ash oven brought to the temperature, was

exposed to heat for 3 hours in the oven. At the end of this period, the sample removed from the oven was brought to room temperature. The sample brought to room temperature was weighed again and the lost water mass was calculated. The sample which lost the crystal water, DTA and x-ray analyzes were made.

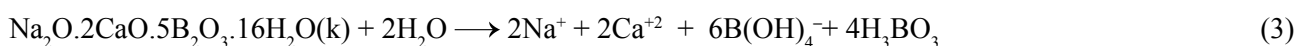
Boric acid in the appropriate concentration was put into 100 ml balloon. It was waited for 15 minutes to arrive at the thermal balance. 1 g was taken from the hydrated sample and placed in the balloon. The experiment was started. At the end of the period 10 ml of the mixture was taken and filtered and 5 ml of the filtrate was titrated. So the amount of dissolved sample was calculated.

When the process was completed, the content of reaction glass vessel was strained then Ca^{2+} in the solution was established by compleximetric method (Scott et, 1963).

The reactions between ulexite and boric acid;



and the total reaction is



RESULT AND DISCUSSION

Hydrated water containing ulexite was removed using an ash oven. Crystal water is removed from the mineral with the warmth of the mineral and causes to decrease the weight in the mineral. The water removed from the mineral is shown in Figure 1. Crystal water

loss starts at 87 °C, reaches maximum at 230 °C and disappears completely at 439 °C. It is possible to interpret structural changes in the mineral from Figure 2. Crystal water loss begins at 87 °C, the crystal structure begins to change after 170 °C, we can see a small peak at about 165 °C and then a bigger peak at about 170-184 °C

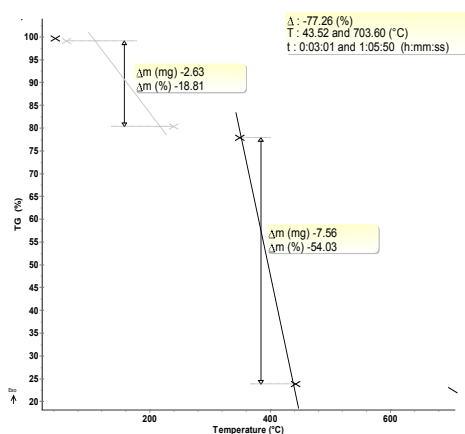


Figure 1. Mass loss of ulexite with temperature

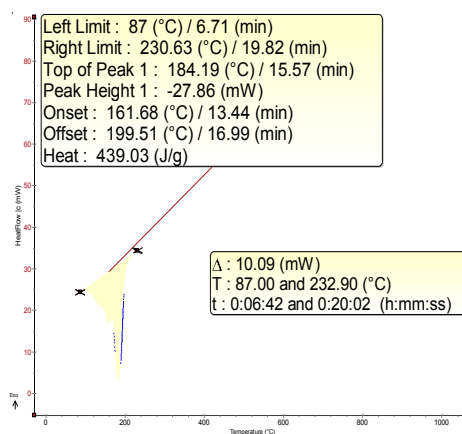


Figure 2. DTA diagram of ulexite

The change in mineral surface is seen from Figure 3. Up to 150 °C, mineral crystal water is lost and this loss reaches maximum at 170 °C. After 170 °C, the crystal water pores disappearing and the mineral reaches a static structure(Künkül et al., 1997). Together with the disappearing crystal water molecules, leads

to an increase in the number of porosity of the surface area and increasing surface area will also increase dissolution kinetics.

In the kinetic studies of the dehydrated samples, the maximum dissolution kinetics at 170 °C confirms this situation.

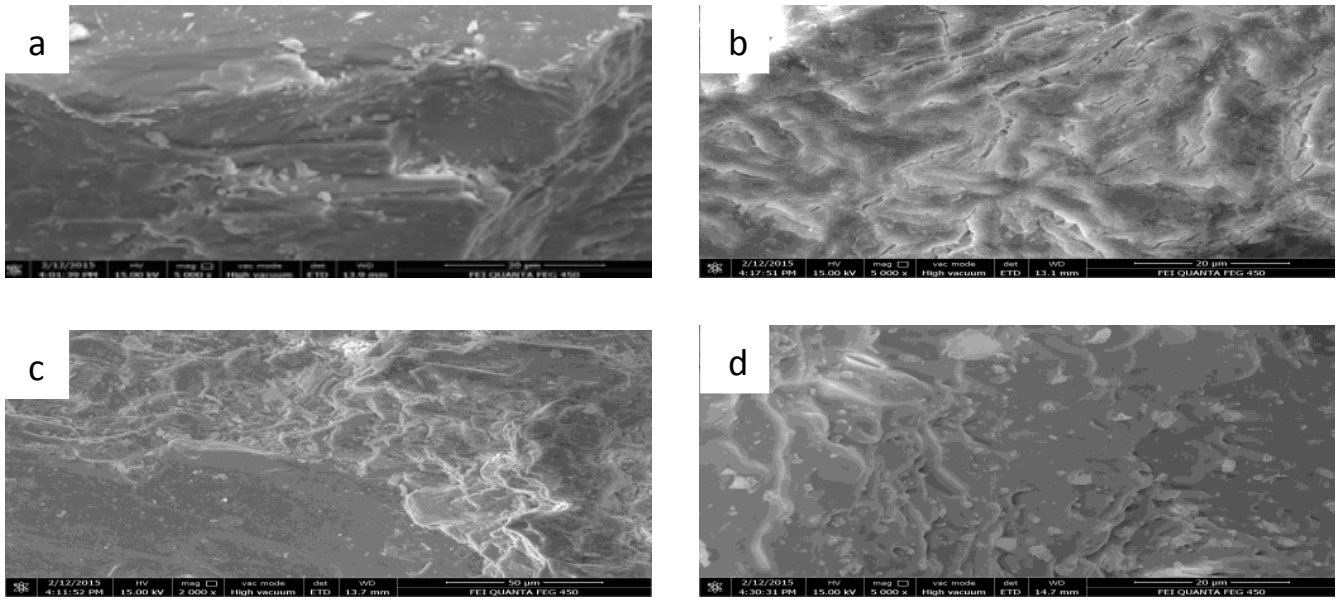


Figure 3. SEM images of the dehydrated samples: (a) dehydrated ulexite at 150 °C, (b) dehydrated ulexite at 170 °C, (c) dehydrated ulexite at 350 °C, (d) dehydrated ulexite at 650 °C

The results of the dissolution kinetics of the dehydrated sample are shown in Figure 4. As can be seen in the graphic, the maximum dissolution kinetics were at 170 degrees. This result is consistent with

SEM images. 15 °C, 20 °C, 30 °C and 40 °C kinetics experiments were carried out with the hydrated sample at 170 °C. The results of $X_{B_{2O_3}}$ ratios at different temperatures are Figure 5.

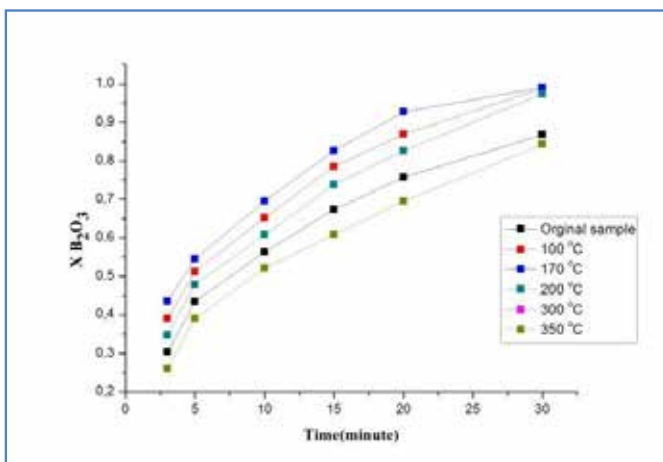


Figure 4. $X_{B_{2O_3}}$ ratio versus the time of crystal water flowed sample

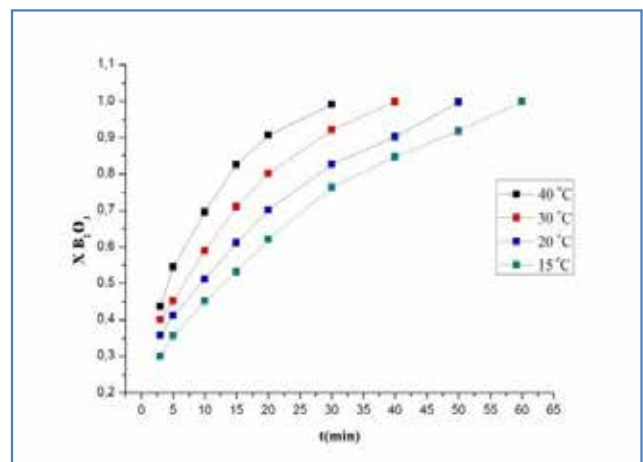
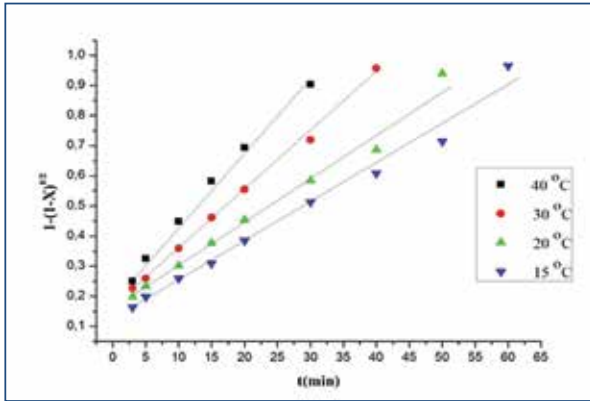


Figure 5. $X_{B_{2O_3}}$ ratios at different temperatures of the sample in which the crystal water was blown at 170 °C



Grain size: -60 + 80 mesh
 Acid concentration: % 6
 Temperature: 40 °C
 Mixing speed: 400 rpm
 Solid liquid ratio: 1.10-2 g.mL-1

Figure 6. The 1 - (1-X)^{1/2} time chart at different temperatures of the sample with the crystal water at 170 °C.

Table 1. For particle sizes, Rp, lnRp, k, lnk values

Rp	lnRp	k	ln k	a
0.485	-0.72361	0.0049	-5.31852	
0.357	-1.03002	0.0063	-5.05910	
0.282	-1.26585	0.0083	-4.79150	-0.9412
0.215	-1.53712	0.0101	-4.59522	
0.180	-1.71480	0.0126	-4.37406	

The experimental results was found and particle size, concentration, solid/liquid ratio, the data of temperature and stirring speed parameters are investigated respectively. Calculations of Rp, lnRp, k,

lnk and a are given Table 1 . Using the formula below, the velocity of this equation is found by the slope of the plot ln (k) ln (Rp).

$$k = k_1 (Rp)^a$$

Rp : Grain size

$$k_1 = k_0 [CA]_0^b (S.L^{-1})^c (MS)^d e^{-E/RT}$$

[CA] : Acid concentration

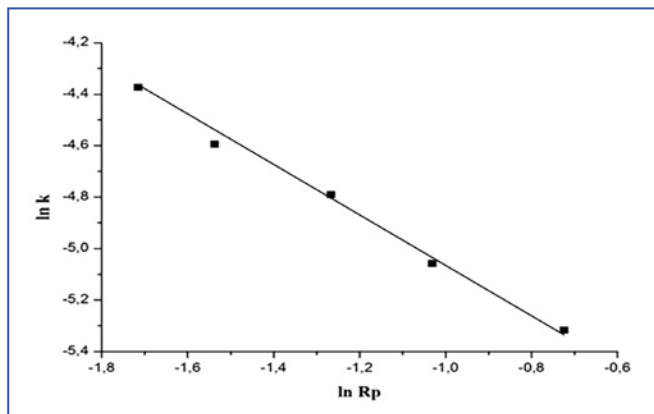
$$k_1 = \text{constant}$$

SL⁻¹ : Solid-liquid ratio

$$\ln k = \ln k_1 + a \ln Rp$$

MS : Mixing speed

$$k = k_1 (Rp)^{-0.9412}$$



Grain size: -60 + 80 mesh
 Acid concentration: % 6
 Temperature: 40 °C
 Mixing speed: 400 rpm
 Solid liquid ratio: 1.10-2 g.mL-1

Figure 7. Exchange of lnk with lnRp

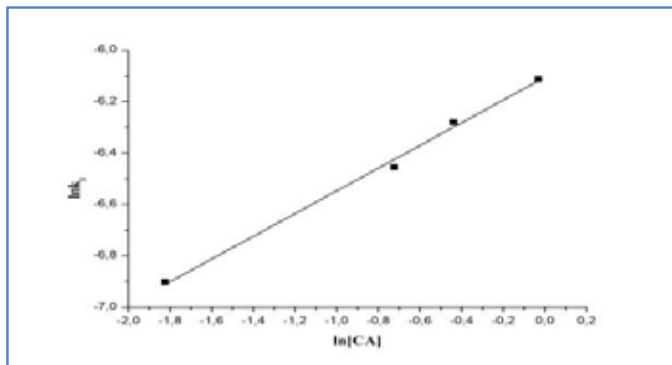
Table 2. For different Acid Concentrations ($[CA]_0$), $\ln [CA]_0$, k and $\ln k_1$ values

$[CA]_0$	$\ln [CA]_0$	k	$k_1=k/(Rp)^a$	$\ln k_1$	b
0.1617	-1.82201	0.0048	1.011×10^{-3}	-6.9027	
0.4852	-0.72319	0.0066	1.570×10^{-3}	-6.4566	
0.6458	-0.43727	0.0079	1.873×10^{-3}	-6.2801	0.4420
0.9704	-0.03005	0.0105	2.212×10^{-3}	-6.1134	

Using the data in Table 2, the value of b is calculated from the slope of the graph below.

$$k_1 = k_2 [CA]_0^b$$

$$k_1 = k_2 (Rp)^{-0.9412} [CA]_0^{0.4420}$$



Grain size: -60 + 80 mesh
 Acid concentration: % 6
 Temperature: 40 °C
 Mixing speed: 400 rpm
 Solid liquid ratio: 1.10-2 g.mL-1

Figure 8. Change graph of $\ln k_1$ against $\ln [CA]_0$

Table 3. k , k_2 , $\ln k_2$ and $\ln (S.L^{-1})$ Values for Different Solid / Liquid Ratios

$S.L^{-1}$	$\ln S.L^{-1}$	k	$k_2=k/(Rp)^a [CA]_0^b$	$\ln k_2$	c
0.005	-5.29832	0.0108	0.002307	-6.0715	
0.01	-4.60517	0.0068	0.001636	-6.4151	
0.02	-3.91202	0.0050	0.000960	-6.9416	-0.6450
0.04	-3.21888	0.0029	0.006196	-7.3863	

Using the data in Table 3, the value of c is calculated from the slope of the graph below.

$$k_2 = k_3 (S.L^{-1})^c$$

$$c = -0.64501$$

$$k_2 = k_3 (Rp)^{-0.9412} [CA]_0^{0.4420} (S.L^{-1})^{-0.6450}$$

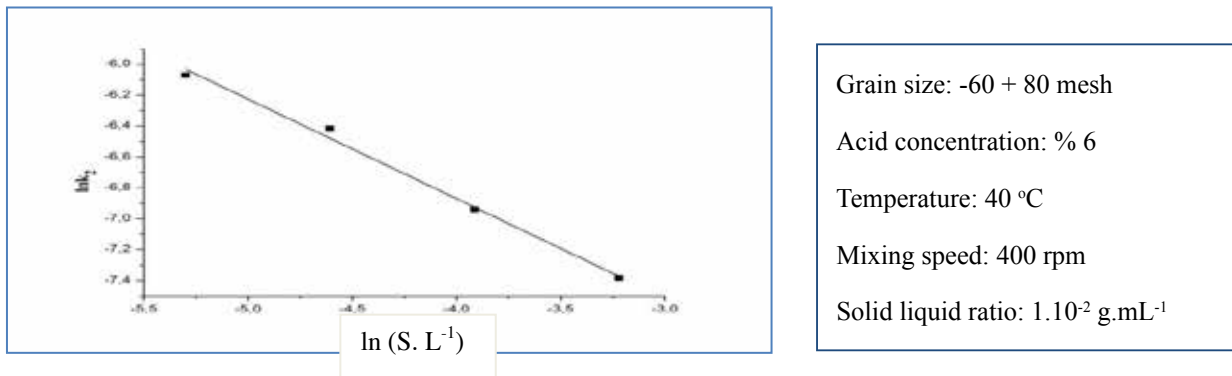
Table 4. k , k_3 , and $\ln MS$ Value for Mixing speed

Speed(rad.sec. ⁻¹)	$\ln M.S$	k	$k_3=k/(Rp)^a[CA]^b(S.L^{-1})^c$	$\ln k_3$	d
20.9439	3.041847	0.0101	0.00108	-6.8307	
31.4159	3.447314	0.0899	0.00110	-6.8054	
41.8879	3.734997	0.0918	0.00112	-6.7912	0.05809
52.3598	3.958139	0.0107	0.00114	-6.7767	

Using the data in Table 4, the value of d is calculated from the slope of the graph below.

$$k_3 = k_4(MS)^d$$

$$k_3 = k_4(Rp)^{-0.9412}[CA]_0^{0.4420}(S.L^{-1})^{-0.6450}(MS)^{0.05809}$$

**Figure 9.** Change graph of $\ln k_3$ against $\ln (S.L^{-1})$ **Table 5.** k , k_4 , $\ln k_4$, T and $1.T^{-1}$ Values for Different Reaction Temperatures

$T(K)$	$1.T^{-1}(K)$	k	$k_4=k/(Rp)^a[CA]_0^b(S.L^{-1})^c(MS)^d$	$\ln k_4$	$-E.R^{-1}$
303	0.00330	0.0068	$6.6954.10^{-5}$	-9.6115	
313	0.003195	0.0105	$1.0337.10^{-5}$	-9.1772	
323	0.003096	0.0124	$1.2208.10^{-4}$	-9.0108	-2649.12
333	0.003003	0.0170	$1.6737.10^{-4}$	-8.6953	
343	0.002915	0.0190	$1.8706.10^{-4}$	-8.5840	

Using the data in Table 5, the value of $-E.R^{-1}$ is calculated from the slope of the graph below.

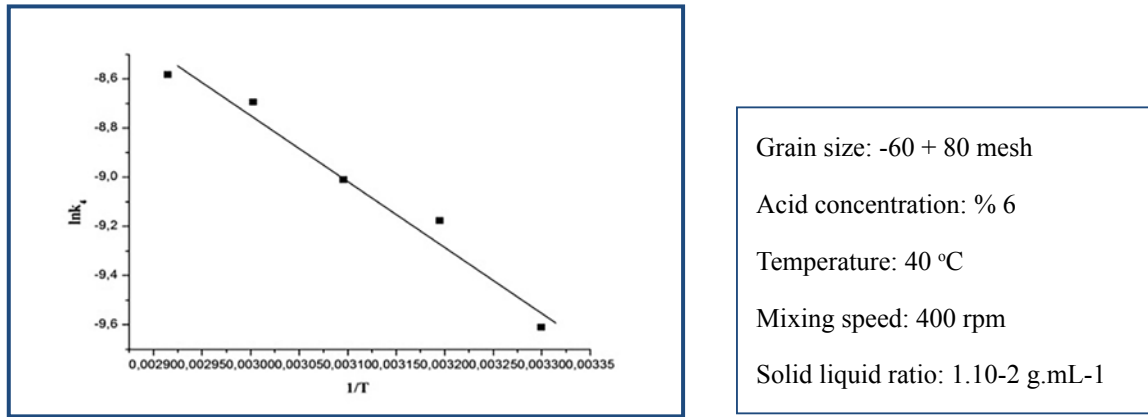


Figure 10. Change graph of $\ln k_t$ against $\ln(1/T)$

Common values of the parameters used in the experiments; particle size of -60 + 80 mesh, boric acid concentration of 6 %, stirring speed of 400 rev. min⁻¹,

the solid. liquid⁻¹ ratio of 1.10⁻¹ g.mL⁻¹, the reaction temperature 40 °C The equation expressing the effect on reaction rate of parameters,

$$1 - (1-x)^{1/2} = kt$$

$$k = k^0 (Rp)^a [CA]_0^b (S.L^{-1})^c (MS)$$

a, b, c, d and -E .R⁻¹ values, which are influenced by the parameters, can be expressed as; -1.013, 0.4579, -0.650, 0.0545, -2649.12 were found. By substituting

these values, the velocity expression representing the transformation of the ulexite ore into boric acid solutions is

$$1-(1-X)^{-1} = [2.02(Rp)^{-1.013} [CA]_0^{0.4579} (S.L^{-1})^{-0.650} (M.S)^{0.0545} e^{-2649.12T^{-1}}].t$$

CONCLUSION

During the calcination process, the ulexite ore loses its hydrated water content due to the dehydration temperature. As seen from the TGA chart, it is observed that at temperatures between 161 °C and 199 °C, where the mineral starts to lose its hydrated water content around 87 °C, most of the hydrated water is lost and the weight loss continues with increasing temperature. The TGA diagram confirms the findings of mass loss measurements. Structural changes in the mineral began after 100 °C. Structural changes in the ore have begun to become more pronounced with a distinctive peak at 160-170 °C, as seen in the TGA diagram. SEM images of the original sample showed that the pores were opened up to 170 °C and the number of pores decreased after this temperature. This situation gives the impression

that a porous structure in the crystal starts to form up to this temprature. Sintering is a mechanism that occurs by heating solid materials and sticking one of the solid particles under melting temperatures. This phenomenon is observed to be fixed at a level of 170 °C. The phenomenon of sintering is over this temperature. Sintering affects the surface area and porous structure of the ore, making the dissolution process difficult. It was observed that the dissolution rate increased up to 170 degrees. After this temperature was observed in the kinetics data and graphs that dissolution rate gradually decreased with in the decreased pores of the sample. It seems that the dissolution rate at temperatures of 300 °C and above is less than the original. This can be explained by the presence of sintering and the closing of the pores affecting the rate of dissolution. The

number of pores in the original sample is less than the heated sample. With heating, the number of pores starts to increase. The increase in dissolution rate up to about 170 °C indicates that the number of pores increases. When this temperature is exceeded, sintering is caused by the shrinkage of the pore structure, which causes

the dissolution rate to decrease due to the difficulty of penetrating the aside into the ore.

The studies about like these compliance with these models, the model tests and the experimental results, were found to match the chemical reaction control $[1-(1-X)^{1/2}]$ and this was calculated as blow;

$$1-(1-X)^{-1} = [2.02(Rp)^{-1.013}[CA]_0^{0.4579}(S.L^{-1})^{-0.650}(M.S)^{0.0545}e^{-2649.12T^{-1}}].t$$

REFERENCES

- Abali Y, Bayca SU, Mistincik E, 2006. Kinetics of oxalic acid leaching of tincal. *Chem. Eng. J*, 123: 25–30.
- Alkan M, Doğan M, 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chem. Eng. Process*, 43: 867–872.
- Alkan M, Oktay M, Kocakerim MM, 1991. Dissolution kinetics of some borate minerals in CO₂ saturated water. *Hydrometallurgy*, 26: 255–262.
- Bakan F, Lacin O, Sarac H, 2016. A Comparison of the Leaching Kinetics and Mechanism of Calcined Magnesite with an Organic Leach Reagent. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 38:808-815.
- Çopur M, Karagöz Ö, Kocakerim MM, 2017. Determination of Optimal Conditions for Retention of Sulfur Dioxide by Waste Ulexite Ore in an Aqueous Medium. *Chemical Engineering Communications*, 204: 907-915.
- Demirkıran N, Künkül A, 2007. Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions. *Int. J. Miner. Process*, 83: 76–80.
- Karagöz Ö, Kuşlu S, 2017. Dissolution kinetics of colemanite in potassium dihydrogen phosphate solution (KH₂PO₄). *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 23250-23259.
- Kavcı E, Çalban T, Çolak S, Kuşlu S, 2014. Leaching kinetics of ulexite in sodium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20: 2625-2631.
- Kocakerim MM, Aklan M, 1988. Dissolution kinetics of colemanite in SO₂ saturated water. *Hydrometallurgy*, 19: 385–392.
- Kum C, Alkan M, Kocakerim MM, 1994. Dissolution kinetics of calcined colemanite in ammonium chloride solution. *Hydrometallurgy*, 36: 259–268.
- Mergen A, Demirhan MH, 2009. Dissolution kinetics of probertite in boric acid solution. *Int. J. Miner. Process*, 90: 16–20.
- Okur H, Tekin T., Ozer AK, Bayramoğlu M, 2002. Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H₂SO₄. *Hydrometallurgy* 67, 79–86.
- Scott WW, 1963. *Standard Methods of Chemical Analysis*. Van Nostrand Co, 6 th. Ed.
- Temur H, Yartaşı A, Çopur M, Kocakerim MM, 2000. The kinetics of dissolution of colemanite in H₃PO₄ solutions. *Ind. Chem. Res*, 39: 4114–4119.
- Tunc M, Ersahan H, Yapıcı S, Colak S, 1997. Dehydration Kinetics of Ulexite from Thermogravimetric Data. *J. Thermal Anal*, 48: 403.
- Tunc M, Kocakerim MM, Yapıcı S, Bayrakçeken S, 1999. Dissolution mechanism of ulexite in H₂SO₄ solution. *Hydrometallurgy*, 51: 359–370.
- Yartaşı A, Özmetin C, Kocakerim MM, Demirhan MH., 1997. Kinetics and Mechanism of Leaching Colemanite in Boric Acid Solutions. *Chimica Acta Turcica*, 26: 7-13.

Laktoperoksidaz Enziminin Farklı Kaynaklardan Saflaştırılması: Kapsaisin ve Pirogallol'ün İnhibisyon Profili

Zeynep KÖKSAL¹

ÖZET: Peroksidazlar (POD), gıda ve ilaç endüstrisi başta olmak üzere metabolik fonksiyonlar, enzimatik reaksiyonlar ve klinik teşhislerde önemli kullanım alanına sahiptirler. Memeli POD enzimlerinden laktoperoksidaz (LPO) süt, tükürük ve gözyaşında (hidrojen peroksit oksidoredüktaz E.C 1.11.1.7) lokalize olurken, miyeloperoksidaz lökositler ve trombositlerde lokalizedir. LPO enzimi hidrojen peroksit eşliğinde tiyosiyanatın antibakteriyel özelliklere sahip hipotiyosiyanata dönüşümünü katalizler. Bu çalışmanın amacı, farklı memeli (Sığır, manda, koyun ve keçi) sütlerinden saflaştırılmış LPO enzimi üzerine kapsaisin ve pirogallolün *in vitro* etkilerini belirlemektir. Kapsaisin ve pirogallolün LPO enzimi üzerindeki inhibisyon etkisini belirlemek için her bir memeli sütünden LPO enzimi saflaştırıldı, daha sonra, enzim aktiviteleri ölçülerek her bir inhibitör için Lineweaver-Burk grafikleri çizildi; K_i sabiti ve inhibisyon tipleri bu çizilen grafiklerden hesaplandı. Kapsaisin ve pirogallolün K_i değerleri 0.0035-36.178 μM aralığında bulundu. Pirogallol, en etkili inhibitör özelliğini yarışmasız inhibisyon tipi ile koyun sütünden saflaştırılmış LPO enzimi üzerine $0.0035 \pm 0.0012 \mu\text{M}$ K_i değeri ile göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Enzim inhibisyonu, kapsaisin, laktoperoksidaz, memeli sütleri, pirogallol



Lactoperoxidase Enzyme Purified from Different Milk Sources: Inhibition Profile of Capsaicin and Pyrogallol

ABSTRACT: Peroxidases (POD) have an important use in metabolic functions, enzymatic reactions and clinical diagnoses, especially in the food and pharmaceutical industry. Mammalian POD enzymes, Lactoperoxidase (LPO) (hydrogen peroxide oxidoreductase E.C. 1.11.1.7) is localized in milk, saliva and tears, while myeloperoxidase is localized in leukocytes and platelets. LPO enzyme catalyses the conversion of hypothiocyanate with antibacterial properties of thiocyanate in the presence of hydrogen peroxide. The purpose of this study was to determine the *in vitro* inhibition effects of capsaicin and pyrogallol on LPO enzyme purified from different milk sources (Bovine, buffalo, sheep and goat). To determine the inhibition effects of capsaicin and pyrogallol on LPO, LPO enzyme was purified from different mammalian milk and then, Lineweaver-Burk graphs were drawn for each inhibitor by measuring enzyme activities; K_i values and inhibition types were determined from these plotted graphs. The K_i values of capsaicin and pyrogallol were found in ranging of 0.0035-36.178 μM . Pyrogallol was shown the most effective inhibitor feature with a non-competitive inhibition type with $0.0035 \pm 0.0012 \mu\text{M}$ K_i value on LPO enzyme purified from sheep milk.

Keywords: Capsaicin, enzyme inhibition, lactoperoxidase, mammalian milk, pyrogallol

¹ Zeynep KÖKSAL (0000-0001-8203-4623), İstanbul Medeniyet University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Chemistry, İstanbul, Turkey
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Zeynep KOKSAL, zeynepkoksal77@gmail.com

GİRİŞ

Eski çağlardan beri süt ve süt ürünlerinin beslenme hayati bir role sahip olduğu ve insan sağlığına önemli katkıda bulunduğu bilinmektedir. İmmünoglobülinler, enzimler, hormonlar, büyüme faktörleri, antibakteriyel maddeler, yağ asitleri, vitaminler ve mineralleri içeren zengin içeriğinden dolayı yaşam üzerinde çok önemli etkileri vardır (Koksal et al., 2016).

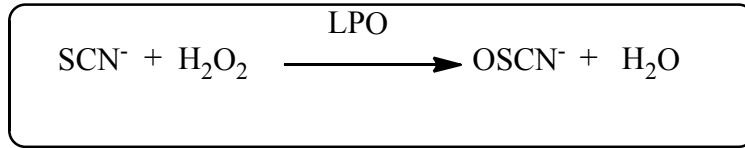
Peroksidazlar (POD: H₂O₂-Oksidoredüktaz E.C.1.11.1.7), oksidoredüktaz enzimleridir ve metabolizma sırasında oluşan reaktif oksijen türlerini katalize eder ve zararsız moleküllere dönüştürürler (Davies, 1995). Bunlar, antioksidan özellikler sergilemekte ve elektron alıcısı olan hidrojen peroksit ile birlikte organik ve inorganik substratların oksidasyonunu katalizlemektedir (Hussain et al., 1995). Bu enzimler ökaryotlarda, prokaryotlarda ve fotosentetik hücrelerde bulunurlar (Van Huystee, 1987).

LPO enzimi genellikle insan, sığır, manda, keçi, koyun, lama, inek, deve ve fare gibi memelilerde,

tükürük, gözyaşları, meme, tükürük ve gözyaşı bezlerinde bulunur (Koksal et al., 2017).

Laktoperoksidaz (LPO, E.C. 1.11.1.7) oksidoredüktaz aktivitesi olan sütün önemli enzimlerinden biridir. Sütten izole edilen peroksidaza laktoperoksidaz adı verilmiştir (Reiter and HaÈrnulv, 1984) ve sütte bulunduğu bildirilen ilk enzimdir (Arnold, 1881). Enzimin ana işlevi, hidrojen peroksit varlığında moleküllerin oksidasyonunu katalize etmek ve geniş bir antimikrobiyal aktivite ile ürünlerin üretimine yardımcı olmaktır. Psödohalojenler, tiyosiyanatlar veya halojenler, enzim için bu gibi antimikrobiyal etkileri gösteren ikinci substratlar olarak işlev görürler (Reiter and Perraudin, 1991).

LPO enzimi, sığır sütünde önemli bir koruyucu etki göstermektedir. Sistemin aktivasyonu iki reaksiyon maddesinin tiyosiyanat ve hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlıdır. Bu enzim hidrojen peroksit varlığında, tiyosiyanatın antibakteriyel özelliklere sahip hipotiyosiyanata dönüşmesini katalize eder (Haddain et al., 1996; Gulcin et al., 2006).



Pek çok çalışma, bu enzimin birçok bakteri ve mantar suşunu yok ettiğini göstermektedir (Gulcin et al., 2006). Laktoperoksidaz geniş bir antifungal aktiviteye sahiptir (Jacob 1998; Sisecioglu 2009). Mastit memelilerde bakteri inflamasyonudur. Birkaç antibakteriyel ve antifungal suş üzerinde farklı konsantrasyonlarda tiyosiyanat-H₂O₂ maddesinin etkileri, bu süt endüstrisi sorununu çözmek için incelenmiştir (Uguz and Ozdemir, 2005; Sisecioglu 2010). Bakteriyel büyümeyi hücre zarlarına zarar vererek ve çeşitli sitoplazmik enzimlerin aktivitelerini inhibe ederek azaltabilirler.

LPO enzimi % 8-10 karbonhidrattan oluşan bir glikoproteindir, 612 amino asidi ihtiva eden bir zincir içerir. Yaklaşık 78 kDa'lık molekül ağırlığına sahip tek bir polipeptit zincirinden oluşur (Ozdemir et al., 2001). İzoelektrik pH değeri 9.2 olan Prostetik grubu olarak hem içeren temel bir proteindir (Pourtois et al., 1991). Ayrıca, asidik pH'ta çok aktiftir (Wever et al., 1982). LPO molekülü oldukça hacimlidir (Sievers, 1980).

Ca²⁺ iyonu enzimi dengede tutar. Ca²⁺ iyonu pH 5.0 altında kaybolur ve buda enzimin kararlılığını azaltır (Kussendrager and van Hooijdonk, 2000).

Bu enzimin biyolojik önemi, mikroorganizmaların istilasına karşı doğal bir koruma sistemi içermesidir. Bu antiviral etki yanında hayvan hücrelerini çeşitli zararlar ve peroksidatif etkilere karşı koruduğu bildirilmektedir (Reiter and HaÈrnulv, 1980; Wolfson and Sumner, 1993). Laktoperoksidaz, yenidoğan bebeklerinin sindirim sistemindeki patojen mikroorganizmalara karşı savunma sisteminin önemli bir ajanıdır. LPO enzimi, memelilerin immün olmayan biyolojik savunma sisteminin doğal bir bileşeni olarak işlev görür ve tiyosiyanat iyonunun antibakteriyel hipotiyosiyanata oksidasyonunu katalize eder (Kumar and Bhatla, 1995).

Fenolik maddeler en önemli doğal antioksidan bileşiklerdir (Atamer et al., 1999) ve biyolojik, farmakolojik ve tıbbi özelliklerinden dolayı en önemli doğal maddelerdir. Antikanserojenik, antibakteriyel, antiviral, anti-inflamatuar etkilere sahiptirler. Aynı

etmek için Sefaroz-4B-L-tirozin-sülfanilamid afinite kolonuna uygulandı (Koksal et al., 2016a).

İn Vitro İnhibisyon Araştırmaları

Sabit substrat konsantrasyonunda (ABTS) 5 farklı inhibitör konsantrasyonunda her bir inhibitör için aktivite değerleri hesaplandı, %Aktivite ve buradan %50 inhibisyona sebep olan inhibitör konsantrasyonu değerleri IC_{50} çalışıldı. Daha sonra 5 farklı sabit substrat konsantrasyonun da ve her bir inhibitör için 3 farklı sabit inhibitör konsantrasyonlarında Linewaver–Burk grafikleri yardımıyla K_i değerleri tespit edildi (Koksal et al., 2017; Koksal et al., 2016a)

Protein Konsantrasyonu Belirleme

Protein konsantrasyonu sığır serum albüminin standart olarak kullanılması ile Bradford metodu ile hesaplanmıştır (Bradford, 1976).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Fenolik veya polifenol bileşikleri, bitki ikincil metabolitlerinin en çok bilinen gruplarından birini oluşturmaktadır. 8000'den fazla yapı olduğu bilinmektedir. Doğal fenoller, basit moleküllerden (benzoik ve sinamik asit) yüksek polimerize bileşenlere (lignin, melanin, tanen) kadar flavonoidler en sık görülen ve yaygın dağılım gösteren alt gruptan oluşabilir (Bravo, 1998). Fenolik asitler, bir benzen halkası, bir karboksil gruplaması ve moleküldeki bir veya daha fazla hidroksil veya metoksil grubunun varlığı ile

karakterizedir ve bunlar antioksidan özelliklere sahiptir (Bravo, 1998). Örneğin, metabolit gallik asit, sekonder metabolizmanın bir ara ürünü olan şikimik asitten türetilir ve bitkilerde hidrolize olabilen tanenlerin bir bileşenidir (Grundhofer et. al., 2001).

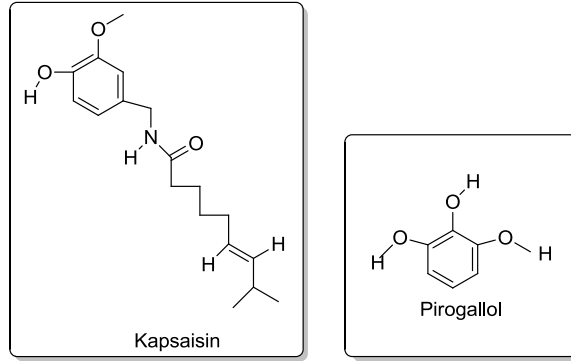
Pirogallol, anti mikrobiyal etkisi kanıtlanmış bir hidroksile edilmiş bileşiktir, böylece etki mekanizması oksidize bileşikler tarafından enzimatik inhibisyon yoluyla oluşur. Kapsaisin (trans-8-metil-N-vanilil-6-nonenamid; CAP), doğal olarak Kapsikum familyası bitkilerinden türetilen, ve bir uçta amid ve lipofilik karbon zinciri ve diğeri üzerinde bir hidrofilik halka içeren fenolik bir bileşiktir (Simoes, 2008). Kapsaisin, biberlerin başlıca keskin kesici bileşeni olup, giderek gıda ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır (Lima et al., 2016). Kapsaisin, vücuda analjezi, antikanser, antiinflamasyon, antioksidan ve antiobezite gibi çeşitli farmakolojik ve fizyolojik etkiler uygular (Santos et al., 2011). Üstelik son çalışmalar, kapsaisin'in postpranyal kan şekerini azaltmaya ve insülin direncini artırmaya yardımcı olabileceğini göstermiştir (Coutinho et al., 2005). Buna ek olarak, bazı çalışmalar, kapsaisin'in ağırlı diyabetik nöropati hastalarında ağrıyı azaltmada etkili olabileceğini göstermiştir (Coutinho et al., 2008). Bununla birlikte, Pirogallol ve kapsaisin'in LPO enzim aktivitesi üzerindeki etkisi bilinmemektedir. Bunun için dört farklı süt kaynağından saflaştırılmış olan LPO üzerine bu maddelerin inhibisyon etkileri incelenmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Pirogallol ve kapsaisin üzerine memeli sütlerinden saflaştırılan LPO enziminin inhibisyon etkisi

Moleküller	Memeli sütleri	IC_{50} değeri μM	Ortalama K_i sabiti μM	İnhibisyon tipi
Pirogallol	Sığır	2.0941 μM	4.3501 \pm 1.8879	Yarışmasız
Pirogallol	Manda	0.5743 μM	0.2695 \pm 0.0458	Yarışmalı
Pirogallol	Koyun	0.0193 μM	0.0035 \pm 0.0012	Yarışmasız
Pirogallol	Keçi	0.03648 μM	0.0172 \pm 0.0037	Yarışmasız
Kapsaisin	Sığır	99.0210 μM	36.1777 \pm 11.3336	Yarışmasız
Kapsaisin	Manda	77.0164 μM	26.6138 \pm 5.6982	Yarışmasız
Kapsaisin	Koyun	43.3217 μM	19.4699 \pm 2.7197	Yarışmalı
Kapsaisin	Keçi	57.7623 μM	20.6809 \pm 3.7886	Yarışmasız

Sonuçlardan da görüleceği üzere (Çizelge 1) Pirogallol ve kapsaisin için en küçük IC_{50} ve K_i değerleri koyun sütü için elde edilmiştir. Fenolik asitler biyoaktif bileşiklerin önemli grubunu oluşturmaktadır. Fenolik bileşiklerin antioksidan davranışına ve potansiyel sağlıkla ilgili yararına artan ilgi vardır. Fakat yürütülen bazı çalışmalarda fenolik bileşiklerin çeşitli zararlı etkileri belirtilmiştir. Fenolik asit içeren besinleri tüketirken dikkatli olmalıyız, çeşitli çalışmalarla

gösterilmiştir ki bu moleküllerin farklı enzimler üzerine etkisi vardır. Bazı fenolik bileşiklerin etkisi örneğin (ellajik asit, gallik asit, kafeik asit, kuerçetin, p-kumarik asit, katekol, siyirnjik asit, tannik asit, 3,4-dihidroksibenzoik asit, 3,5-dihidroksibenzoik asit, klorojenik asit, sinapik asit, 4-hidroksibenzoik asit, vanillik asit, salisilik asit, ve 3-hidroksibenzoik asit) Sığır sütü LPO enzimi aktivitesi üzerine etkilerine bakılmıştır (Sarıkaya et al., 2015; Koksall et al., 2016a).



Şekil 1. Pirogallol ve Kapsaisin moleküllerinin kimyasal yapıları

Bu çalışmadan görülüyor ki her iki maddede 4 farklı sütü inhibe etmiştir. Pirogallol için K_i sonuçları kıyaslandığında sırasıyla koyun sütü için $0.0035 \pm 0.0012 \mu\text{M}$; keçi sütü için $0.01721 \pm 0.0037 \mu\text{M}$; manda sütü için $0.2695 \pm 0.0458 \mu\text{M}$ ve sığır sütü için $4.3501 \pm 1.8879 \mu\text{M}$ bulunmuştur. Kapsaisin için K_i değerleri sırasıyla koyun sütü için 19.4699 ± 2.7197

μM ; keçi sütü için $20.6809 \pm 3.7886 \mu\text{M}$; manda sütü için $26.6138 \pm 5.6982 \mu\text{M}$ ve sığır sütü için $36.1777 \pm 11.3336 \mu\text{M}$ olarak bulunmuştur. LPO enziminin saflaştırma sonuçları sığır, manda, koyun, keçi sütleri için sırası ile %74.00 verimle 428.57 kat, %1.88 verimle 36.69 kat, %7 verimle 65.00 kat, %2.85 verimle 36.85 kat saflaştırılmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Memeli sütlerinden saflaştırılan Laktoperoksidaz enziminin saflaştırma basamakları

sülfanilamid		Toplam Hacim (mL)	Aktivite (EU/mL)	Protein Miktarı (mg/mL)	Total Aktivite (EU)	Total Protein Miktarı	Spesifik Aktivite (EU/mg)	Yüzde Verim	S. Katsayısı
Sığır	Amberlit CG 50 H ⁺ Elüsyonu	60.00	1.10	15.00	66.00	900.00	0.07	100.00	1.00
	Sefaroz 4B Afinite	10.00	4.90	0.16	49.00	1.65	30.00	74.00	428.57
Manda	Amberlit CG-50 H ⁺ Elüsyonu	60.00	46.29	12.00	2760.00	720.00	3.83	100	1.00
	Sefaroz 4B Afinite	10.00	5.22	0.04	52.00	0.37	140.54	1.88	36.69
Koyun	Amberlit CG 50 H ⁺ Elüsyonu	60.00	5.06	14.00	303.70	840.00	0.36	100	1.00
	Sefaroz 4B Afinite	10.00	2.34	0.10	23.40	1.00	23.40	7.00	65.00
Keçi	Amberlit CG 50 H ⁺ Elüsyonu	60.00	0.46	13.00	28.00	780.00	0.03	100	1.00
	Sefaroz 4B Afinite	10.00	0.08	0.06	0.80	0.62	1.29	2.85	36.85

Bu saflaştırılmış enzimler inhibisyon çalışmalarında kullanıldı. Bazı fenolik maddelerin enzim aktivitesi üzerindeki önleyici etkileri *in vitro* şartlar altında test edildi; IC₅₀ değerleri aktivite% - [inhibitör] grafikleri kullanılarak hesaplandı.

Pirogallolün IC₅₀ değerleri her bir süt için sırası ile 2.0941 µM; 0.5743 µM; 0.0193 µM; 0.03648 µM olarak, Kapsaisin için ise sırası ile 99.0210 µM; 77.0164 µM; 43.3217 µM; 57.7623 µM olarak bulunmuştur.

K_i değerleri Lineweaver-Burk eğrileri kullanılarak hesaplanarak, Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'de gösterildiği gibi, saflaştırılmış her bir LPO için, pirogallol ve kapsaisin maddeleri K_i sabitleri 0.0035 ± 0.0012 µM ile 36.1777 ± 11.3336 µM aralığındaydı.

Pirogallol manda sütü için yarışmalı inhibisyon sergilerken, diğer sütler için yarışmasız inhibisyon etkisi sergiledi; Kapsaisin ise koyun sütü için yarışmalı inhibisyon etkisi gösterirken diğer sütler için yarışmasız inhibisyon etkisi sergilemiştir.

Bilindiği üzere fenoller, aromatik halkaya bir ya da daha fazla hidroksil grubunun bağlandığı aromatik bileşiklerdir (Bravo, 1998).

Moleküllerin yapıları incelendiğinde pirogallolün 3 adet -OH grubuna sahip olduğu görülürken, kapsaisin için ise 1 adet -OH grubuna sahip olduğu görülmektedir. Dört farklı süt için elde edilen kinetik sonuçlar (IC₅₀ ve K_i) incelendiğinde ise pirogallolün daha iyi inhibitör özelliği gösterdiği görülmektedir. Bunun nedenini yapısında sahip olduğu -OH gruplarına atfedebiliriz.

KAYNAKLAR

- Adem S, Comakli V, Kuzu M, Demirdag R, 2014. Investigation of the effects of some phenolic compounds on the activities of glucose-6-phosphate dehydrogenase and 6-phosphogluconate dehydrogenase from human erythrocytes. *J Biochem Mol Toxicol.*, 28(11): 510-514.
- Arnold C, 1881. Einige neue Reactionen der Milch. *Archiv der Pharmazie*, 219: 41-42.
- Atamer M, Kocak C, Cimer A, Odabasi S, Tamucay B, Yamaner N, 1999. Some quality characteristics of Kasar cheese manufactured from milk preserved by activation of lactoperoxidase/thiocyanate/hydrogen peroxide (LP) system. *Milchwissenschaft*, 54: 553-556.
- Bravo L, 1998. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance, *Nutr. Ver.* 56: 317-333.

SONUÇ

Sonuç olarak Pirogallol ve kapsaisin sığır ve keçi sütlerinde aktif bölgeden başka bir yere enzimle bağlanarak inhibisyona neden olmuştur ve pirogallol manda sütünde, kapsaisin ise koyun sütünde, enzimin aktif bölgesine bağlanarak inhibisyona neden olmuştur. LPO enziminin biyosidal aktivitesi, katalize ettiği kimyasal reaksiyonların ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyonun ana ürünü olan hipotiyosiyanat, çeşitli proteinlerin tiyol grupları ile etkileşime girer ve bu da patojenlerin hayatta kalması için kritik öneme sahiptir. LPO enziminin bakteriler üzerindeki etkisi, sülfhidrilin oksidasyonundan kaynaklanır. -SH gruplarının oksidasyonu bakteriyel sitoplazmik zarın glikoz, potasyum iyonları, amino asitler ve peptidleri taşıma yeteneğini kaybetmesine neden olur. Bu çalışma gösteriyor ki bu fenolik bileşikler LPO enziminin aktivitesini azaltmaktadır. LPO enziminin aktivitesi ve tiyosiyanat bileşimi laktasyon periyodunda çok öneme sahiptir. Bundan dolayı LPO enzimi yenidoğanların bağışıklık sisteminde büyük öneme sahiptir.

Antioksidan özellik sergileyen fenolik bileşiklerin bazı çalışmalarda çeşitli zararlı etkileri de belirtilmiştir. Örneğin fenolik asit içeren besinlerin farklı enzimler üzerine etkisi vardır. Örneğin Laktoperoksidaz enzimi bu enzimlerden bir tanesidir. Bu çalışmada kullanılan moleküllerden pirogallol yapı itibarı ile daha fazla -OH grubuna sahiptir ve LPO enzimini daha iyi inhibe ettiği görülmektedir bu ise enzim aktivitesinin azalması immun sistemin zayıflaması anlamına gelmektedir. Bundan dolayı fenolik bileşiklerin kullanımına dikkat edilmelidir.

- Coutinho H.D.M, Cordeiro L.N, Bringel K.P, 2005. Antibiotic resistance of pathogenic bacteria isolated from the population of Juazeiro do Norte-Ceara, *Rev. Bras. Cienc Saúde* 9: 127-138.
- Coutinho H.D.M, Costa J.G.M, Siqueira-Júnior J.P, Lima E.O, 2008. In vitro antistaphylococcal activity of Hyptis martiusii Benth against methicillin resistant Staphylococcus aureus-MRSA strains, *Rev. Bras. Farmacogn.*, 18: 670-675.
- Davies KJ, 1995. Oxidative stress: the paradox of aerobic life. *Biochemical Society Symposium*, 61: 1-31.
- de Wit JN, van Hooydonk ACM, 1996. Structure, functions and applications of lactoperoxidase in natural antimicrobial systems. *Netherlands Milk & Dairy Journal*, 50: 227-244.
- Demir Y, Beydemir Ş, 2015. Purification, refolding, and characterization of recombinant human paraoxonase-1. *Turkish Journal of Chemistry*, 39(4): 764-776.

- Grundhöfer P, Niemetz R, Schilling G, Gross G.G, 2001. Biosynthesis and subcellular distribution of hydrolyzable tannins, *Phytoch* 57: 915-927.
- Gulcin I, Mshvildadze V, Gepdiremen A, Elias R, 2006. Screening of antioxidant and antiradical activity of monodesmosides and crude extract from *Leontice smirnowii* Tuber. *Phytomedicine*, 13: 343-351.
- Haddain MS, Ibrahim SA, Robinson RK, 1996. Preservation of raw milk by activation of the natural lactoperoxidase systems. *Food Control*, 7: 149-152.
- Hussain S, Slikker W, Ali SF, 1995. Age related changes in antioxidant enzymes, superoxide dismutase, catalase, glutathione peroxidase and glutathione in different region of mouse brain. *International Journal of Developmental Neuroscience*, 13: 811-817.
- Jacob BM, Monoj NK, Haridas M, 1998. Antibacterial property of goat milk lactoperoxidase. *Indian Journal of Experimental Biology*, 31: 808.
- Koksal Z, Usanmaz H, Bayrak S, Ozdemir H, 2017. Improved chromatographic method for purification of lactoperoxidase from different milk sources. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 47(2): 129-136.
- Koksal Z, Alim Z, Beydemir S, Ozdemir H, 2016a. Potent Inhibitory Effects of Some Phenolic Acids on Lactoperoxidase. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 30(11): 533-538.
- Koksal Z, Gulcin I, Ozdemir H, 2016. An Important Milk Enzyme: Lactoperoxidase. In *Milk Proteins-From Structure to Biological Properties and Health Aspects*. InTech, Chapter 7: 142-156.
- Kumar R, Bhatla KL, 1995. Purification, crystallization and preliminary x-ray crystallographic analysis of lactoperoxidase from buffalo milk. *Acta Crystallographica*, 51: 1094.
- Kussendrager KD, van Hooijdonk ACM, 2000. Lactoperoxidase: physico-chemical properties, occurrence, mechanism of action and applications. *British Journal of Nutrition*, 84: 19-25.
- Lima V.N, Oliveira-Tintino C.D, Santos E.S, Morais L.P, Tintino S.R, Freitas T. S, Coutinho H.D, 2016. Antimicrobial and enhancement of the antibiotic activity by phenolic compounds: Gallic acid, caffeic acid and pyrogallol. *Microbial pathogenesis*, 99: 56-61.
- Ozdemir H, Aygul I, Kufrevioglu OI, 2001. Purification of lactoperoxidase from bovine milk and investigation of the kinetic properties. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 31: 125-134.
- Pourtois M, Binet C, Van Tieghem N, Courtois PR, Vandenabeele A, Thirty L, 1991. Saliva can contribute in quick inhibition of HIV infectivity. *AIDS*, 5: 598-600.
- Reiter B, Perraudin JP, 1991. Lactoperoxidase: biological functions. In: *Peroxydases in Chemistry and Biology*. Boca Raton: CRC Press, 143-180.
- Santos N.K.A, Coutinho H.D.M, Viana G.S.B, Rodrigues F.F.G, Costa J.G.M, 2011. Chemical characterization and synergistic antibiotic activity of volatile compounds from the essential oil of *Vanillosmopsis arborea*, *Med. Chem. Res.*, 20: 637-641.
- Sarikaya SBO, Gulcin I, Supuran CT, 2010. Carbonic anhydrase inhibitors: inhibition of human erythrocyte isozymes I and II with a series of phenolic acids. *Chem Biol Drug Des.*, 75(5): 515-520.
- Sarikaya SBO, Sisecioglu M, Cankaya M, Gulcin I, Ozdemir H, 2015. Inhibition profile of a series of phenolic acids on bovine lactoperoxidase enzyme. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 30(3): 479-483.
- Shindler JS, Bardsley WG, 1975. Steady-state kinetics of lactoperoxidase with ABTS as chromogen. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 67: 1307.
- Sievers G, 1980. Structure of milk lactoperoxidase. A study using circular dichroism and difference absorption spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta*, 624: 249.
- Simoes C.C, Araújo D.B.D, Araújo R.P.C.D, 2008. Estudo in vitro e ex vivo da ação de diferentes concentrações de extratos de *pr_opolis* frente aos microrganismos presente na saliva de humanos, *Rev. Bras. Farmacogn.* 18: 84-89.
- Sisecioglu M, Cankaya M, Ozdemir H, 2009. Effects of some vitamins on lactoperoxidase enzyme activity. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 79: 188-194.
- Sisecioglu M, Gulcin I, Cankaya M, Atasever A, Ozdemir H, 2010. The effects of norepinephrine on lactoperoxidase enzyme. *Scientific Research and Essays*, 5: 1351-1356.
- Uguz MT, Ozdemir H, 2005. Purification of bovine milk lactoperoxidase and investigation of antibacterial properties at different thiocyanate mediated. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 41: 397-401.
- Van Huystee RB, 1987. Some molecular aspects of plant peroxidase biosynthetic studies. *Annual Review of Plant Physiology*, 38: 205.
- Wever R, Kast WM, Kasinoedin JH, Boelens R, 1982. The peroxidation of thiocyanate catalysed by myeloperoxidase and lactoperoxidase. *Biochimica et Biophysica Acta*, 709: 212-219.
- Wolfson LM, Sumner SS, 1993. Antimicrobial activity of the lactoperoxidase system: a review. *Journal of Food Protection*, 56: 887-892.

(1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid molekülünün yapısal ve elektronik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi

Güventürk UĞURLU¹, Hacali NECEFOĞLU²

ÖZET: Bu çalışmada, (1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid molekülünün (**I**) kararlı konformerlerini belirlemek için, çalışılan molekülün konformasyon analizi Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT/B3LYP) metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak incelendi. Bu molekülün iki kararlı durum konformerleri (C-I ve C-II) bulundu ve bu konformerler Hartree Fock HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ve temel seti ile optimize edildi. Hesaplama sonuçları, **I** molekülünün en kararlı konformerinin C-I olduğunu gösterdi. Taban durumundaki C-I ve C-II konformerler için, dipol moment (μ), polarizebilite (α), birinci-derece hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (E_{HOMO}), en düşük boş molekül orbital enerjileri (E_{LUMO}) ve enerji farkı ($\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) her iki modelde 6-311++G (d,p) taban seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri hesaplandı. Ayrıca, elde edilen optimize yapı ile GIAO yöntemine göre ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP / 311 ++ G (2d, p) ve Hartree Fock HF / 6-31G teori düzeyinde hesaplandı. C-I ve C-II konformerleri için dipol moment değerleri, sırasıyla B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) ile 2.05 ve 2.32 ve HF / 6-311 ++ G (d, p) 1.94 ve 2.32 Debye bulundu. **I** molekülünün yapısal parametreleri, literatürdeki verilerle karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: DFT/B3LYP, HF, hiperpolarizebilite, (1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid, polarizebilite.

Theoretical investigation on the structural and electronic properties of (1-naphthylmethylidene)isonicotinohydrazide molecule

ABSTRACT: In this paper, in order to determine the stable conformers of (1-naphthylmethylidene)isonicotinohydrazide molecule (**I**), the conformational analysis of the molecule studied was investigated by Density Functional Theory (DFT/B3LYP) levels of theory using 6-311++G (d,p) basis set. The two stable states conformers (C-I and C-II) of the this molecule have been found and these conformers were optimized HF/ 6-311++G(d,p) and B3LYP/ 6-311++G(d,p) levels of theory and basis set. The computational results have shown that the most stable conformer of molecule **I** was as the C-I form. The dipole moment (μ), polarizability (α) and first order hyperpolarizability (β), the highest occupied molecular orbital energies (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital energies (E_{LUMO}) and energy gap ($\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) of C-I and C-II conformers have been calculated by using 6-311++G (d, p) basis set for both models at the ground state. The hardness (η) and electronegativity (χ) parameters were determined taking into account these energy values. Besides, ¹H-NMR and ¹³C-NMR chemical shift values according to the method GIAO by obtained the optimized structure were calculated using B3LYP/311++G (2d,p) and HF/6-31G levels of theory. The dipole moment values for C-I and C-II conformers are calculated at 2.05 and 2.32 with DFT/B3LYP level of the theory 6-311++G (d, p) basis set and at the HF/6-311++G(d,p) 1.94, and 2.32 Debye, respectively. The structural parameters of molecule **I** compared with data in the literature.

Keywords: DFT/B3LYP, HF, hyperpolarizability, (1-naphthylmethylidene)isonicotinohydrazide, polarizability

¹ Güventürk UĞURLU (0000-0003-4171-7879), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kars, Türkiye

² Hacali NECEFOĞLU (0000-0003-2901-3748), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Güventürk UĞURLU, gugurlu@kafkas.edu.tr

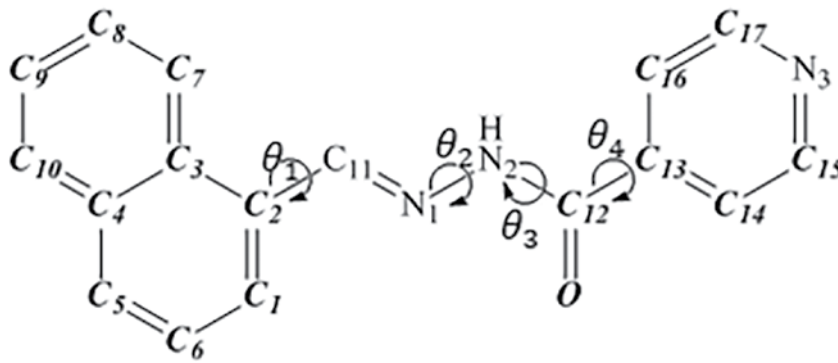
GİRİŞ

Tüberküloz olarak adlandırılan bakterilerden kaynaklanan verem hastalığından yılda milyonlarca insan ölmektedir (Bloom et al., 1992; Sriram et al., 2009). XX. yüzyılın sonlarından itibaren mikrobiyal enfeksiyonların görülme sıklığının antimikrobiyal direnç sonucu arttığı müşahade edilmektedir (Judge et al., 2012; Sbarbaro, 1997). Bu nedenle verem tedavisinde kullanılan ilaçların yetersiz olması, bu ilaçlara direnç geliştirmiş patojenik mikroorganizmalara karşı etkin yeni sınıf bileşikler arayışı ve sentezi önem kazanıyor. B3 vitamini gibi bilinen nikotinik asidin isomeri olan izonikotinik asidin hidrazidi-izoniazid son yıllar verem hastalığının tedavisinde kullanılan beş ilaçtan biridir (Tajudeen et al., 2013).

Etki mekanizması hücre (Shoeb et al., 1985; Zhang et al., 1992; Johnson et al., 1994) ve moleküler (Wahab et al., 2009) düzeyde incelenmiş izoniazid son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmektedir. İsoniazid türevlerinin antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğu bilindikten (Bayrak et al., 2009) sonra çok sayıda izoniazid türevi sentezlenerek antimikobakteriyal, antiviral, antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmaya başlandı (Slayden et al., 2000; Bottari et al., 2001; Maccari et al., 2002). Sentezlenen bazı izoniazid türevlerinin metal komplekslerinin de antimikrobiyal, antibakteriyal aktiviteleri test edildi (Prasad et al., 2009; Qurban, 2011; Kelode, 2013). Şu ana kadar

bilinen izonikotinohidrazid türevi olan hidrazonların az bir kısmının kristal yapıları çözüldü (Yu et al., 2005; Naveenkumar et al., 2009; Bhat et al., 2012). Birçok metal iyonları ile kolayca dayanıklı kompleksler oluşturmalarından dolayı hidrazonlar anorganik kimyada önemli rol oynamaktadırlar. Biyoanorganik kimya alanındaki gelişmeler hidrazon komplekslerine ilgiyi artırdı.

Sentezlenerek kristal yapısı çözülen ve Cu, Co, Ni ve Zn kompleksleri elde edilerek özellikleri incelenen hidrazonlardan biri de (1-naftilmetiliden) izonikotinohidrazid, $C_{17}H_{13}N_3O$ (**I**), molekülüdür (Kriza et al., 2010). Ligandların koordinasyon bileşiklerinin yapısını ve özelliklerini büyük ölçüde belirlemesinden dolayı ligand olarak kullanılan moleküllerin moleküler düzeyde yapısal parametreleri, elektronik ve diğer fiziksel özelliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Bu çalışmada, değişik metallerle kompleksleri elde edilen ve moleküler düzeyde yalnızca kristal yapısı çözülen **I** molekülünün yapısal parametreleri, μ , α , β , E_{HOMO} , E_{LUMO} ve $\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ve değerleri DFT/B3LYP ve HF metodları ve 6-311++ G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda **I** molekülünün moleküler özellikleri belirlendi. Belirlenen bu önemli moleküler özellikler **I** ile yapılacak yeni çalışmalara yardımcı olunacaktır. Bu çalışmada incelenen **I** molekülünün kimyasal yapısı Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. (1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid molekülünün (**I**) kimyasal yapısı

MATERYAL VE YÖNTEM

Hesaplama Yöntemleri

Şekil 1’de kimyasal yapısı gösterilen **I** molekülünün üç boyuttaki (3D) yaklaşık geometrisi GaussView5.0 (Dennington et al., 2009) görüntüleme

paket programında çizilerek Gaussian09 Rev B.01 paket programına (Frisch et al., 2010) giriş verisi olarak kullanıldı. **I** molekülünün konformasyon analizi B3LYP/6-311++G (d, p) yöntemi ile yapılarak, molekülün iki kararlı durum konformerleri (C-I ve C-II) belirlendi. C-I ve C-II konformerlerinin geometrik

optimizasyonları *ab initio* metodu HF (Moller et al., 1934) ve DFT/Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (B3) (Becket et al., 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee et al., 1988; Beckel, 1993) oluşan B3LYP teori seviyesinde olmak üzere difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) temel seti (Franck et al., 1982; Risssoles et al., 2001) ile gaz fazında hesaplandı. C-I ve C-II konformerler için her iki modelde μ , α , β , E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE_g 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, elde edilen optimize yapı ile GIAO yöntemine göre $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri B3LYP/311++G(2d,p) ve HF/6-31G

teori düzeylerinde (McLean et al., 1980; Krishnan et al., 1980) hesaplandı. Molekülün E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreler; iyonlaşma potansiyel ($\text{IP} \approx -E_{\text{HOMO}}$) elektron ilgisi ($\text{EA} \approx -E_{\text{LUMO}}$), elektronegatiflik ($\chi = (\text{IP} + \text{EA})/2 = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$), moleküler sertlik ($\eta = (\text{IP} - \text{EA})/2 \approx (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2$), kimyasal potansiyel ($\mu = -\chi$, $\mu = (\text{EA} - \text{IP})/2 \approx (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$), elektrofilik indeksi ($\omega = \mu^2/2\eta$) ve kimyasal yumuşaklık ($S = 1/2\eta$) ifadeleri ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda; polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u) elde edildi. Bu kartezyen bileşen değerlerinden polarizebilite;

$$\alpha = \left(\frac{1}{3}\right) (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad [1]$$

Hiperpolarizebilite; β

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2}$$

eşitlikleri ile hesaplandı

BULGULAR VE TARTIŞMA

Konformasyonel analiz

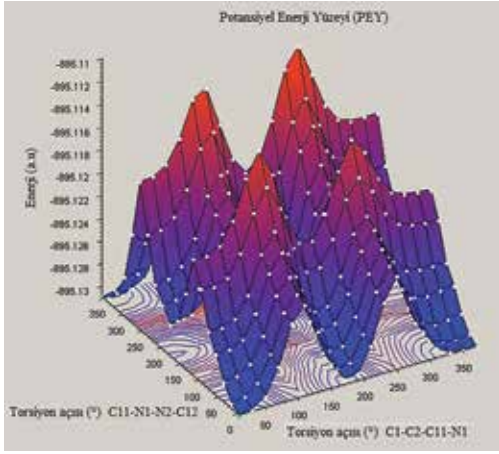
Molekülün birden çok tek bağ merkezli dihedral açıya sahip olmasından dolayı bu bağlar etrafında serbest dönmeler olabileceğinden, bu tür esnek moleküllerin en kararlı durumunu bulmak için konformasyon analizi yapılarak oluşan konformasyonların enerji

ve geometrileri tespit edilir. Konformasyon analizi yapmanın amacı, molekülün potansiyel enerji yüzeyi (3D) ya da potansiyel enerji eğrisini (2D) belirleyerek, molekülün minimum enerjiye sahip olduğu kararlı denge (taban) durumunu belirlemektir. Bir potansiyel enerji yüzeyi (PEY), molekülün geometrisinin bir fonksiyonu olarak molekülün enerjisini veren matematiksel bir fonksiyondur:

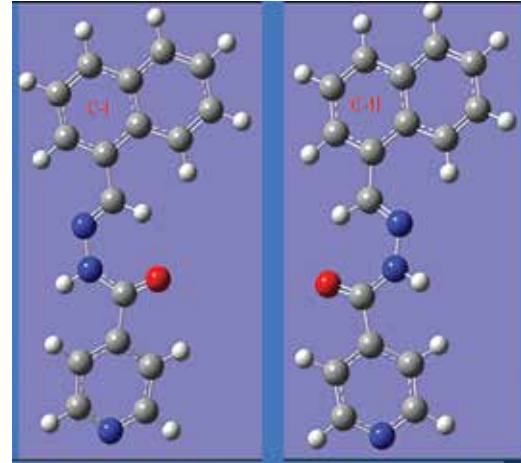
$$E = E_{\text{PEY}}(R_1, \dots, R_n) \quad (2)$$

Burada R_i , N atomlu doğrusal olmayan bir molekül sistemin potansiyel enerji yüzeyi (PEY) 3N-6, doğrusal molekül için 3N-5 tane koordinat boyutuna sahip olacaktır. Bu çalışmada I molekülünün konformasyon analizi, C3-C2-C1-N1, C11-N1-N2-C12, N1-N2-C12-C13 ve N2-C12-C13-C14 dihedral açıları 10° aralıklarla 36 adım değiştirilerek potansiyel enerji eğrileri, C3-C2-C11-N1 dihedral açısındaki her 10° 'lik artış için C11- N1- N2- C12 dihedral açı 10° aralıklarla 19 adım değiştirilerek PEY hesaplatıldı. Diğer dihedral açıları içinde (C11-

N1-N2-C12 ve N1-N2-C12-C13; N1-N2-C12-C13 ve N2-C12-C13-C14) potansiyel enerji yüzeyleri hesaplatıldı. Her bir potansiyel enerji yüzeyinde toplam $19 \times 19 = 361$ ayrı noktada potansiyel enerji hesaplatıldı. Hesaplama sonuçlarından elde edilen PEY üzerinde yerel minimumlar (local minimum), en düşük enerjiye karşılık gelen genel minimumlar (global minimum), eğer noktaları (saddle point), genel ve yerel maksimumlar elde edildi. C11-N1-N2-C12 ve N1-N2-C12-C13 dihedral açıları için hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi Şekil 2(a)'da verilmiştir.



(a)

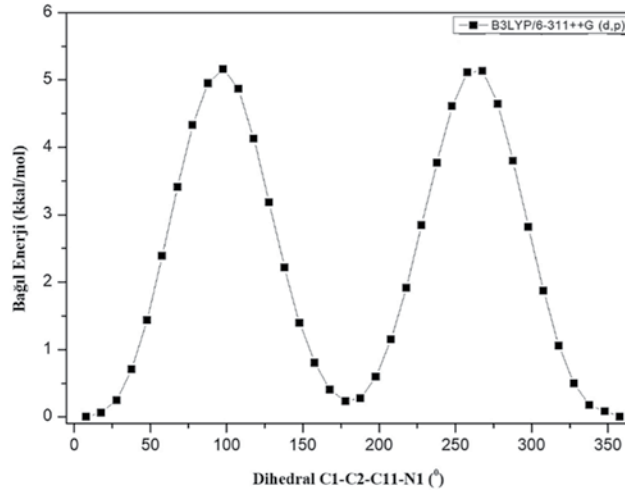


(b)

Şekil 2. I molekülünün (a) PEY, (b) optimize durumları

Ayrıca, molekülün konformasyon analizinde, C1-C2-C11-N1 torsiyon açısı C2-C11sigma (σ) bağı etrafında 0° den 360° ye kadar 10° lik artışlarla değiştirilerek molekülün potansiyel enerji yüzeyi (PEY)

hesaplandı. Hesaplama sonucu elde edilen PEY Şekil 3' de verilmiştir. Şekil 3'den görüldüğü gibi, potansiyel enerji eğrisinin 0° , 180° ve 360° de minimum 90° ve 270° de ise maksimum enerjiye sahiptir.



Şekil 3. I molekülünün potansiyel eğrisi

Geometrik Optimizasyon

I molekülün, $C_{17}H_{13}N_3O$, yapılan konformasyon analizi sonucu elde edilen genel ve yerel minimum yapıları HF ve DFT/B3LYP metodu ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G++(d,p) temel seti ile optimize edildi. Yapılan optimizasyonlar sonucunda genel ve yerel minimum yapıların C-I ve C-II konformerlerine dönüştüğü, C-I konformerinin C-II konformerinden daha kararlı olduğu görüldü. Bu konformerlerin optimize edilmiş yapıları Şekil 2(b)'de verildi. C-I ve C-II konformerleri arasındaki enerji

farkı DFT: 0.25368 kkal/mol, HF:0.53313 kkal/mol olarak hesaplandı. Her iki konformer için hesaplanan geometrik parametreler, molekülün deneysel sonuçları (Kriza et al, 2010) ile karşılaştırmalı olarak bağ uzunlukları Çizelge 1, bağ ve dihedral açıları Çizelge 2'de verilmiştir. Teorik ve deneysel geometrik parametreleri sağlıklı bir şekilde karşılaştırmak için, bağ uzunluklarına ait korelasyon grafikleri Şekil 4 (a), (b)'de verilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi molekülün deneysel bağ uzunlukları teorik yöntemle hesaplanan bağ uzunlukları ile uyum içindedir.

Çizelge 1. I molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine ile elde edilen bağ uzunlukları (Å)

Parametreler	C-I konformer			C-II konformer	
	HF	B3LYP	Deney ^a	HF	B3LYP
C1-C2	1.3642	1.3867	1.3672(2)	1.3672	1.3898
C1-C6	1.4108	1.4048	1.402(2)	1.4116	1.4068
C2-C3	1.4319	1.4384	1.434(2)	1.4403	1.4426
C2-C11	1.4825	1.4691	1.4693(2)	1.4791	1.4672
C3-C4	1.4108	1.4351	1.429(2)	1.4124	1.4353
C3-C7	1.424	1.4227	1.418(2)	1.4214	1.4202
C4-C5	1.418	1.4167	1.408(3)	1.4211	1.4194
C4-C10	1.4204	1.4206	1.422(2)	1.4182	1.4191
C5-C6	1.3576	1.3756	1.354(3)	1.3537	1.3720
C7-C8	1.3587	1.3750	1.368(3)	1.3615	1.3775
C9-C10	1.3568	1.3722	1.352(3)	1.3577	1.3734
C8-C9	1.4145	1.4128	1.400(3)	1.4109	1.4104
C11-N1	1.2571	1.2877	1.2680(2)	1.2570	1.2883
N1-N2	1.3721	1.3722	1.3781(6)	1.3794	1.3752
N2-C12	1.3596	1.3749	1.3567(2)	1.3638	1.3746
C12-C13	1.5077	1.5074	1.5071(2)	1.5077	1.5085
C12-O	1.1943	1.2219	1.2158(2)	1.1924	1.2215
C14-C15	1.3836	1.3914	1.384(2)	1.3837	1.3915
C15-N3	1.3205	1.3377	1.333(2)	1.3205	1.3377
C13-C14	1.3849	1.3958	1.386(2)	1.3849	1.3957
C13-C16	1.3858	1.3973	1.383(2)	1.3859	1.3973
C16-C17	1.3862	1.3940	1.388(2)	1.3861	1.3940
C17-N3	1.3174	1.3348	1.338(2)	1.3175	1.3348
RMS	0.009971	0.011126		0.009792	0.011371

a: Kriza et al., 2010

Ayrıca elde edilen bağ uzunluklarına ait değerlerin RMS (Karelerin ortalamasının karekökü) değerleri hesaplanarak Çizelge 1'in alt satırında verilmiştir. RMS değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır. Burada bağ uzunluğu olarak alındı.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(X_{den} - X_{teo})^2}{N}}$$

Çizelge 1'den görüldüğü gibi I molekülünün her iki konformeri için HF/6-311++G (d, p) metodunda hesaplanan RMS değerler B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanan değerlerden daha küçüktür. Bu da HF/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu anlamına gelmektedir.

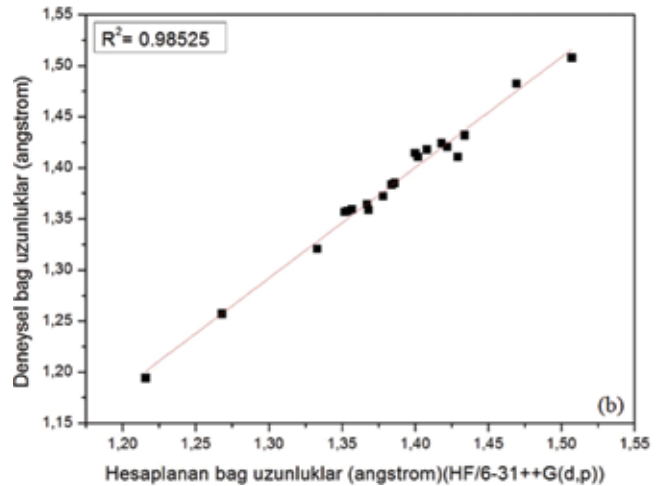
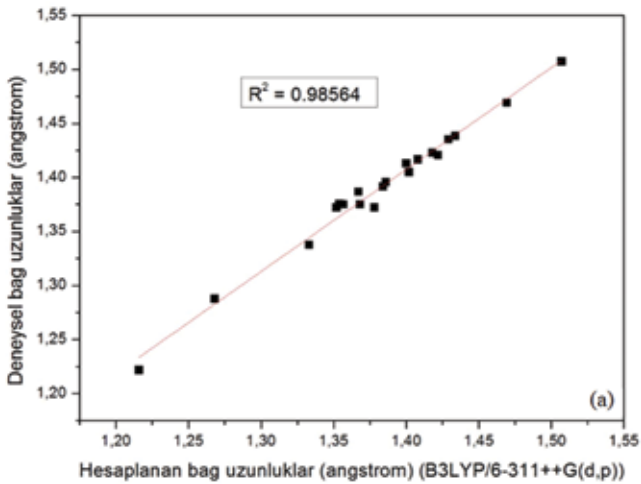
Çizelge 2. I molekülünün B3LYP ve HF yöntemleri ile elde edilen bağ açıları (°)

Parametreler	C-I konformer			C-II konformer	
	HF	B3LYP	Deney ^a	HF	B3LYP
Bağ açıları (°)					
C1-C2-C11	120.1	120.2	119.9	126.6	127
C2-C11-N1	119.9	119.9	121.1	124.9	123.9
C11-N1-N2	120.4	120.7	118.5	118.3	120.5
N2-C12-C13	114.2	114.2	115.2	114.2	114.1
N2-C12-O	124.7	124.3	124.0	124.6	124.4
C12-C13-C16	118.2	118.0	118.4	118.2	117.9
C12-C13-C14	123.4	124.1	123.2	123.4	124.2
Dihedral açıları (°)					
C1-C2-C11-N1	30.5	7.8	-	178.7	-178.1
C11-N1-N2-C12	-29.9	-4.4	-	-44.9	-2.9
N1-N2-C12-C13	-171.5	179.2	-	-168	178.7
N2-C12-C13-C16	149.2	152.1	-	150.4	152.4
N2-C12-C13-C14	-32.3	-29.9	-	-31	-29.6

a: Kriza et al., 2010

Bağ açıları için hesaplanan değerlerle deneysel değerler karşılaştırıldığında, C-I konformerine ait

olan değerlerin daha uyumlu olduğu Çizelge 2'den de görülmektedir.



Şekil 4. I molekülün deneysel ve teorik bağ uzunluklarının korelasyonu

HOMO-LUMO Enerjileri ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

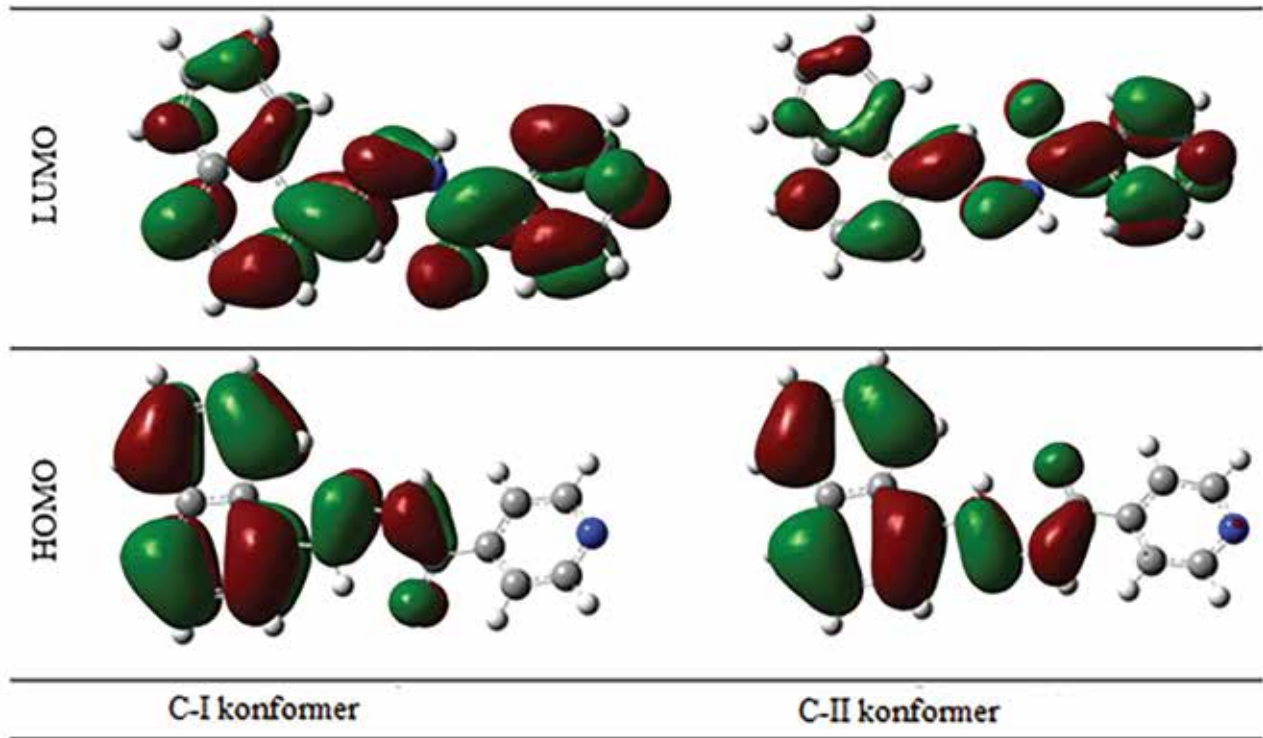
I molekülünün C-I ve C-II konformerlerinin elektronik enerji, μ , α , β , E_{HOMO} ve E_{LUMO} her iki model için de 6-311++G (d,p) taban seti kullanılarak

hesaplandı. Hesaplamalar sonucundan elde edilen elektronik enerji, μ , α , β , $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ değerleri Çizelge 3'de verildi. Ayrıca en yüksek dolu orbitaller (HOMO) ve en düşük boş orbitaller (LUMO)'nun 3D çizimi Şekil 5'de verildi.

Çizelge 3. I molekülün elektronik enerji, μ , α , β , $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ değerleri

Parametreler	C-I konformer		C-II konformer	
	HF	DFT	HF	DFT
μ (D)	1.94	2.05	2.32	2.32
α (a.u)	173.01	251.98	217.45	252.06
β (a.u.)	114.30	2634.83	373.43	2675.28
β (10^{-30} esu)	-	22.76	-	23.11
$\Delta E(HOMO-LUMO)$ (eV)	8.90	3.67	8.97	3.76
Elektronik enerji (a.u)	- 889.72767029	-895.32980707	- 889.72682070	- 895.32940280

Moleküler sistemlerin NLO özelliklerinin molekülünün NLO değeri kullanılır (Sangeetha et al., 2014).



Şekil 5. Molekülün en yüksek dolu orbitalleri ve en düşük boş orbitallerinin 3D çizimi

E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjilerinden molekülün sınırlı moleküler enerji aralığı, Kimyasal potansiyel μ , Elektrofilitik indeksi ω , İyonlaşma Potansiyeli IP, Elektron İlgisi EA, Elektronegatiflik χ , Moleküler Yumuşaklık S, Moleküler Sertlik η gibi elektronik özellikleri hesaplanarak, Çizelge 4'de verildi. Hesaplama

sonuçlarına göre C-I ve C-II konformerlerinin birinci-derece hiperpolarizabilite değerleri üre molekülünkünden yaklaşık olarak, sırasıyla, 29 ve 30 kez daha büyüktür (B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) için; üre $\beta = 0.7803 \times 10^{-30}$ esu, 1 a.u. = $8,6393 \times 10^{-33}$ esu).

Çizelge 4. I molekülün elektronik özellikleri

Parametreler	C-I konformer		C-II konformer	
	HF	DFT	HF	DFT
$E_{\text{HOMO (a.u.)}}$	-0.2932	-0.2221	-0.2954	-0.2249
$E_{\text{LUMO (a.u.)}}$	0.0340	-0.0873	0.0342	-0.0869
$E_{\text{HOMO (eV)}}$	-7.9789	-6.0440	8.0390	-6.1196
$E_{\text{LUMO (eV)}}$	0.9242	-2.3758	-0.9300	-2.3640
$E_{\text{LUMO}} E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	8.9031	3.6682	8.9689	3.7556
İyonlaşma Potansiyeli $IP(\text{eV})$	7.9789	6.0440	8.0390	6.1196
Elektron İlgisi $EA(\text{eV})$	-0.9242	2.3758	-0.9300	2.3640
Elektronegatiflik $\chi(\text{eV})$	3.5274	4.2099	3.5545	4.2418
Moleküler Sertlik $\eta(\text{eV})$	4.4515	1.8341	4.4845	1.8778
Moleküler Yumuşaklık $S(\text{eV})$	0.1123	0.2726	0.1115	0.2663
Kimyasal potansiyel $\mu(\text{eV})$	-3.5274	-4.2099	3.5545	-4.2418
Elektrofilik indeksi $\omega(\text{eV})$	1.3975	4.8317	1.4087	4.7910

NMR ve IR Spektral Analiz

I molekülünün C-I konformer yapısının ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP/6-311+G(2d,p) ve HF/6-31G(d) yöntemleri ile hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5’de verildi.

Çizelge 5. I molekülün ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma değerleri

B3LYP/6311+G (2d,p)						HF/6-31G(d)					
Atom	(ppm)	Atom	(ppm)	Atom	(ppm)	Atom	(ppm)	Atom	(ppm)	Atom	(ppm)
C12	187.62	C7	144.85	C11-H	11.86	C12	158.85	C7	120.14	C11-H	9.99
C17	175.79	C1	144.84	C17-H	9.22	C17	147.82	C1	123.30	C17-H	8.92
C15	173.96	C16	144.73	C15-H	9.10	C15	146.49	C16	118.65	C15-H	8.82
C11	171.33	C14	138.41	C1-H	8.82	C11	149.12	C14	113.80	C7-H	8.29
C13	165.14			N-H	8.79	C13	141.15			C1-H	8.13
C4	157.37			C9-H	8.72	C4	129.18			C5-H	7.87
C3	156.04			C5-H	8.22	C3	129.44			C10-H	7.81
C2	154.28			C16-H	8.18	C2	126.68			C16-H	7.78
C5	153.77			C10-H	8.17	C5	127.61			C8-H	7.59
C10	151.31			C8-H	7.92	C10	125.18			C9-H	7.45
C8	148.64			C6-H	7.77	C8	123.55			C6-H	7.42
C9	147.55			C9-H	7.75	C9	121.86			C14-H	7.17
C6	146.85			C14-H	7.44	C6	120.93			N-H	6.82

Her iki hesaplama yönteminde de molekülün en yüksek kimyasal kayma değerine karbonil grubunun karbon atomu C12'nin sahip olduğu, sırasıyla bu değerlerin 187.62 ppm ve 158.85 ppm olduğu gözlenmiştir. C12 karbon atomunun kimyasal kayma değerinin büyük çıkması karbonil grubunun (daha elektronegatif) oksijen atomuna bağlı olması ile izah edilebilir. Piridin halkasındaki azot atomuna bağlı olan C17 ve C15 karbon atomlarının molekülde bulunan diğer karbon atomlarının kimyasal kayma değerinden daha büyük değere sahip oldukları görüldü. En küçük kimyasal kayma değerine ise piridin halkasındaki C16 ve C14 karbon atomlarının sahip olduğu gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla 144.73/138.41ppm ve

118.65/113.80 ppm'dir. Çizelge 5'den görüldüğü gibi piridin ve naftalin halkalarına bağlı olmayan C11-H) protonunun en yüksek değere (sırasıyla 11.86 ppm ve 9.99 ppm) sahip olduğu gözlendi. **I** molekülünün 34 atoma sahip olmasından dolayı düzlem içi ve dışı olmak üzere 96 titreşim frekansına sahiptir. Bu çalışmada **I** molekülünün titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplatıldı ve sonuçlar seçilmiş yöntem için 0.963 skala faktörü ile çarpılarak uyumlu hale getirilerek, bazı gerilme titreşimleri Çizelge 6'da verildi. Genelde C-H gerilme titreşimi 3000-3100 cm^{-1} aralığında gözlenir, hesaplama sonuçlarında bu frekans aralığı yaklaşık 3036- 3098 cm^{-1} olarak görüldü.

Çizelge 6. **I** molekülünün seçilmiş titreşim değerleri

Titreşim molar	Teorik/B3LYP/6-311++G**(cm ⁻¹)		Deneysel (cm ⁻¹)
	Skala edilmemiş	Skala edilmiş	Deney ^a
νNH (100)	3639,473	3504.813	3175
νCH (24)	3217,181	3098.145	-
νCH (34)	3205,202	3086.609	-
νCH (49)	3199,679	3081.291	-
νCH (27)	3197,406	3079.102	-
νCH (66)	3185,995	3068.113	-
νCH (41)	3180,67	3062.985	-
νCH (64)	3179,992	3062.333	-
νCH (65)	3171,436	3054.093	-
νCH (43)	3162,564	3045.549	-
νCH (42)	3159,186	3042.297	-
νCH (54)	3158,078	3041.229	-
νCH (56)	3152,946	3036.287	-
νCO (44)	1723,642	1659.867	1675
νCN (30)	1629,9127	1569,606	1552

Aynı şekilde N-H gerilme hareketi 3175 cm^{-1} , C=O 1675 cm^{-1} aralığında gözlenir iken (Kriza et al., 2010),

hesaplama sonuçlarında bu gerilme frekansları 3504 cm^{-1} ve 1659 cm^{-1} olarak elde edildi.

SONUÇLAR

(1-naftilmetiliden)isonicotinohidrazid molekülünün konformasyon analizi yapılarak, molekülün iki kararlı durum konformerleri (C-I ve C-II) belirlendi. C-I ve C-II konformerlerinin geometrik optimizasyonları *ab initio* metodu Hartree Fock metodu ve yoğunluk fonksiyoneli teoris ile 6- 311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. C-I konformerinin hesaplanan bağ uzunlukları ile deneysel değerler arasında regresyon analizi yapılarak, B3LYP metodundaki uyumluluk $R^2=0.98564$, HF $R^2=0.98525$ olarak bulundu. I molekülünün C-I ve C-II konformerlerinin dipol momenti, polarizebilite, birinci-derece

hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu molekül orbital, en düşük boş molekül orbital enerjileri her iki yöntem ile hesaplandı. Bunlara ek olarak, hesaplanmış E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri kullanılarak molekülün sınır moleküler enerji aralığı, Kimyasal potansiyel μ , Elektrofili indeksi ω , İyonlaşma Potansiyeli IP , Elektron İlgisi EA , Elektronegatiflik χ , Moleküler Yumuşaklık S , Moleküler Sertlik η gibi elektronik özellikleri elde edildi. Ayrıca teorik hesaplamalar sonucu elde edilen birinci-derece hiperpolarizebilite değerleri, üre molekülünden çok büyük olduğu belirlendi. Bu özellik molekülün potansiyel bir NLO materyal adayı olduğunu ve optik materyal olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Bayrak H, Demirbaş A, Demirbaş N, Karaoğlu SA, 2009. Synthesis of some new 1, 2, 4-triazoles starting from isonicotinic acid hydrazide and evaluation of their antimicrobial activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44: 4362-4366.
- Becke AD, 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098-310
- Becke AD, 1993 Density-functional thermochemistry 3. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98 (7): 5648-5652.
- Bhat MA, Abdel-Aziz HA, Ghabbour HA, Hemamalini M, Fun HK, 2012. (E)-N'-(4-Isopropylbenzylidene)isonicotinohydrazide monohydrate. *Acta Crystallographica*, 68: 1002.
- Bloom BR, Murray CJL, 1992. Tuberculosis: Commentary on a reemerging killer. *Science*, 257: 1055-1064.
- Bottari B, Maccari R, Monforte F, Ottanà R, Vigorita MG, Bruno G, Nicolò F, Rotondo A, Rotondo E, 2001. Nickel (II) 2, 6-diacetylpyridine bis (isonicotinoylhydrazonate) and bis (benzoylhydrazonate) complexes: structure and antimycobacterial evaluation. Part XI. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 9: 2203-2211.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. Semichem Inc., GaussView, Version 5, Shawnee Mission KS,
- Francel MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon, MS, DeFrees DJ, Pople, JA, 1982. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *Chemical Physics*, 77: 3654-3665
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, 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 JA, Vreven TJ., 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).
- Johnson K, Schultz PG, 1994. Mechanistic studies of the oxidation of isoniazid by the catalase peroxidase from *Mycobacterium tuberculosis*. *Journal of the American Chemical Society*, 116: 7425-7426.
- Judge V, Narasimhan B, Ahuja M, Sriram D, Yogeewari P, De Clercq E, Pannecouque C, Balzarni J, 2012. Isonicotinic acid hydrazide derivatives: synthesis, antimicrobial activity, and QSAR studies. *Medicinal Chemistry Research*, 21: 1451-1470.
- Kelode SR, 2013. Thermal and antibacterial studies of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of hydrazone Schiff base. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5(6): 60-63.
- Krishnan R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA, 1980. Self-consistent molecular-orbital methods. basis set for correlated wave-functions, *The Journal of Chemical Physics*, 72: 650-654.
- Kriza A, Ababei LV, Cioatera N, Rău I, Stănică N, 2010. Synthesis and structural studies of complexes of Cu, Co, Ni and Zn with isonicotinic acid hydrazide and isonicotinic acid (1-naphthylmethylene)hydrazide. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75(2): 229-242.
- Lee CT, Yang WT, Parr RG, 1988. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37: 785-789.
- Maccari R, Ottanà R, Monforte F, Vigorita MG, 2002. In-Vitro antimycobacterial activities of 2-monosubstituted isonicotinohydrazides and their cyanoborane adducts. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 46: 294-299.
- McLean AD, Chandler GS, 1980. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18. *The Journal of Chemical Physics*, 72: 5639-5648.
- Moller C, Plesset MS, 1934. Note on an approximation treatment for many- electron systems. *Physical Review*, 46: 618-622.
- Naveenkumar HS, Sadikun A, Ibrahim P, Loh WS, Fun HK, 2009. (E)-N'-(2,4,5-Trimethoxybenzylidene)isonicotinohydrazide dihydrate. *Acta Crystallographica*, 65: 2540-2541.

- Prasad S, Agarwal RK, 2009. Synthesis, physico-chemical and biological Properties of complexes of cobalt(II) derived from hydrazones of isonicotinic acid hydrazide Journal of the Korean Chemical Society, 53: 17-26.
- Qurban SW, 2011. Synthesis and characterization of some transition metal complexes of Schiff base derived from isonicotinic hydrazide and O-Vanillin. Diyala Journal for Pure Sciences, 7(2): 94-104.
- Rassolov VA, Ratner MA, Pople JA, Redfern PC, Curtiss LA, 2001. 6-31G* basis set for third-row atoms. Journal of Computational Chemistry, 22: 976-984.
- Sangeetha CC, Madivanane R, Pouchaname V, Vijaya Prasath R, 2014. Experimental (FT-IR & FT - Raman) and theoretical investigation, electronic properties of quinoxaline. International Journal of ChemTech Research, 6 (5): 2854-2865.
- Sbarbaro JA, 1997. Multidrug-resistant tuberculosis. It is time to focus on the private sector of medicine. Chest, 111: 1149-1151.
- Slayden RA, Barry CE, 2000. The genetics and biochemistry of isoniazid resistance in mycobacterium tuberculosis. Microbes and Infection, 2: 659-669.
- Shoeb HA, Bowman BU, Ottoleghi AC, Merola AJ, 1985. Peroxidase-mediated oxidation of isoniazid. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 27: 399-403.
- Sriram D, Yogeewari P, Priya DY, 2009. Antimycobacterial activity of novel *N*-(substituted)-2-isonicotinoylhydrazinocarbothioamide endowed with high activity towards isoniazid resistant tuberculosis. Biomedicine & Pharmacotherapy, 63: 36-39.
- Tajudeen SS, Kannappan G, 2013. Synthetic, structural and pharmacological studies on some isonicotinohydrazide and benzohydrazide analogues. Journal of Pharmacy Research, 7: 534-539.
- Yu M, Chen X, Jing ZL, 2005. Isonicotinic acid (2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) hydrazide. Acta Crystallographica, 61: 1345-1346.
- Wahab HA, Choong YS, Ibrahim P, Sadikun A, Scior T, 2009. Elucidating Isoniazid Resistance Using Molecular Modeling. Journal of Chemical Information and Modeling, 49: 97-107.
- Zhang Y, Heym B, Allen B, Young D, Cole S, 1992. The catalase-peroxidase gene and isoniazid resistance of Mycobacterium tuberculosis. Nature, 358: 591-593.

2-N-Formilaminotiyofenol Bileşiğinin Spektroskopik Karakterizasyonu, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri

Onur AKYILDIRIM¹, Murat BEYTUR², Faruk KARDAŞ³, Özlem GÜRSOY KOL²

ÖZET: Bu çalışmada, 2-N-formilaminotiyofenol bileşiğinin teorik spektroskopik özellikleri incelenerek bazı deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Bu amaçla, öncelikle çalışılan bileşik B3LYP, HF yöntemleri ve 6-311G++(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen optimize yapı yardımıyla GIAO metoduna göre ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Gaussian G09W programı vasıtasıyla gaz fazında hesaplanmıştır. $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$ eşitliğine göre teorik değerler ile deneysel veriler SigmaPlot programı kullanılarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre teorik verilerin deneysel verilerle uyumlu oldukları görülmüştür. Çalışmanın teorik kısmında ayrıca, aynı metodlar ve temel set kullanılarak sentezlenen bileşiğin IR frekans değerleri hesaplanmış, bulunan değerler belirli uyum faktörleri ile çarpılmıştır. Teorik infrared spektrumları HF ve B3LYP yöntemlerine göre elde edilmiştir. UV-vis değerleri de etanolü ortamda teorik olarak hesaplanmıştır. İlaveten, molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri, toplam enerjileri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatifliği aynı metodlar ve aynı set kullanılarak hesaplanmıştır. Son olarak, ilgili bileşiğin, çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebiliteleri, hiperpolarizebiliteler değeri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: B3LYP, GIAO, HF, tiyofenol polarizebiliteler, hiperpolarizebiliteler

Spectroscopic Characterization, Electronic and NonLinear Optical Properties of 2-N-Formylaminothiophenol Compound

ABSTRACT: In this study, the characterization 2-N-formylaminothiophenol has been carried out by quantum chemical method and vibrational spectral techniques. For this purpose, firstly studied compound has been optimized using B3LYP and HF method 6-311G++(d,p) the basic set). The values calculated IR frequencies using the same methods and the basic set of 2-formylaminothiophenol were calculated using Gaussian 09W computer program in gas phase. The founded values are multiplied by appropriate adjustment factors. Theoretical infrared spectrums were obtained according to HF and B3LYP methods. Ved4f program was used for theoretically identification of calculated IR data. Also, ¹³C-NMR and ¹H-NMR chemical shift values according to the method GIAO by obtained optimized structure were calculated in DMSO solvent. Theoretically and experimentally obtained values according to $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$ Eq. were plotted by the SigmaPlot program. In the theoretical part of the study, UV-vis values in ethanol were theoretically calculated using Time Dependent-Density Functional Theory (TD-DFT). Additionally, the title compound was found bond angles, bond lengths, the dipole moments, mulliken charges, HOMO-LUMO energy, total energy of the molecule, ionization potential, electron affinity, molecular softness, molecular hardness and electronegativity. Finally, non-linear optical properties of the relevant compound; polarity calculations were made in single point energy calculation, and the polarizability, hyperpolarizability values were calculated.

Keywords: HF, B3LYP, GIAO, thiophenol, polarizability, hyperpolarizability

¹ Onur AKYILDIRIM (0000-0003-1090-695X), Kafkas Üniversitesi , Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

² Murat BEYTUR (0000-0002-7098-5592), Özlem Gürsoy KOL (0000-0003-2637-9023, Kafkas Üniversitesi , Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

³ Faruk KARDAŞ (0000-0002-0900-7503), Erzincan Üniversitesi , Eğitim Fakültesi , Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Erzincan, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Murat BEYTUR, muratbeytur83@gmail.com

GİRİŞ

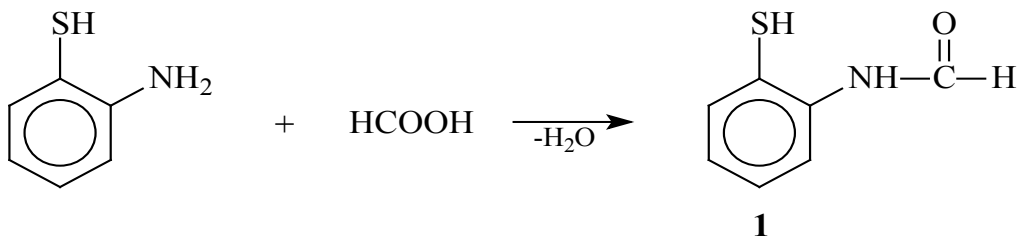
Organik bileşiklerin yapısının biyolojik aktivite ile açıklanması, etkinliklerinin rasyonelize edilmesi, moleküler yerleştirme çalışmalarının etkinleştirilmesi ve yapı aktivitesi ilişkisi analizi için önemlidir. Organik bileşiklerin yapısal, spektroskopik ve elektronik yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO), natural bağ orbital (NBO) moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) gibi özellikleri literatürde birçok araştırmacı tarafından kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır (Yüksek et al., 2005a; Yüksek et al., 2005b; Atalay and Avcı, 2007; Uğurlu et al., 2007; Pitucga et al., 2011; Gökçe et al., 2013; Gökçe et al., 2014; Kaczor et al., 2013; Kaczor et al., 2014; Tamer et al., 2015a; Tamer et al., 2015b) Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri son yıllarda giderek yaygın olmasının nedenlerinden biri de deneysel verilere ihtiyaç duyulmamasıdır (Apaydın, 1991).

Bu çalışmada, 2-*N*-formilaminotiyofenol (**1**), formik asitle 2-aminotiyofenolün reaksiyonundan elde edilmiştir (Rostom et al., 2003) (Şema 1). 2-*N*-formilaminotiyofenol (**1**) molekülünün HF/6-311G++(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) temel setleri kullanılarak teorik olarak spektroskopik özellikleri incelenmiş ve bazı deneysel parametrelerle mukayese edilmiştir.

Bir molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerini değiştirmek yani arttırmak mümkündür. Molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın bir

yolu konjuge π bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmaktır. Molekülde konjugasyonun artması çizgisel olmayan optik özelliklerde bir artışa yol açar. Çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın diğer bir yolu ise molekül uçlarına donör-akseptör grubu bağlamaktır. Böylece molekül üzerindeki π -elektron bulutunun delokalizasyonu artarsa, moleküllerin polarizebilite değeri artar (Zyss, 1994; Aggarwal et al, 2003).

Araştırmacılar, moleküler sistemlerin yapısal, spektroskopik, manyetik, elektronik ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi için çok geniş kapsamlı kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanmışlardır. Bu yöntemlerden Hatre-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) literatürdeki birçok çalışmada moleküler özelliklerin etkin ve doğru bir şekilde değerlendirilmesi için kullanılmıştır (Burda et al., 2005; Yüksek et al., 2005a; Yüksek et al., 2005b; Starosta et al., 2010; Shokhmkar et al., 2014; Tamer et al., 2015a; Thanigaimani et al., 2015; Kazici et al., 2016; Preat et al., 2016) . Bu çalışmanın amacı, 2-*N*-formilaminotiyofenol bileşiğinin molekül yapısı, titreşim frekansları, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymalarını, UV-Vis absorpsiyon spektrumunu ve HOMO-LUMO enerjilerini, toplam enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik, elektronegatiflik, polarizebiliteleri ve hiperpolarizebilite özelliklerini Gaussian 09W programı HF/6-311G++(d,p) ve DFT/B3LYP/6-311G++(d,p) temel setleriyle teorik olarak incelemek elde edilen deneysel verilerle (Rostom et al., 2003) mukayese etmektir.



Şekil 1. 1 Bileşiğinin sentez yöntemi

MATERYAL VE YÖNTEM

Hesaplama Yöntemleri

Yapılan bu çalışmada *ab-initio*, moleküler mekanik ve yarı-deneysel metotları gibi kapsamlı ve çok sayıda temel set seçeneğine sahip olan Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch et al., 2009).

Bu program ile moleküllerin teorik infrared (IR), ultraviyole görünür (UV-Vis) spektrumları, nükleer manyetik rezonans (NMR) kimyasal kayma değerleri ve manyetik titreşim şiddetleri ayrıca kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgisi, elektronegatiflik ve hiperkutuplanma gibi birçok özellik hesaplanabilir. Bütün bu teorik hesaplama

işlemlerinde moleküllerin veya atomların temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Frisch et al., 2009; Gümüş ve ark., 2015). Yapının negatif frekans göstermediğini görmek için tüm yapıları geometrik optimizasyonları öncelikle MM2 metodu ve ondan sonra yarı-ampirik PM3 metodu yoluyla oluşturulabilir ve takiben ileri hesaplama yöntemleri kullanılarak hesaplama yapılabilir. (Turhan Irak and Gümüş, 2017).

Bu çalışmada, 2-N-formilaminotiyofenol (1) molekülünün yapısını teorik olarak incelenmiş ve elde edilen teorik veriler bazı deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Öncelikle, molekülün üç boyutlu geometrisi Gaussview (Dennington et al., 2009) programında çizilerek GAUSSIAN 09W programında (Frisch et al., 2009) giriş verisi olarak kullanılmış ve gaz fazında optimize edilmiştir. Titreşim frekansları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, kimyasal kayma değerleri, etanolü ortamda UV-vis değerleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, toplam enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatiflik özellikleri HF ve DFT (Becke, 1988; Lee et al., 1998) metotları ve 6-311G++(d,p) difüze ve polarize temel seti yardımıyla el edilmiştir. Geometri optimizasyonu ilgili bileşiğin son olarak, çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebilite, hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmıştır.

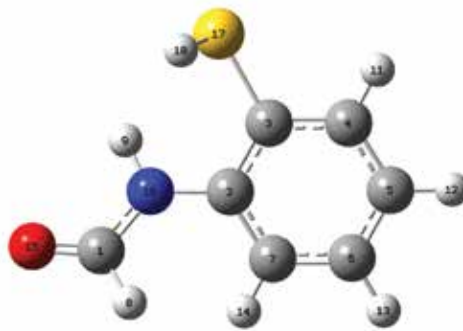
2-N-Formilaminotiyofenol (1) (Rostom et al., 2003): 2-Aminotiyofenol (0.01 mol) formik asit ile muamele edildi ve karıştırılıp 6 saat reflux edilip süzülür. Süzüntü etanolle kristallendirildi. Verim: 0.80 g (52%); mp: 155 °C; IR (KBr, u, cm⁻¹): 3234 (NH), 2848 ve 2771 (CHO), 2670 (SH), 1739 (C=O), 752 (1,2-disubstüie benzenoid halka); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 3.26 (s, 1H, SH), 7.06-7.13 (m, 1H, Ar-H), 7.33 (d, 1H, Ar-H, J=7.67 Hz), 7.41 (d,

1H, Ar-H, J=7.71 Hz), 7.80-7.82 (m, 1H, Ar-H), 8.30 (s, 1H, CHO), 9.90 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 124.36 (Ar-C), 126.18 (Ar-C), 128.06 (Ar-C), 130.27 (Ar-C), 132.66 (Ar-C), 137.37 (Ar-C), 161.14 (CHO).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Geometrik Optimizasyon

2-N-formilaminotiyofenol bileşiğinin üç boyutlu yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında (Dennington et al., 2009) çizilmiştir. Çizilen bu geometriden Gaussian 09W programı kullanılarak HF ve DFT metotları, difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G++(d,p) temel seti ile optimize edilerek bileşikteki her bir atomun minimum enerjili, uzaydaki en kararlı yerleşimleri ve uzay yapısı belirlenmiştir (Gümüş ve ark., 2015) (Şekil 2). Optimize edilen yapıdan yararlanarak molekülün, bağ uzunlukları (Çizelge 1) ve bağ açıları (Çizelge 2) teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumunu incelenerek 2-formilaminotiyofenolün fenil halkasındaki C-H bağ uzunlukları ile C-C bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Literatürde benzen halkasındaki tüm C-H bağ uzunlukları 1.084 Å⁰, C-H bağ uzunlukları ise 1.397 Å⁰ olarak ölçülmüştür (Fesenden and Fesenden, 1986; İkizler, 1996). İlgili bileşiğinin yapısında bulunan fenil grubundaki C-H bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP/6-311G++(d,p) 1.102 Å⁰ ve HF/6-311G++(d,p) 1.074 Å⁰ olarak bulunmuştur. Aril C-C bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP ve HF temel setlerine göre sırasıyla 1.402 Å⁰ ve 1.387 Å⁰ olarak elde edilmiştir. B3LYP temel setine göre bulunan ortalama C-C bağ uzunluğu literatürdeki değere yakın olduğu görülmüştür (Fesenden and Fesenden, 1986; İkizler, 1996).



Şekil 2. Molekülün (6-311G++(d,p)) gausview görünümü

Çizelge 1. Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å⁰)

Bağ Uzunlukları		HF (Å ⁰)	B3LYP(Å ⁰)	Bağ Uzunlukları		HF (Å ⁰)	B3LYP(Å ⁰)
1	C(1)-O(15)	1.1876	1.2121	10	C(3)-C(4)	1.3872	1.4021
2	C(1)-H(8)	1.0892	1.1017	11	C(4)-H(11)	1.0741	1.1017
3	C(1)-N(16)	1.3594	1.3718	12	C(4)-C(5)	1.3836	1.3958
4	N(16)-H(9)	0.9969	1.0151	13	C(5)-H(12)	1.0744	1.1051
5	N(16)-C(2)	1.4020	1.4042	14	C(5)-C(6)	1.3828	1.4042
6	C(2)-C(3)	1.3988	1.4108	15	C(6)-H(13)	1.0752	1.1008
7	C(2)-C(7)	1.3902	1.4010	16	C(6)-C(7)	1.3831	1.4010
8	C(3)-S(17)	1.7903	1.8009	17	C(7)-H(14)	1.0739	1.1009
9	S(17)-H(10)	1.3332	1.3521				

Çizelge 2. Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak elde edilen bağ açıları (°)

Bağ Açıları		HF (°)	B3LYP(°)	Bağ Açıları		HF (°)	B3LYP(°)
1	H(8)-C(1)-O(15)	122.32	122.81	14	C(3)-C(4)-C(5)	121.12	120.86
2	H(8)-C(1)-N(16)	113.85	113.50	15	H(11)-C(4)-C(5)	120.13	120.39
3	O(15)-C(1)-N(16)	123.82	123.68	16	C(4)-C(5)-H(12)	120.14	120.03
4	C(1)-N(16)-C(2)	125.95	127.28	17	C(4)-C(5)-C(6)	119.18	119.38
5	C(1)-N(16)-H(9)	115.68	115.73	18	H(12)-C(5)-C(6)	120.68	120.59
6	H(9)-N(16)-C(2)	117.81	116.77	19	C(5)-C(6)-H(13)	120.25	120.23
7	N(16)-C(2)-C(3)	120.32	119.60	20	C(5)-C(6)-C(7)	120.43	120.48
8	N(16)-C(2)-C(7)	120.62	121.49	21	H(13)-C(6)-C(7)	119.30	119.28
9	C(2)-C(3)-C(4)	119.54	119.78	22	C(6)-C(7)-H(14)	119.55	119.57
10	C(2)-C(3)-S(17)	121.74	121.40	23	C(6)-C(7)-C(2)	120.65	120.59
11	C(3)-S(17)-H(10)	98.17	97.33	24	H(14)-C(7)-C(2)	119.78	119.81
12	S(17)-C(3)-C(4)	118.64	118.70	25	C(7)-C(2)-C(3)	119.06	118.90
13	C(3)-C(4)-H(11)	118.75	118.75				

İnfrared Spektrum Analizi

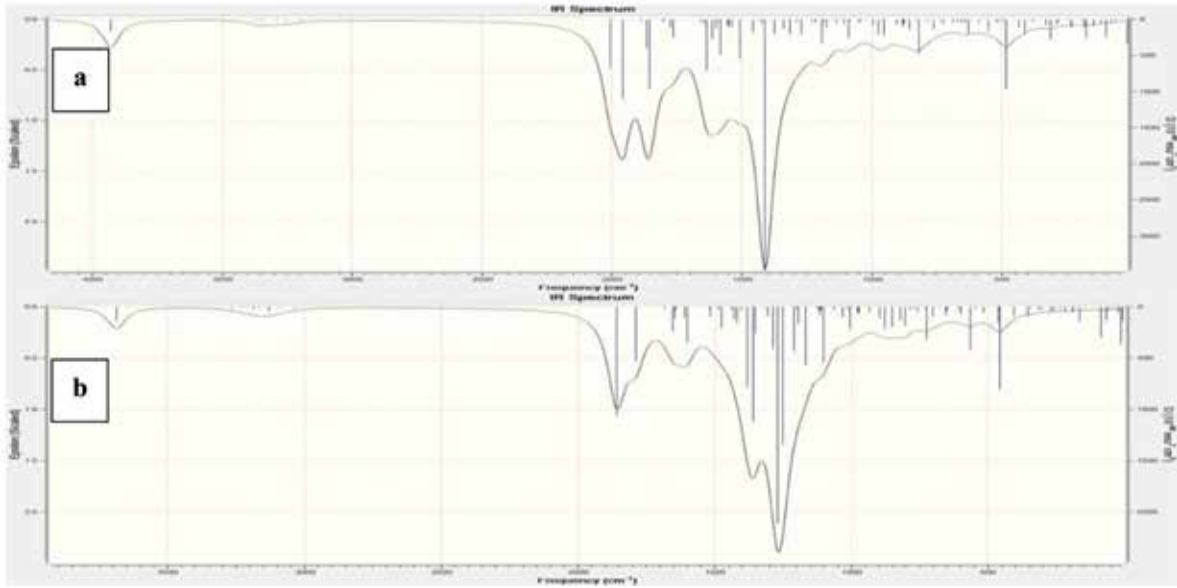
2-*N*-formilaminotiyofenol (1) B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-311G++(d,p) temel setine göre teorik titreşim frekansları gaz fazında hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekans gözlemlenmemiştir. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. B3LYP ve HF'ye göre elde edilen değerler kullanılarak teorik IR spektrumları çizilmiş (Şekil 3) ve titreşim frekansları B3LYP/6-311G++(d,p) için 0.9607 ve HF/6-311G++(d,p) metodu için 0,9917 katsayıları ile çarpılmıştır (Merrick et al., 2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel IR spektral değerleri mukayese edilip literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili

yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (Lee, 1998; Beytur, 2014). Teorik olarak elde edilen titreşim verilerinin belirlenmesinde Veda4f programından yararlanılmıştır (Jamroz, 2004). 2-*N*-formilaminotiyofenol bileşiğinin düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup 45 titreşimi vardır (Gans, 1971). İlgili bileşikte karbonil piki deneysel olarak 1740 cm⁻¹'de görülürken teorik olarak karbonil (C=O) grubuna ait frekanslar B3LYP metodunda 1781 ve HF metodunda ise 1792 cm⁻¹ de olduğu bulunmuştur. Çizelge 3'den görüleceği üzere, her iki yönteme göre hesaplanan titreşim verilerinin karşılaştırılması yapılmış olup B3LYP'ye göre hesaplanan değerler deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 3. Molekülün seçilmiş teorik frekans değerleri ve titreşim türleri

Titreşim türleri	Den.	DFT	HF
$\nu N_{16}C_2$, $\delta N_{16}C_{15}$ (10), $\tau C_7C_6C_5C_4$, $\tau C_2C_7C_6C_5$, $\tau C_3C_4C_5C_6$ (26)	396	425	435
$\nu S_{17}C_3$ (13), $\tau O_{15}C_1N_{16}$ (20)	443	489	496
$\tau N_{16}C_7C_2C_3$ (32), $\tau H_{12}C_5C_4C_3$, $\tau H_{13}C_6C_5C_4$, $\tau H_{14}C_7C_2N_{16}$, $\tau H_{11}C_4C_5C_6$ (15)	461	530	542
$\delta C_4C_5C_6$, $\delta C_5C_6C_7$, $\delta C_2C_7C_6$, $\delta C_3C_4C_5$ (55)	531	626	613
$\tau N_{16}C_7C_2C_3$ (17), $\tau C_7C_6C_5C_4$, $\tau C_2C_7C_6C_5$, $\tau C_3C_4C_5C_6$ (26)	669	688	700
$\tau H_{12}C_5C_4C_3$, $\tau H_{13}C_6C_5C_4$, $\tau H_{14}C_7C_2N_{16}$, $\tau H_{11}C_4C_5C_6$ (81)	752	740	771
νC_2C_7 (14), $\delta O_{15}C_1N_{16}$ (14), $\delta C_4C_5C_6$, $\delta C_5C_6C_7$, $\delta C_2C_7C_6$, $\delta C_3C_4C_5$ (21)	861	861	882
$\delta H_{10}S_{17}C_3$ (75), $\tau H_{12}C_5C_4C_3$, $\tau H_{13}C_6C_5C_4$, $\tau H_{14}C_7C_2N_{16}$, $\tau H_{11}C_4C_5C_6$ (10)	882	895	934
$\delta H_9N_{16}C_1$ (18), $\tau H_{12}C_5C_4C_3$, $\tau H_{13}C_6C_5C_4$, $\tau H_{14}C_7C_2N_{16}$, $\tau H_{11}C_4C_5C_6$ (67)	949	962	1010
νC_4C_5 , νC_5C_6 , νC_6C_7 (35), $\nu S_{17}C_3$ (10), $\delta C_4C_5C_6$, $\delta C_5C_6C_7$, $\delta C_2C_7C_6$, $\delta C_3C_4C_5$ (35)	1020	1021	1049
νC_3C_4 , νC_4C_5 , νC_5C_6 , νC_6C_7 (16), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $\delta H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (20), $\delta C_4C_5C_6$, $\delta C_5C_6C_7$, $\delta C_2C_7C_6$, $\delta C_3C_4C_5$ (14)	1035	1039	1065
νC_3C_4 , νC_4C_5 , νC_5C_6 , νC_6C_7 (27), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $\delta H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (20)	1052	1106	1084
νC_3C_4 , νC_4C_5 , νC_5C_6 , νC_6C_7 (13), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (27)	1121	1149	1120
$\nu N_{16}C_2$, $\nu N_{16}C_{15}$ (29), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $\delta H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (17)	1154	1174	1180
$\nu N_{16}C_2$ (42), $\nu N_{16}C_{15}$ (42), $\delta H_9N_{16}C_1$ (24)	1212	1228	1198
νC_3C_4 , νC_4C_5 , νC_5C_6 , νC_6C_7 (47), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $\delta H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (18)	1243	1265	1243
$\delta H_9N_{16}C_1$ (17), $\delta H_8C_1O_{15}$ (66)	1293	1351	1383
$\delta H_9N_{16}C_1$ (20), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $\delta H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (18), $\delta H_8C_1O_{15}$ (20)	1393	1406	1440
νC_3C_4 , νC_4C_5 , νC_5C_6 , νC_6C_7 (22), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $\delta H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (28)	1434	1430	1450
$\nu N_{16}C_2$ (16), $\nu N_{16}C_{15}$ (11), $\delta H_9N_{16}C_1$ (20), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $\delta H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (13)	1463	1481	1518
$\delta C_4C_5C_6$, $\delta C_5C_6C_7$, $\delta C_2C_7C_6$, $\delta C_3C_4C_5$ (10), $\delta C_4C_5C_6$, $\delta C_5C_6C_7$, $\delta C_2C_7C_6$, $C_3C_4C_5$ (11)	1519	1560	1600
νC_4C_5 , νC_5C_6 , νC_6C_7 (48), νC_2C_7 (13), $\delta H_{11}C_4C_5$, $\delta H_{12}C_5C_4$, $\delta H_{13}C_6C_7$, $\delta H_{14}C_7C_2$ (10)	1582	1576	1615
νC_1O_{15} (80)	1752	1781	1792
$\nu S_{17}H_{10}$ (100)	1361	2550	2582
νC_1H_8 (100)	2848	2891	2910
νC_4H_{11} , νC_5H_{12} , νC_6H_{13} , νC_7H_{14} (83)	3016	3068	3026
νC_4H_{11} , νC_5H_{12} , νC_6H_{13} , νC_7H_{14}	3062	3080	3040
νC_4H_{11} , νC_5H_{12} , νC_6H_{13} , νC_7H_{14} (84)	3062	3089	3049
νC_4H_{11} , νC_5H_{12} , νC_6H_{13} , νC_7H_{14} (97)	3089	3095	3056
$\nu N_{16}H_9$ (100)	3234	3418	3477

ν , gerilme; δ , bükülme; δ_s , makaslama; ρ , sallanma; γ , düzlem dışı bükülme τ , dönme



Şekil 3. Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) IR spektrumları

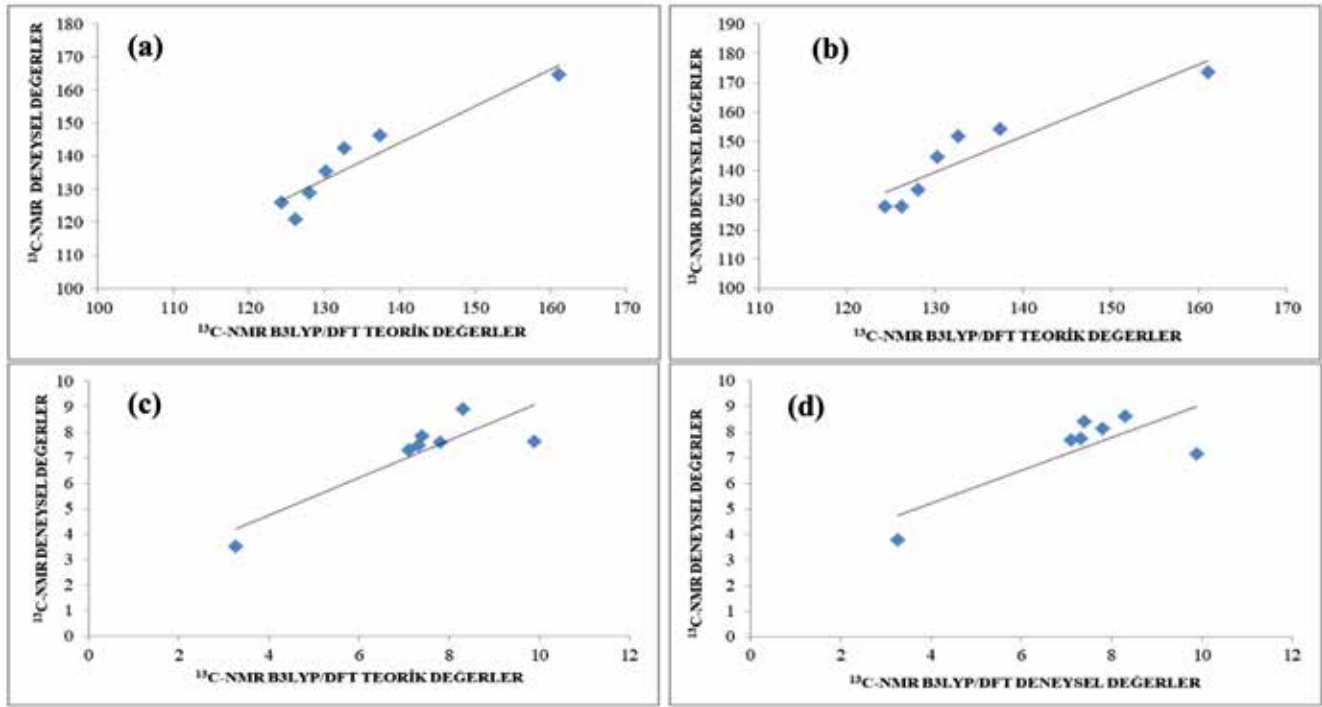
NMR Spektral Analiz

Bu çalışmada, 2-*N*-formilaminotiyofenol (**1**) bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için öncelikle en kararlı optimize edilmiş yapılar elde edilmiştir. Bu optimize yapılar sayesinde kimyasal kayma değerleri, HF ve B3LYP metotlarında GIAO NMR yaklaşımı (Wolinski, 1990) ile 6-311G++(d,p) temel seti kullanılarak DMSO'da oluşturulmuştur (Çizelge 4). Deneysel ve teorik ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri regresyon analizi

en küçük kareler yöntemine göre yapılarak bulunan R² değerlerinin son derece uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3). ¹³C-NMR ve ¹H-NMR Kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak mukayese edilmiş ve bu oranlar arasında **a**, **b** ve **R** değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir (Şekil 4). Aynı metod ve temel setlere göre DMSO çözücülü ortamda incelenen molekülün deneysel olarak elde edilen (Rostom et al., 2003) ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında bir uyum olduğu görülmüştür.

Çizelge 4. Molekülün TMS'ye göre deneysel ve teorik olarak ¹³C ve ¹H-NMR (B3LYP/(DMSO) ve HF/(DMSO)) kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

No	Deney.	DFT/ 6-311G++(d,p)/DMSO	Fark/ DMSO	HF/ 6-311G++(d,p)/DMSO	Fark/ DMSO
C1	161.14	164.62	-3.48	173.48	-12.34
C2	137.37	146.14	-8.77	154.18	-16.81
C3	124.36	125.85	-1.49	127.82	-3.46
C4	132.66	142.45	-9.79	151.66	-19.00
C5	128.06	128.74	-0.68	133.41	-5.35
C6	130.27	135.34	-5.07	144.76	-14.49
C7	126.18	120.71	5.47	127.84	-1.66
H8	8.30	8.90	-0.60	8.62	-0.32
H9	9.90	7.62	2.28	7.15	2.75
H10	3.26	3.51	-0.25	3.77	-0.51
H11	7.41	7.85	-0.44	8.41	-1.00
H12	7.12	7.30	-0.18	7.68	-0.56
H13	7.81	7.58	0.23	8.14	-0.33
H14	7.33	7.48	-0.15	7.74	-0.41



Şekil 4. Molekülün B3LYP(DMSO) ve HF(DMSO) yöntemleriyle deneysel ve teorik ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması

Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

HOMO enerjisi bu kimyasal reaksiyonlarda elektron verme eğilimi (π -donör), LUMO enerjisi ise elektron alma eğilimi (π -acceptor) olarak tanımlanır (Fukui, 1982) (Şekil 5). Moleküle 6-311G++(d,p) difüze ve polarize temel seti uygulanarak B3LYP ve HF yöntemleriyle elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

$$\chi = -1/2 (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (3)$$

$$\eta = -1/2 (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (4)$$

$$S = 1/\eta \quad (5)$$

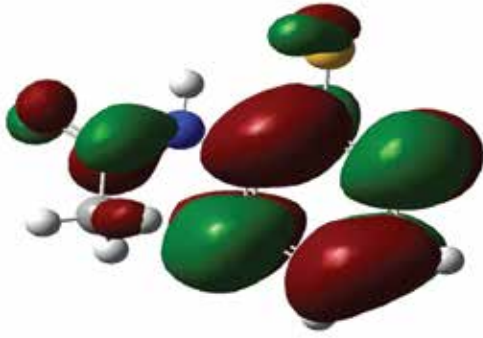
Etanol ortamında **1** bileşiğinin deneysel ve teorik absorpsiyon dalga boyları Çizelge 7 de ve UV-vis grafikleri de şekil 6'da verilmiştir. **1** Bileşiğinin UV-vis absorpsiyon spektroskopisinin uyarma enerjileri, osilatör güçlü (f) ve absorpsiyon dalga boyları (λ) TD-SCF/B3LYP ve TD-SCF/HF yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, molekülün dipol momentler ve çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar ΔE enerjileri değerleri bulunduktan

HOMO-LUMO enerjilerinden moleküler parametreler (I : İyonlaşma potansiyeli, A : elektron ilgisi, η : moleküler sertlik, S : moleküler yumuşaklık ve χ : elektronegatiflik) aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır (Işın and Karakuş, 2015) ayrıca toplam enerjiler, dipol moment ve Mulliken atomik yük (Mulliken, 1955) yük değerleri belirlenmiştir (Çizelge 5 ve 6).

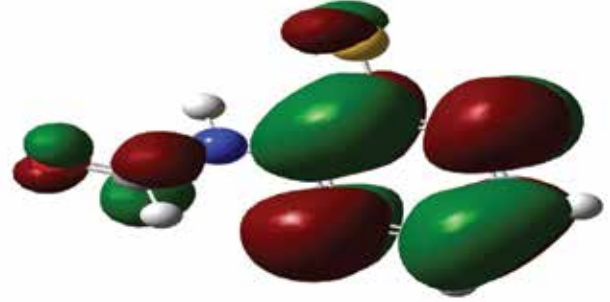
sonra çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebilite, hiperpolarizebilite değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri atomik biriminden (a.u) elektrostatik birime (esu) (α : 1 a.u.= 0.1482×10^{-24} esu, β : 1 a.u.= 8.6393×10^{-33} esu) dönüştürülmüştür (Govindarajan et al., 2012) .

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6)$$

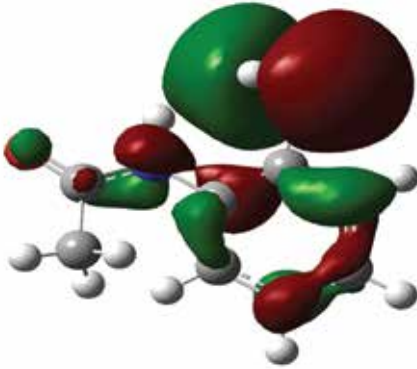
$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2]^{1/2} \quad (7)$$



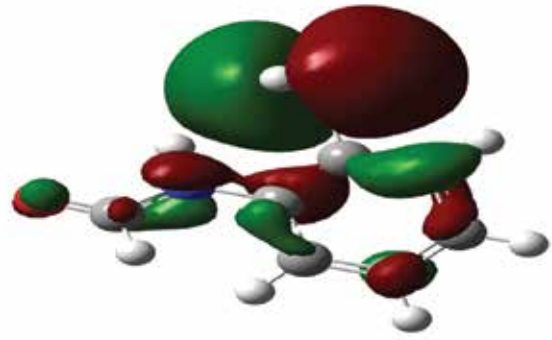
E_{LUMO} (B3LYP) : -5.050 eV



E_{LUMO} (HF) : -5.083 eV



E_{HOMO} (B3LYP) :-7.727 eV



E_{HOMO} (HF) : -7.749 eV

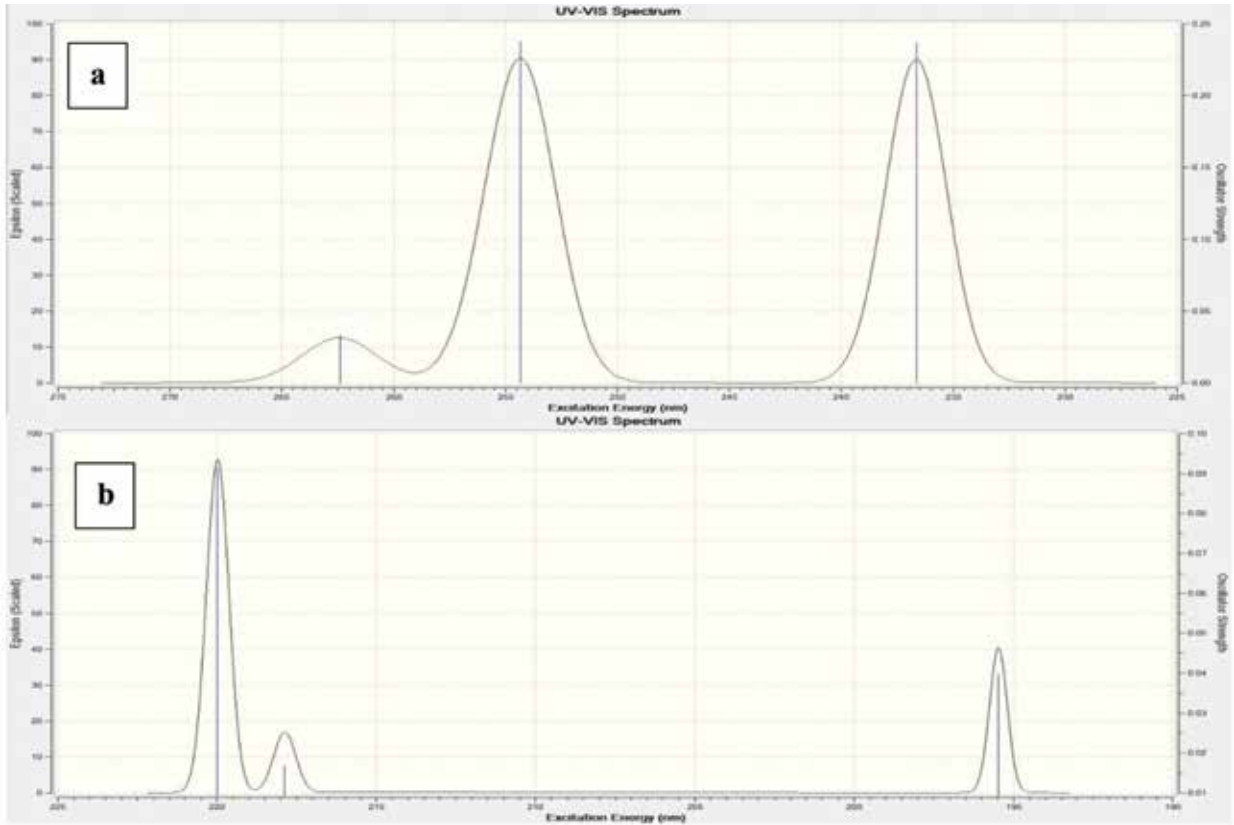
Şekil 5. Molekülün B3LYP 6-311G++(d,p) ve HF 6-311G++(d,p)'ye göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Çizelge 5. Molekülün atomlarının B3LYP ve HF'ye göre hesaplanan elektronik özellikleri

Elektronik Özellik	B3LYP	HF
I; İyonlaşma Potansiyeli (kcal.mol ⁻¹)	178.18	178.70
A; Elektron İlgisi (kcal.mol ⁻¹)	116.45	117.20
η; Moleküler Sertlik (kcal.mol ⁻¹)	30.86	30.75
S; Moleküler Yumuşaklık (kcal.mol ⁻¹)	0.0162	0.0162
χ; elektronegatiflik (kcal.mol ⁻¹)	147.32	147.95
Toplam Enerji (a.u.)	-799.27	-796.11
ΔE (eV)	2.677	2.666

Çizelge 6. Molekülün teorik (B3LYP/6-311G++(d,p) ve HF/6-311G++(d,p)) hesaplanan mulliken atomik yük değerleri

	HF	B3LYP		HF	B3LYP
C1	0.207	0.103	H10	0.056	0.054
C2	-1.108	-0.843	H11	0.238	0.184
C3	1.679	1.118	H12	0.194	0.162
C4	0.093	0.101	H13	0.216	0.176
C5	-0.490	-0.298	H14	0.205	0.161
C6	-0.232	-0.261	O15	-0.394	-0.323
C7	-0.439	-0.258	N16	-0.224	-0.115
H8	0.125	0.097	S17	-0.494	-0.381
H9	0.365	0.323			

**Şekil 6.** Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) UV-vis spektrumları**Çizelge 7.** Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) UV-vis değerleri

λ (nm)	uyarılma enerjisi (eV)	f (osilatör gücü)
B3LYP(DFT)/HF	B3LYP(DFT)/HF	B3LYP(DFT)/HF
262.41/219.98	4.7248/5.6363	0.0333/0.0916
254.34/217.87	4.8748/5.6907	0.2378/0.0168
236.65/195.47	5.2391/6.3429	0.2368/0.0398

Çizelge 8. Molekülün (B3LYP/6-311G++(d,p) (a) ve HF/6-311G++(d,p) (b)) hesaplanan dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

	B3LYP	HF
μ_x	3.5534 debye	3.8998 debye
μ_y	-1.0711 debye	-1.5505 debye
μ_z	0.5433 debye	0.9118 debye
μ_{Toplam}	3.7508 debye	4.2946 debye
α_{xx}	22.426 a.u.	19.282 a.u.
α_{yy}	19.126 a.u.	17.506 a.u.
α_{zz}	9.823 a.u.	9.508 a.u.
α	17.125×10^{-30} esu	9.018×10^{-24} esu
$\Delta\alpha$	11.32×10^{-24} esu	15.432×10^{-24} esu
β_{xxx}	1325.00 a.u.	1200.70 a.u.
β_{yyy}	399.24 a.u.	167.48 a.u.
β_{zzz}	525.25 a.u.	424.27 a.u.
β_{xyy}	-918.28 a.u.	-582.94 a.u.
β_{xxy}	135.94 a.u.	352.74 a.u.
β_{yzz}	-89.80 a.u.	-174.77 a.u.
β_{zzz}	264.25 a.u.	240.10 a.u.
β_{xxx}	211.65 a.u.	96.85 a.u.
β_{yyz}	111.08 a.u.	100.50 a.u.
β	2.483×10^{-23} esu	1.908×10^{-30} esu

SONUÇLAR

2-N-formilaminotiyofenol molekülünün geometrik, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik özellikleri ve elektronik özellikleri teorik olarak B3LYP/6-311G++(d,p) ve HF/6-311G++(d,p) difüze ve polarize temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle molekülün en kararlı yapısının bulunabilmesi amacıyla, gaz fazı geometri optimizasyonu öncelikle MM2 yöntemi ve onu takip eden yarı ampirik PM3 kendi içinde tutarlı moleküler orbital metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra daha ileri geometri optimizasyonu B3LYP/6-311G++(d,p)

düzeyleri kullanılarak elde edilmiştir. Optimize yapıdan yola çıkarak molekülün titreşim frekansları hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamış olması yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermiştir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları uygun uyum faktörleriyle çarpılıp teorik IR değerleri ile deneysel olarak elde edilen IR değerleri mukayese edilerek teorik bulguların deneysel verilerle ve literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma dağarleri B3LYP/6-311G++(d,p) (DMSO) ve HF/6-311G++(d,p) (DMSO) metodlarına göre incelenen bileşik için hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen değerler arasında bir uyum görölmüştür. İlavaten, optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrik yapıdan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenmiştir. Teorik olarak incelenen molekülün bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumunu görmek için moleküldeki benzen halkalarının C-C bağ uzunlukları ile C-H bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı deneysel verilerle karşılaştırılması yapılmış DFT' ye göre hesaplanan ortalama C-C bağ uzunluklarının literatürdeki ölçülen uzunlukla hemen hemen aynı olduğu, HF' ye göre hesaplanan ortalama uzunlukların ise literatürdeki deneysel değere çok yakın, ancak biraz daha düşük

olduğu görölmüştür. Ayrıca, **1** bileşiğinin moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri her iki metoda göre hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları ve bu enerji farklarından moleküler parametreler (**I**; İyonlaşma potansiyeli, **A**; elektron ilgisi, η ; moleküler sertlik, **S**; moleküler yumuşaklık ve χ ; elektronegatiflik) ve Mulliken atomik yük değerleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada son olarak, 2-N-formilaminotiyofenol (**1**) bileşiğinin çizgisel olmayan optik özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır. Lineer olmayan optik özellik gösteren bileşiklerde üre referans olarak kullanılmaktadır. Ürenin hiperpolarizabilite değeri 0.77×10^{-30} esu olarak bilinmektedir. İlgili molekülün üreden daha yüksek hiperpolarizabilite değerine sahip olduğu görölmüştür.

KAYNAKLAR

- Aggarwal MD, Stephens J, Batra AK, Lal RB, 2003. Bulk Growth and characterization of semiorganic nonlinear optical materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(3): 555-562.
- Apaydın F, 1991. Magnetik rezonans. Hacettepe Üniversitesi, 3: 6-8.
- Atalay Y, Avcı D, 2007. Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of melaminium citrate. *Spectrochimica Acta Part A*, 67: 327-333.
- Becke AD, 1988. Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 3098-3100.
- Beytur M, 2014. Bazı yeni beş üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 709s.
- Burda JV, Zeizinger M, Leszczynski J, 2005. Hydration process as an activation of trans and cisplatin complexes in anticancer treatment. DFT and ab initio computational study of thermodynamic and kinetic parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 26 (9): 907-914.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- 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 TJ., 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 DJ, 2009. Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Fessenden RJ, Fessenden JS, 1986. "Organic chemistry", Third Edition, Brooks, Cole Publishing Company, California. 1226 p.
- Fukui K. 1982, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science*, 747-754.
- Gans P, 1971. Vibrating molecules. Chapman and Hall, 18-59.
- Govindarajan, M., Periandy, S., & Carthigayen, K. (2012). FT-IR and FT-Raman spectra, thermo dynamical behavior, HOMO and LUMO, UV, NLO properties, computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on α -bromotoluene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 411-422.
- Gökçe H, Bahçeli S, Akyıldırım O, Yüksek H, Gürsoy Kol Ö, 2013. The Syntheses, molecular structures, spectroscopic properties (IR, Micro-Raman, NMR and UV-vis) and DFT calculations of antioxidant 3-alkyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoy) benzyliidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one molecules. *Letters in Organic Chemistry*, 10: 395-441.
- Gökçe H, Akyıldırım O, Bahçeli S, Yüksek H, Gürsoy Kol O, 2014. The 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoy) benzyliidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one molecule investigated by a joint spectroscopic and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1056-1057: 273-284.
- Gümüş PH, Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015. 4-(Metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün teorik olarak incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3; 303-311.
- Isin, D. O., & Karakus, N. (2015). Quantum chemical study on the inhibition efficiencies of some sym-triazines as inhibitors for mild steel in acidic medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 306-313.

- İkizler AA, 1996. Organik kimyaya giriş, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, Türkiye, 398s.
- Jamróz MH, 2004. Vibrational energy distribution analysis. VEDA 4 program, Warsaw.
- Kaczor AA, Pitucha M, Karczmarzyk Z, Wysocki W, Rzymowska J, Matusiuk D, 2013. Structural and molecular docking studies of 4-benzyl-3-[(1-methylpyrrol-2-yl)methyl]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one with anticancer activity. *Medicinal Chemistry*, 9 (3): 313-328.
- Kaczor AA, Tomasz T, Karczmarzyk Z, Wysocki W, Frzinski A, Brodacka M, Matusiuk D, Monika M, 2014. Structural Studies on N-(1-naphthyl)-3-amino-5-oxo-4-phenyl-1Hpyrazole-1-carboxamide with Antibacterial Activity. *Letters in Organic Chemistry*, 11(1): 40-48.
- Kazici M, Bozar S, Yuksel SA, Ongul F, Gokce H, Gunes S, Goreci CY, 2016. Theoretical and experimental investigations of the 2-(4-chlorophenyl)-3-[[5-(2-cyano-2-phenylethenyl)]furan-2-yl]acrylonitrile molecule as a potential acceptor in organic solar cells. *Nanotechnology*, 27(23): 234003.
- Lee C, Yang W, R. Parr G, 1998. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 785-789.
- Lee SY, 1998. Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. *Density Functional Theory Study*, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 19(1); 93-98.
- Merrick JP, Moran D, Radom L, 2007. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(45); 11683-11700.
- Mulliken RS, 1955. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 23: 1833-1840.
- Rostom SAF, Shalaby MA, El-Demellawy MA 2003. Polysubstituted pyrazoles, part 5. 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: 959-974.
- Pitucha M, Karczmarzyk Z, Wysocki W, Kaczor AA, Matusiuk D, 2011. Experimental and theoretical investigations on the keto-enol tautomerism of 4-substituted 3-[1-methylpyrrol-2-yl)methyl]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 994: 313-320.
- Preat J, Jacquemin D, Wathelet V, Andre JM, Parpete EA, 2006. TD-DFT Investigation of the UV spectra of pyranone derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(26): 8144-8150.
- Shokhmkar M, Raissi H, Mollania F, 2014. Molecular structure, conformational stability, energetic and intramolecular hydrogen bonding in ground, and electronic excited state of 3-mercapto propeneselenal. *Structural Chemistry*, 25 (4): 1153-1164.
- Starosta R, Bazanow B, Barszczewski W, 2010. Chalcogenides of the aminomethylphosphines derived from 1-methylpiperazine, 1-ethylpiperazine and morpholine: NMR, DFT and structural studies for determination of electronic and steric properties of the phosphines. *Dalton Transactions*, 39: 7547-7555.
- Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015a. Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Co(II)-picolinate complex. *Materials Chemistry and Physics*, 168: 138-146.
- Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015b. The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136: 644-650.
- Thanigaimani K, Khalib NC, Temel E, Arshad S, Razak IA, 2015. Hydration process as an activation of trans- and cisplatin complexes in anticancer treatment. DFT and ab initio computational study of thermodynamic and kinetic parameters. *Journal of Molecular Structure*, 1099: 246-256.
- Turhan Irak Z, Gümüş S, (2017). Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble International Journal of Scientific Research*, 1(7):80-89.
- Uğurlu G, Kasap E, Kantarci Z, Bahat M, 2007. A theoretical study of the linear, nonlinear optical properties and conformational analysis of 3-phenylthiophene and its fluoro derivatives with torsional dependence. *Journal of Molecular Structure*, 834-836: 508-515.
- Wolinski K, Hilton JF, Pulay P, 1990. *Journal of the American Chemical Society*, 112; 8251.
- Yüksek H, Gürsoy Ö, Çakmak İ, Alkan M, 2005a. Synthesis and GIAO NMR Calculation for Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H and ¹³C Chemical Shifts. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43; 585-587.
- Yüksek H, Çakmak İ, Sadi S, Alkan M, 2005b. Synthesis and GIAO NMR calculations for some novel 4-heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: comparison of theoretical and experimental ¹H and ¹³C chemical shifts. *International Journal of Molecular Sciences*, 6; 219-229.
- Zyss J, 1994. *Molecular non linear optics: materials, physics and devices*, Academic Press, Boston.

Bilecik Yöresi Mermer Atıklarının “Fiber-Sement” Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Ali Murat SOYDAN¹, Abdulkadir SARI², Recep AKDENİZ²

ÖZET: Bu çalışmada, Bilecik bölgesinde bulunan mermer yataklarındaki mermer blokların kesilip, işlenmesi sonucu oluşan atık mermer tozlarının elyaf takviyeli çimento matrisli kompozit (Fiber-Sement; FS) levhaların üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. FS levhaların üretimi için ana hammadde olarak çimento, silis kumu, atık mermer tozu ve selüloz kullanılmıştır. Bu hammaddelerin sırasıyla kimyasal bileşimi ve tane boyutu gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri ve FS üzerine etkileri araştırılmıştır. Mermer atığı kütlece %0-50 oranlarında eklenmiştir ve FS levhalarının mekaniksel özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Üretilen numuneler üzerinde yapılan fiziksel ve mekaniksel test sonuçlarına göre atık mermer tozları kullanılarak kendi grubunda yeterli mekanik özellikleri sağlayan ve daha ekonomik olan elyaf takviyeli çimento matrisli kompozit FS panellerin üretilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fiber-sement, atık mermer tozu, elyaf takviyeli çimento kompozit.



Investigation of the Usability of Bilecik Region’s Waste Marble Powders in “Fiber-Cement” Production

ABSTRACT: In this study, it was investigated the usability of waste marble powders obtained from cutting and processing of marble blocks in marble ores in Bilecik region in the production of fiber reinforced cement matrix composite (Fiber-Cement; FC) sheets. Cement, silica sand, waste marble powder, and cellulose were used as main raw materials for the production of FC sheets. The chemical and physical properties of these raw materials such as chemical composition and grain size, respectively, and their effects on FC were investigated. The marble waste was added to the wt. 0-50% and the effects of mechanical properties of FC sheets were investigated. According to the physical and mechanical test results on the produced samples; it was determined that the fiber reinforced cement matrix composite (FC) sheets can be produced in their class with sufficient mechanical properties and more economically by using waste marble powder.

Keywords: Fiber-cement, waste marble powder, fiber reinforced cement composite.

¹ Ali Murat SOYDAN (0000-0001-5660-1487), Gebze Teknik Üniversitesi, Enerji Teknolojileri Enstitüsü, Kocaeli/Gebze, Türkiye

² Abdulkadir SARI (0000-0002-6471-717X), Recep AKDENİZ (0000-0002-8072-0862), Gebze Teknik Üniversitesi, Materyal Bilimi ve Mühendisliği, Bölümü, Kocaeli/Gebze, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ali Murat SOYDAN, asoydan@gtu.edu.tr

GİRİŞ

Uzun yıllardır inşaat malzemesi olarak kullanılan ve Fiber-Sement (FS) olarak adlandırılan elyaf takviyeli ve çimento matrisli kompozit levhalar, çeşitli organik veya mineral fiberlerin çimento ile belirli oranlarda karıştırılması ile düz veya oluklu şekilde üretilirler. FS levhalar, genellikle dış cephe kaplaması olarak kullanılmasının yanı sıra iç duvar ve zemin malzemesi olarak da kullanılmaktadır (Khorami and Ganjian, 2011). FS levhaların üretiminde agrega olarak genellikle aktif silis kumu kullanılmaktadır. Üretimde kullanılan malzemenin belirli bir kısmının veya tamamının atık malzemelerle değiştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Ünal ve Kibici, 2001). İnşaat sektörü, tek başına hem dünyadaki enerji tüketiminin %30-40'lık kısmına sahip hem de hammaddelerin bol miktarda kullanıldığı ve dolayısıyla oldukça fazla atığın ortaya çıktığı bir alandır. Bu sebeple, atıkların geri dönüşümünü sağlama, temel hammadde tüketiminin ve aynı zamanda enerji sarfiyatının azaltılabileceği en önemli alanlardan biri inşaat sektörüdür (Kacir, 2017).

Türkiye toplam 5.2 milyar m³'lük (13.9 milyar ton) mermer rezervi ile dünya rezervinin yaklaşık %40'ına sahip, mermer açısından dünyanın zengin ülkeleri arasında yer almaktadır (Çetin, 2003). Mermer atıkları, ya ocaklarda blok mermer üretimi sürecinde veya mermerlerin kullanılabilmesi için blokların fabrikada kesilerek işlenmesi ya da plaka mermer üretimi esnasında oluşur (Yıldız ve Eskikaya, 1995; Kara ve Yazıcıoğlu, 2016). Türkiye'de, yıllık olarak üretilen 7 milyon ton mermerden açığa çıkan ve milyon tonla ifade edilebilecek %40-60 oranındaki kısmı atık olarak yol kenarlarına veya üretim tesislerinin etrafına dökülmektedir. Toz mermer atıkları çok ince boyutlarda olduğu için hava ve su kirliliğine neden olmaktadır. Mermer atığı tozların büyük çoğunluğu $\leq 250 \mu\text{m}$ tane boyutuna sahiptir (Kara ve Yazıcıoğlu, 2016; Talah et al., 2015). Bu atık tozların yüksek alkaline derecesine sahip olması kirlilik derecesi ile tarif edilebilir. Atık mermer çamurları geçici ve uzun süreli olarak tarım arazilerinin, toprak ve ekinlerin kirlenmesine neden olmaktadır (Ceylan ve Mança, 2013; Sutcu et al., 2015). Önemli bir çevre problemi olan mermer atıkları, her yıl yaklaşık olarak dünyada 5-6 milyon ton Türkiye'de ise 2.5 milyon ton olarak ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi üzerine yapılmış birçok araştırma olmasına rağmen maalesef atıklar düzgün bir şekilde bertaraf edilememekte veya geri dönüştürülememektedir (Alyamac et al., 2017; Singh et al., 2017). Mermer atıklarının değerlendirilebilmesi için önemli bir alternatif, inşaat sektöründe kullanılmasıdır. Böylece atıklar hem ekonomiyi kazandırılabilir hem

de doğaya ve çevreye olan zararları en aza indirilebilir (Kacir, 2017; Ceylan ve Mança, 2013; Sutcu et al., 2015).

Mermer atıklarının değerlendirilmesi ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır (Ceylan ve Mança, 2013). Yıldız ve Eskikaya (1995), Afyon yöresi mermer tozu atıklarının katkı veya dolgu malzemesi olarak saf kalsit yerine veya ikame ederek kullanılabilmesi alanları araştırmışlardır. Mermer tozu atıkları farklı alanlarda kullanımının yanı sıra hava kirliliğinin önlenmesinde ve Fuga dolgu malzemesi üretiminde de kullanılabilir (Ceylan ve ark., 2001). Diğer yandan atık mermer tozlarının beton üretiminde ve havuz çökeltisi olan mermer tozlarının yapı bloğu üretiminde kullanımı mümkün olabilmektedir (Ünal ve Kibici, 2001; Demir ve Başpınar, 2003). Mermer atıklarının beton içerisinde %0-100 arasındaki oranlarda agrega olarak kullanılmasının betonun mukavemetini artırdığı tespit edilmiştir (Kore and Vyas, 2016). Yapılan araştırmaların sonuçlarına göre, betonların içerisinde mermer tozu kullanımı, betonların fiziksel ve mekanik özelliklerini yükseltmektedir (Filiz ve ark., 2010). Bilecik Mermer Sektörünün 2017 yılı raporunda, 2014-2023 yılları arası Bursa, Eskişehir ve Bilecik Bölge planında, ilçelerde sürdürülen madencilik faaliyetlerinden dolayı çevre kirliliğinin önüne geçmek için mermer atıklarının değerlendirilmesi, atıkların kırıldıktan sonra çakıl haline getirilerek kullanılması ve mermer çamurunun sanayide girdi olarak kullanılması hedeflenmiştir (Kacir, 2017). Mermer tozları çimento özelliklerine sahiptir ve tozların tane boyutları küçüldükçe bağlayıcılık özellikleri artmaktadır (Singh et al., 2015). Bu çalışmada, Türkiye'nin mermer rezervleri ve üretimi bakımından en zengin bölgelerinden biri olan Bilecik yöresinde ki çevre açısından çok büyük bir sorun olan mermer atıklarının Fiber-Sement üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Altı farklı kompozisyonda her bir numune serisi için beşer tane numune hazırlayarak elde edilen ortalama değerlerle mermer atığı katkı oranının ve diğer bileşenlerin üretilen FS'nin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Hammaddeler

Çimento: ÇİMSA'nın Eskişehir fabrikasından alınan klasik CEM I 42.5 R Portland Çimentosu kullanılmıştır. Elyaf: Cellulose Lerox International Şirketinden alınan Virgin Selüloz (VS) kırılarak rafine edilmesi için pulp haline getirilmiştir ve mekanik mukavemete etkisini artırmak için 15 saat boyunca suda fibrilleşmesi sağlanmıştır. Silis Kumu: %95'in üzerinde silis oranına sahip kum, Türkiye'nin silisçe zengin bölgesi olan Şile'de

faaliyet gösteren Ergen Madencilikten temin edilmiştir. Mermer Atığı olarak: Bilecik bölgesinde çalışan Durmuş Mermer Fabrikasından temin edilen %50'nin üzerinde CaO oranına sahip mermer tozları kullanılmıştır. Karışımları hazırlamak için geri dönüşüm suyu (pH=13) kullanılmıştır. Üretim hattında geri dönüşüm su kullanılmasının zorunlu olması sebebiyle laboratuvar çalışmalarında da geri kazanım suyu kullanılarak endüstriyel üretim koşulları birebir oluşturulmaya çalışılmıştır.

Hammaddelerin Karakterizasyonu

Elyaf, çimento, silis kumu ve mermer atığının karakterizasyonu çeşitli test cihazları ve yöntemlerle yapılmıştır. Fiberlerin serbestlik derecesi Kanada Standart'ı (TAPPI, 1999) referans alınarak özel tasarım serbestlik cihazı ile ölçülmüştür. Bütün hammaddelerin mikroyapı görüntüleri tarama elektron mikroskop (SEM) yardımıyla, tane boyutu ve boyut dağılımı lazer ışınları kırınımı yöntemiyle, kristal yapısı X-ışınları Difraksiyonu (XRD) cihazıyla, kimyasal bileşimi ise X-ışınları Flüoresans Analizi (XRF) ile incelenmiştir. Elyafın nem tayini yapıldıktan sonra serbestlik derecesi; ağaç hamurunun süspansiyon içindeki drenaj hızının ölçümü (1 L suda 3 gr kâğıt hamuru) olarak tanımlanmıştır. Bu analiz, elyafın sağlamlığına, ince parçacık içeriğine, morfolojisine, lif türüne, fibrilasyon derecesine ve elyaf esnekliğine bağlıdır (TAPPI, 1999). Ölçüm sonuçları; stok sıcaklığına, su kalitesine ve yüzey özelliklerine

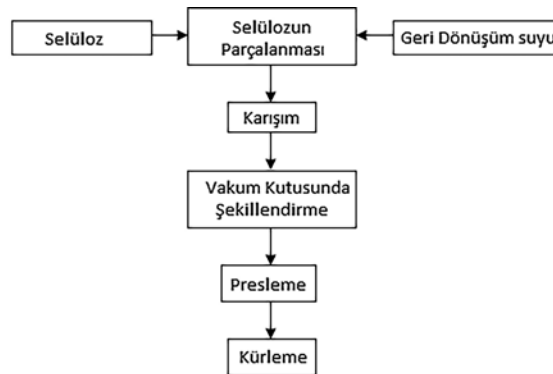
bağlıdır (ISO 5267-2:2001). Bu test Kanada Selüloz ve Kâğıt Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilmiştir ve Kanada Standart Serbestliği olarak tanımlanır.

Numune Hazırlama

Üretimin ilk adımı, Fiber-Sement çamuru hazırlamaktır. FS çamuru, geri dönüşüm suyu, çimento, mermer atığı ve silis kumundan oluşmuştur. Hammaddelerin karışım oranları Çizelge 1'de verilmiştir. İlk önce 15 saat karıştırılmış olan selüloza sırasıyla mermer atığı, çimento ve silis kumu olmak üzere eklenmiştir. Topaklaşmayı önlemek için ekleme işlemi yavaş olmalıdır. Çamurdaki çimento tanelerinin yapışmasını sağlamak için karışıma az miktarda flokülant eklenmiştir. Hazırlanan karışımın su/çimento oranı ağırlıkça %30 olarak belirlenmiştir. Karıştırma sürecinde, karışım yaklaşık 820 ml'si 400 mbar'lık bir basınç seviyesinde suyu absorbe eden bir vakum kutusu içine konularak bulamaçtaki fazla su, vakum pompası ile emilir. Vakumlamadan sonra, numuneler presleme makinesine alınarak 7 MPa'lık bir basınç ile 120 saniye boyunca preslenmiştir. Böylece belirlenen her bir numune serisi için 5'er adet numune üretilmiştir. Numuneler, etüvde 6 saat boyunca 30°C'de ön kürleme işlemine tabi tutulmuştur ve sonrasında sıcaklık gradyanı 60°C/saat olan otoklavda 180°C'de 11 saat boyunca nihai olarak kürlenmiştir. Üretim akış şeması Şekil 1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1. Hammaddelerin karışım oranları

	Çimento (%)	Silis Kumu (%)	Mermer atığı (%)	Selüloz (%)
A0	24	68	0	8
A1	24	58	10	8
A2	24	48	20	8
A3	24	38	30	8
A4	24	28	40	8
A5	24	18	50	8



Şekil 1. FS kompozit malzeme üretiminin akış şeması.

Nihai Ürün Testleri ve Analizleri

Üretilen ürünlerin mikro yapıları SEM ile incelenmiştir. Su emme, kütle yoğunluğu ve mekanik testleri TSE EN 12467 standardına göre yapılmıştır (TSE EN 12467, 2007). Kırılma Mukavemeti ve Elastik Modülü değerlerini belirlemek için numunelere 6 kN'luk üç nokta eğme testi cihazında (Yük-Deplasman) testleri yapılmıştır. Her bir test grubu için ayrı ayrı her numuneden 210 mm x 76 mm ebatlarında 5'er adet üretilmiş, mesnetler arası 180 mm olan cihaza, numuneler sağ ve

sol olmak üzere her iki kenarından 15'er mm dışarıda kalacak şekilde yerleştirilmiş ve cihaz yükleme hızı 10 mm/dk olacak şekilde ayarlanarak test edilmiştir.

Kırılma işlemi 15 - 30 sn. aralığında gerçekleşmiştir. Bu çalışmada, Elastik Modülü ve Kırılma Mukavemeti için her 5 numunenin ortalama değerleri test sonucu olarak verilmiştir. Bu sonuçların hesaplanmasında üç nokta eğme testi konfigürasyonu kullanılmıştır (Jarabo et al., 2012);

$$\text{Kırılma Mukavemeti (MPa)} = \left(\frac{L_{\text{Max}}}{b \cdot h^2} \right) \cdot (S_{\text{aşağı}} - S_{\text{yukarı}}) \quad (1)$$

$$\text{Elastik Modülü (GPa)} = \text{tg} \alpha \cdot \left(\frac{L_{\text{Max}}}{\delta} \right) \cdot \frac{(S_{\text{aşağı}} - S_{\text{yukarı}})^3}{b \cdot h^3} \times 10^6 \quad (2)$$

Burada L_{Max} : maksimum yük, ($S_{\text{aşağı}} - S_{\text{yukarı}}$): mesnetler arası mesafe (mm), b : numune genişliği, h : numune kalınlığı, $\text{tg} \alpha$: gerilme-gerinme eğrisinin başlangıç eğimi ve δ ise FS'deki yüke bağlı meydana gelen uzamadır (mm).

Üretilen numunelere, TSE 12467 kodlu standarda göre, Arşimet testi uygulanarak kütle yoğunluğu ve su emme değerleri ölçülmüştür. Örnekler, ağırlıkları sabit

hale gelene kadar etüvde kurutulmuştur (W_1). Ardından, numuneler 48 saat boyunca su içinde tutularak ve ağırlıkları sabit hale gelene kadar beklendikten sonra Arşimet terazisi kullanılarak tartılmıştır (W_2). Numuneler doymuş ağırlıkları belirlemek için sudan çıkarılmıştır (W_3). Numunelerin yığın yoğunluğu ve su emme değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak belirlenmiştir;

$$\text{Kütle Yoğunluğu} = \frac{W_1}{(w_1 - w_2)} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Su Emme \%} = \frac{(w_3 - w_1)}{w_1} \times 100 \quad (4)$$

Burada, W_1 fırında kurutulduktan sonraki normal ağırlık, W_2 su içindeki ağırlık, W_3 ise suya doymuş haldeki normal ağırlıktır (Sudan çıkarılan numunenin yüzeyi nemli bir bezle silinerek havada tartılır).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri

Elyafların nem tayini ve Kanada Standartları referans alınarak yapılan serbestlik derecesi ölçüm işlemlerinden elde edilen Fiberlerin serbestlik derecesi

ve bazı fiziksel özellikleri ile ilgili sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Serbestlik derecesi kompozit üretim sürecindeki drenaj oranı açısından ve çimento matrisi içindeki liflerin yapıya iyi bağlanması açısından büyük önem taşımaktadır.

Delaysıyla bu analiz sonuçlarına göre kompozit özellikleri elyafın sağlamlığına, ince parçacık içeriğine, morfolojisine, lif türüne, fibrilasyon derecesine, elyaf esnekliğine, ortam sıcaklığına, su kalitesine ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değişecektir (TAPPI, 1999; ISO 5267-2:2001).

Çizelge 2. Fiberlerin fiziksel özellikleri

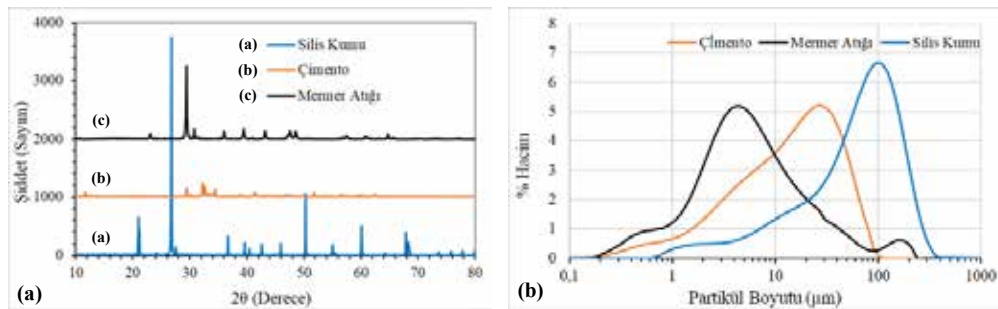
Özellik	Virgin Selüloz (VS)
Ort. Çap (μm):	29,7
Serbestlik derecesi:	32
Kuruluk oranı %	80 \pm 2
Nem %	3,98

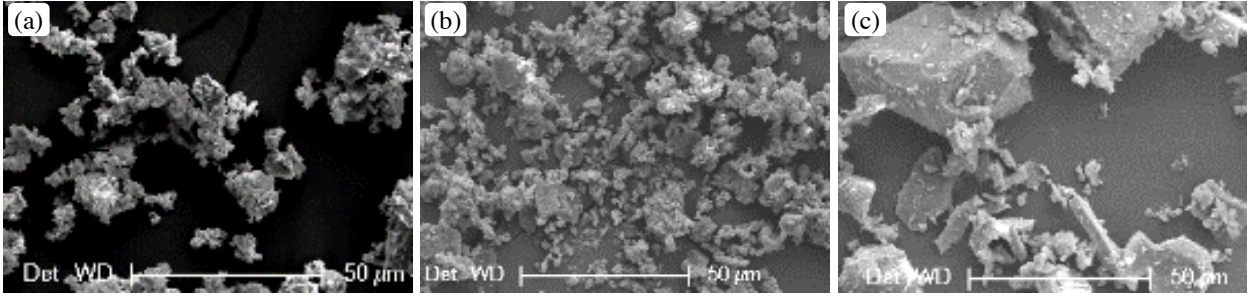
FS üretiminde kullanılan silis kumu, çimento ve mermer atıklarının XRF kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3’de, XRD sonuçları Şekil 2a’da ve tane boyut dağılımı Şekil 2b’de verilmiştir. En bariz olarak gözükten altıgen yapıya sahip kuvars pikidir (Rashid et al., 2014). Şekil 2b’de çimentonun ortalama tane boyutu (d_{50}) 16.08 μm , mermer atığının ki (d_{50}) 5.52 μm ve 2 saat öğütme işlemine tabi tutulan silis kumunun ortalama tane boyutu (d_{50}) 73.53 μm olarak ölçülmüştür. BET

yöntemi ile ölçülen çimentonun yüzey alanı $1.23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mermer atığının $2.17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ve silis kumununki ise $0.83 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ’dir. Şekil 3’de FS üretimi için kullanılan hammaddelerin mikroyapısı gösterilmiştir. Çimento ve mermer atığı hammadde granülleri homojen taneçik boyutuna sahip olmakla birlikte silis kumu farklı boyutlarda değişkenlik göstermektedir. Ancak, yüksek yoğunlukta bir yapı elde etmek açısından olumsuz bir durum değildir.

Çizelge 3. Hammaddelerin XRF kimyasal analizleri (%)

No.	Bileşen	Çimento	Mermer Atığı	Silis Kumu
1	Na ₂ O	0.38	-	-
2	MgO	1.88	1.69	-
3	Al ₂ O ₃	4.74	-	0.93
4	SiO ₂	19.35	0.28	97.25
5	P ₂ O ₅	0.08	-	-
6	SO ₃	2.72	-	-
7	K ₂ O	0.53	-	0.31
8	CaO	63.50	54.27	0.25
9	TiO ₂	0.36	-	0.26
10	Cr ₂ O ₃	0.11	-	-
11	MnO	0.08	-	-
12	Fe ₂ O ₃	3.29	0.22	0.68
13	LOI	3.01	43.55	0.34

**Şekil 2.** Çimento, silis kumu ve mermer atığının XRD analizi (a), ve Çimen to, mermer atığı ve silis kumunun tane boyut dağılımı (b)

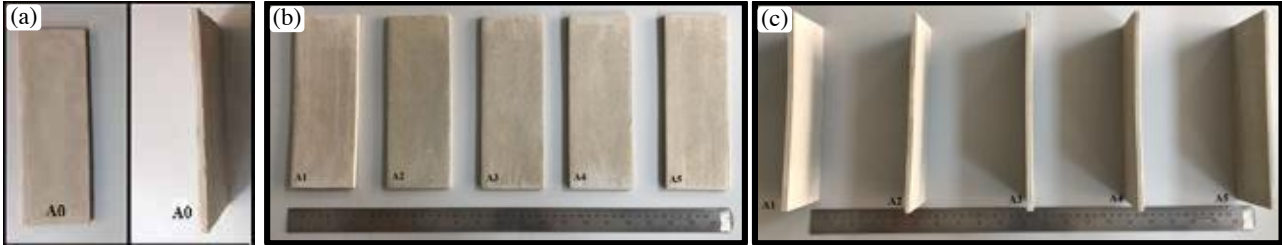


Şekil 3. Hammaddelerin SEM görüntüleri: (a) Çimento, (b) Mermer Atığı, (c) Silis Kumu (Ölçek 50 µm: 500x büyütme)

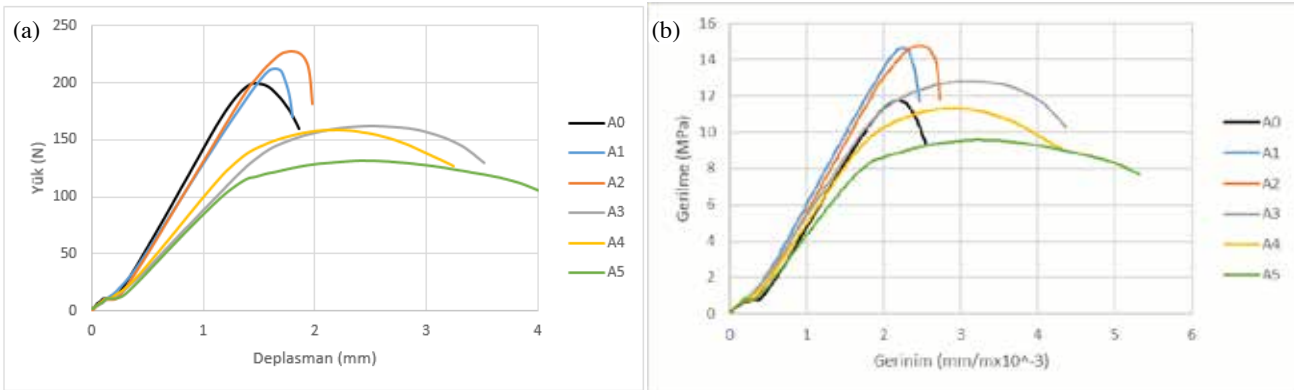
Üretilen Fiber-Sement Kompozit Malzemelerin Özellikleri

Mermer atığı katılmış ve katılmamış olarak üretilen Fiber-Sement kompozit malzeme örneklerinin fotoğraf makinası ile çekilmiş resimleri sırasıyla Şekil 4'de görülmektedir. Ürünler aynı koşullarda üretilmiş olmasına rağmen A2 ve A3 numunelerinin boyutlarının daha küçük olduğu fiber matris arasındaki ara yüzeyde daha mükemmel bir bağlanmanın olduğu ve dolayısıyla buna bağlı olarak diğer fiziksel özelliklerinde de önemli bir farklılığın olduğu gözlemlenmiştir. Bütün ürünlere ait Yük-Deplasman diyagramı ve Gerilme – Gerinme grafiği Şekil 5’de sırasıyla gösterilmiştir. Sonuçlara göre A2 ve A3 numunelerinin mekanik testlerinde aynı

karakteristik davranışı sergileyen diğer ürünlere göre yüksek mukavemet değerlerine sahip olması dikkat çekmektedir. Numunelerde “Birim Deformasyon Sünekliği” araştırılmıştır. Şekil 5 ve 6 incelendiğinde A0, A1 ve A2 numunelerinin düşük süneklik ve A3, A4 ve A5 numunelerinin yüksek süneklik davranışı sergilediği görülmektedir. Ancak, A2 ve A3 kendi aralarında davranış açısından farklılık sergilemektedir. A3 daha sünek bir karakteristik sergilerken A2’nin mukavemet değeri daha yüksek olmakla birlikte daha az sünek davranış sergilemektedir. Dolayısıyla, yapıya katılan atık mermer tozu oranını değiştirerek farklı kullanım alanları için farklı mukavemet özelliklerine sahip farklı FS kompozit malzemelerin üretimi mümkün olabilmektedir.



Şekil 4. Mermer atığı kullanılmamış ürün (a), mermer atık oranı %10-50 arasında olan nihai ürünlerin yatay şekilleri (b) ve dikey şekilleri (c)



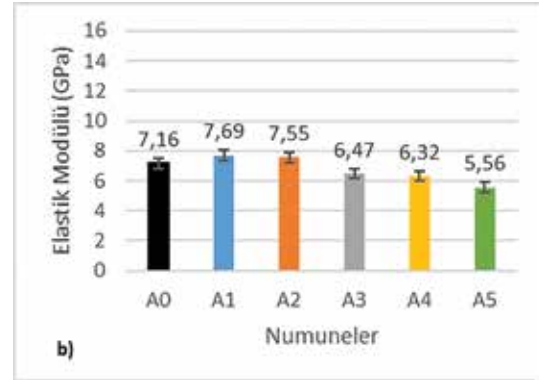
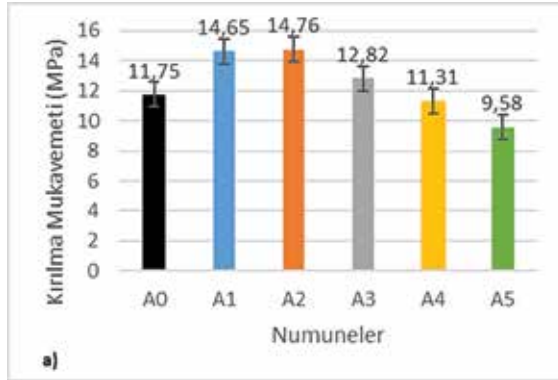
Şekil 5. Üretilen numunelerin Yük-Deplasman eğrisi (a), Gerilme-Gerinme Grafiği (b)

Üretilen numunelerin mekanik mukavemet sonuçları, Kırılma Mukavemeti değerleri MPa; Elastikiyet Modülü değerleri ise GPa birimlerinde ölçülerek Çizelge 4’de gösterilmiştir. Şekil 6, Kırılma Mukavemeti (a) ve Elastik Modülü (b) değerlerinin grafiksel gösterimidir. Tüm FS numuneleri aynı

koşullar altında pişirilmesine rağmen, farklı mekanik özellik göstermelerinin nedenleri doğrudan mermer atığı miktarı ve özellikleri ile bağlantılı olmasıdır. Numunelerin kütle yoğunluğu ve su emme sonuçları da Çizelge 5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. Üretilmiş olan Fiber-Sement’lerin mekanik mukavemet sonuçları

	A0	A1	A2	A3	A4	A5
Kırılma Mukavemeti (MPa)	11.75	14.65	14.76	12.82	11.31	9.58
Elastik Modülü (GPa)	7.16	7.69	7.55	6.47	6.32	5.56



Şekil 6. Üretilen numunelerin (a) Kırılma Mukavemeti ve (b) Elastik Modülü değerlerinin grafiksel gösterimi

Çizelge 5. Kütle yoğunluğu ve su emme değerleri

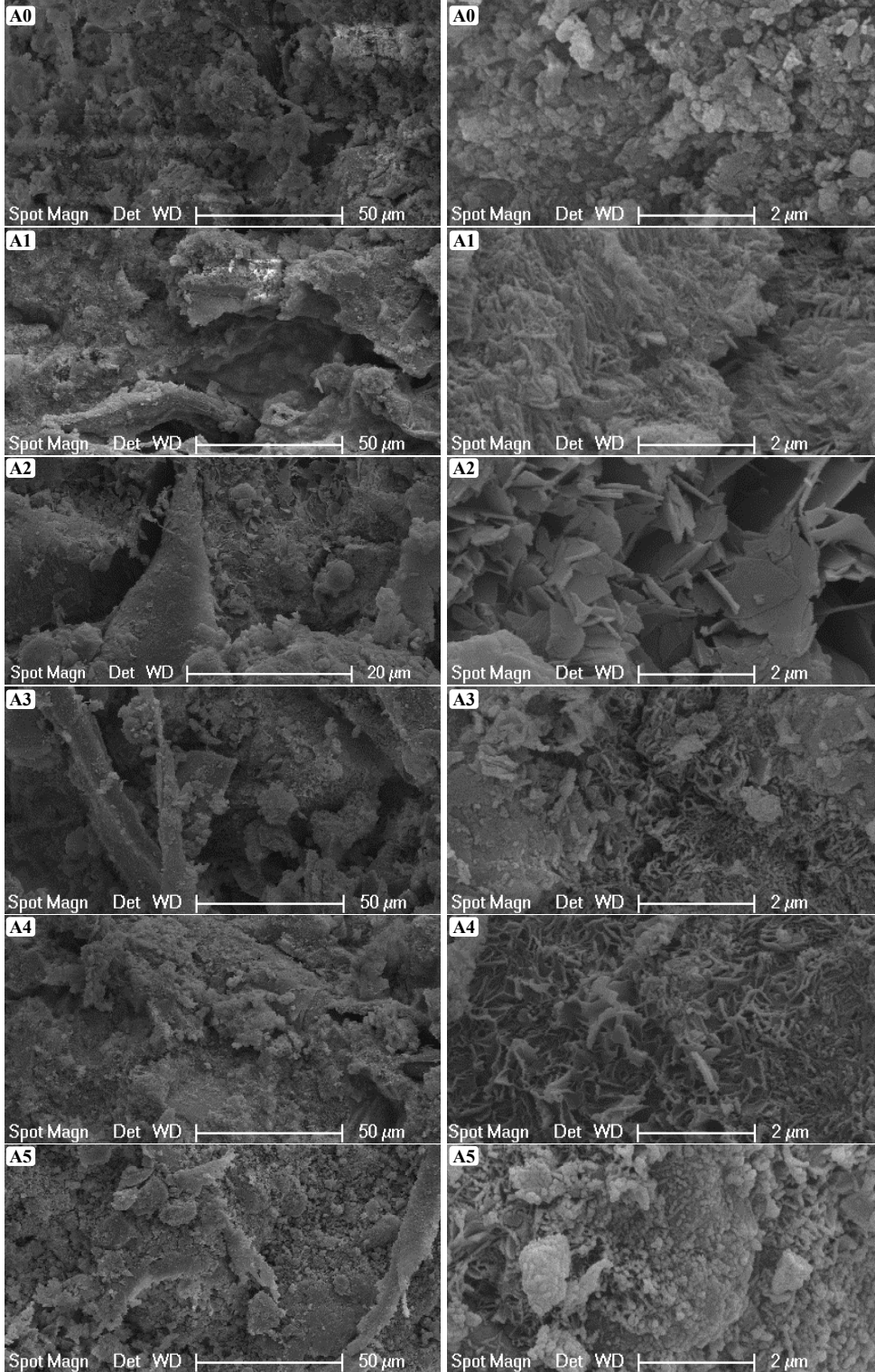
	A0	A1	A2	A3	A4	A5
Kütle yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.39	1.43	1.44	1.47	1.53	1.51
Su emme (%)	26.6	20.9	20.9	22.7	19.8	21.8

Yapılan testlere göre en yüksek yoğunluğa sahip ürünler A4 ve A5 ve su emme oranı en düşük ürünler A4, A1 ve A2’dir. A4 ve A5’in yoğunluklarının yüksek olmasının en önemli sebebinin yüksek mermer atığı katkısı olduğu düşünülmektedir. Ancak, fiber matris ara yüzey ilişkisi göz ardı edilmemelidir. Dikkat çekici durum; A5 numunesinin yoğunluğunun yüksek olmasına rağmen su emme oranının da (%21.8) üçüncü sırada yüksek olmasıdır. Ürünün su emme oranının yüksek olması mikroyapıdaki su difüzyonuna izin veren gözeneklerin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. En dikkat çeken önemli sonuç A2 ve A3 numunelerine aittir. A3, ortalama bir yoğunluğa sahip olmasına rağmen su emme oranı en fazla olan ikinci üründür. A3’ün

dikkat çekici olması sünek deformasyon davranışı sergileyen ürünler içerisinde en yüksek mukavemete sahip olmasıdır. Dolayısıyla, elastik deformasyon davranışı yüksek olması istenen bir kompozit malzeme için A3 numaralı ürün beklentilere cevap verebilecek özelliklere sahiptir. Ancak, yapısı nedeniyle daha az su emme özelliği olan, daha yüksek mukavemet ve daha az sünek davranış sergileyen A2 numaralı ürün kompozit malzeme karakteristiği açısından daha üstün özelliklere sahiptir. Şekil 7’deki bu ürünlere ait SEM mikro yapıları incelendiğinde A2 numaralı ürünün yaprak şeklinde ve rastgele yönlendirilmiş çok küçük boyutlardaki taneciklerden oluştuğu görülmektedir. A2’nin A3’e göre daha az sünek davranış sergilemesi

ve sünek davranış sergilemeyen diğer ürünlere göre (A0 ve A1) daha yüksek kırılma mukavemeti değerine sahip olması ancak sahip olduğu bu mikroyapı ile açıklanabilir. Şekil 7’de (A2) görüldüğü gibi farklı doğrultularda yönlenmiş yaprak şeklindeki taneciklerin

fiberlerin sünek davranışını azalttığı düşünülmektedir. A2’nin su emme özelliğinin en düşük olmasına rağmen yoğunluğunun A4 ve A5’e göre daha düşük olması ancak yapısındaki kapalı gözeneklerle izah edilebilir.



Şekil 7: Üretilmiş Fiber-Sement nihai ürünlerin SEM mikroyapı görüntüleri (Ölçeklerde 2 µm: 10000x, 20 µm: 1500x ve 50 µm: 500x büyütmedir.).

SONUÇ

Üretilen ürünlerin planlanan kalınlık hedefi 8 mm olmakla birlikte elde edilen sonuçlar 7.75 mm’dir. TS EN 12467 standardının 5.3.4.2. maddesine göre ± 1 mm’lik farklar kabul edilebilir değerlerdir.

Çalışmalar sonucunda FS üretiminde mermer atığı katkısının %20-30 arası olması durumunda elde edilen ürünlerin mekanik özelliklerine etkisinin maksimum seviyede olduğu anlaşılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde TS EN 12467 standartlarına uygun nitelikte, atık mermer tozu kullanılması durumunda hem istenilen mukavemet değerlerine sahip hem de

daha ekonomik ve daha çevreci A kategorisinde 2. Sınıf ve 1. seviye kalitesinde bir FS kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarda yapılan test ve analizlerle ilgili verdikleri değerli destekleri için Gebze Teknik Üniversitesi personeli Sayın Ahmet Nazım ve Adem Şen’e, deneyler esnasındaki yardım ve katkılarından dolayı Vefa Holding’den Uğur Arslan’a ve kıymetli destek ve teşvikleri için Vefa Holding ve Ekobord A.Ş.’ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Alyamac KE, Ghafari E, Ince R, 2017. Development of eco-efficient self-compacting concrete with waste marble powder using the response surface method. *Journal of Cleaner Production*, 144, 192-202.
- Çetin T, 2003. Türkiye mermer potansiyeli, üretimi ve ihracatı. *Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 23 (3), 243-256.
- Ceylan H, Mança S, 2013. Mermer parça atıklarının beton agregası olarak değerlendirilmesi. *SDU Teknik Bilimler Dergisi*, 3 (2), 21-25.
- Ceylan H, Saraç S, Özkahraman T, 2001. Mermer toz atıklarının derz dolgu malzemesi (fuga) üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması. *Türkiye III. Mermer Sempozyumu (Mersem 2001) Bildiriler Kitabı*, 3-5.
- Demir İ, Başpınar M, 2003. Mermer tozu atıklarının (havuz çözültisi) hafif yapı blokları üretiminde kullanılması. *Türkiye IV. Mermer Sempozyum (Mersem 2003) Bildiriler Kitabı*, 18-19.
- Filiz M, Özel C, Soykan O, Ekiz Y, 2010. Atık mermer tozunun parke taşlarında kullanılması. *Electronic Journal of Construction Technologies/Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6 (2), 57-72.
- International Organization for Standardization (ISO), 2001. Determination of drainability part 2: “Canadian standard” freeness method. *ISO 5267-2:2001. Standard handbook; paper, board and pulps*. International Organization for Standardization, Geneva.
- Jarabo R, Fuente E, Monte MC, Savastano Jr H, Mutjé P, Negro C, 2012. Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties. *Industrial Crops and Products*, 39, 89-96.
- Kacir S, 2017. Bilecik mermer sektörü raporu, Bursa Eskişehir Bilecik Kalkınma Ajansı (BEBKA), Bursa.
- Kara C, Yazicioglu S, 2016. Mermer tozu atığı ve silis dumanının betonun karbonatlaşma özelliğine etkisi. *Journal of Science*, 5 (2), 191-202.
- Khorami M, Ganjian E, 2011. Comparing flexural behaviour of fibre-cement composites reinforced bagasse: Wheat and eucalyptus. *Construction and Building Materials*, 25, 3661-3667.
- Kore SD, Vyas A, 2016. Impact of marble waste as coarse aggregate on properties of lean cement concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 4, 85-92.
- Rashid RA, Shamsudin R, Hamid MAA, Jalar A, 2014. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2, 77-81.
- Singh M, Srivastava A, Bhunia D, 2017. An investigation on effect of partial replacement of cement by waste marble slurry. *Construction and Building Materials*, 134, 471-488.
- Singh R, Bhutani M, Syal T, 2015. Strength evaluation of concrete using marble powder and waste crushed tile aggregates. *International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends*, 20, 18-28.
- Sutcu M, Alptekin H, Erdogmus E, Er Y, Gencel O, 2015. Characteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials. *Construction and Building Materials*, 82, 1-8.
- Talah A, Kharchi F, Chaid R, 2015. Influence of marble powder on high performance concrete behavior. *Procedia Engineering*, 114, 685-690.
- TAPPI, 1999. T. 227 om-94-Freeness of pulp (Canadian standard method). *TAPPI Testing Methods*, TAPPI Press.
- TS EN 12467, ICS 91.100.40, 2007. Düz levhalar – elyaf takviyeli çimento kullanılarak imal edilmiş – mamul özellikleri ve deney metotları.
- Ünal O, Kibici Y, 2001. Mermer tozu atıklarının beton üretiminde kullanılmasının araştırılması. *Türkiye III. Mermer Sempozyumu, Afyon, Türkiye, Bildiriler Kitabı*, 317-325.
- Yıldız Ö, Eskikaya Ş, 1995. Afyon mermerleri toz atıklarının değerlendirilmesi. *Türkiye I. Mermer Sempozyumu Kitabı*, 45-52.

Keyfi Aralıkta Sürekli Fonksiyonlar İçin S-İterasyon Metodunun Yakınsaklığı*

İbrahim KARAHAN¹

ÖZET Bu makalede keyfi bir aralıkta tanımlanan sürekli fonksiyonların sabit noktalarını bulmak için S-iterasyonu ele alınmıştır. Bu iterasyonun yakınsaması için gerek ve yeter şartlar verilmiştir. Ayrıca sürekli ve azalmayan dönüşümler için S-iterasyonunun diğer bazı itersayonlardan daha hızlı yakınsadığı ispatlanmıştır. S iterasyonu için verilen Lemma 3 ün ispat yönteminin Mann gibi diğer iterasyonlar için verilen ispat yöntemlerinden farklı olduğuna dikkat edilmelidir.

Anahtar Kelimeler: Hesaplama maliyeti, sabit nokta, sürekli fonksiyon, yakınsaklık teoremleri, yakınsama oranı



Convergence of S-Iteration Method for Continuous Functions on An Arbitrary Interval

ABSTRACT: In this paper, we consider S-iteration to find fixed points of continuous mappings on an arbitrary interval. We give some necessary and sufficient conditions for the convergence of this iteration. Also, we proved that the rate of convergence of S-iteration is better than some other iterations for continuous and nondecreasing mappings. It is also noted that the method of proof of Lemma 3 using S-iteration is slightly different from that using the iteration schemes like Mann.

Keywords: Computational cost, continuous function, convergence theorems, fixed point, rate of convergence

¹ İbrahim KARAHAN (0000-0001-6191-7515), Erzurum Technical University, Faculty of Science, Mathematics, Erzurum, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: İbrahim KARAHAN, ibrahimkarahan@erzurum.edu.tr

* Bu çalışma 12-14 Eylül 2013 tarihinde İstanbul-Türkiye’de düzenlenen Algerian-Turkish International Days on Mathematics kongresinde sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Bu makale boyunca E nin reel eksen üzerinde kapalı bir aralık ve $g: E \rightarrow E$ nin sürekli bir fonksiyon olduğunu kabul edeceğiz. g fonksiyonunun sabit noktaları kümesini $Fix(g)$ ile göstereyim. Yani $Fix(g) = \{x \in E: g(x) = x\}$ dir. E nin sınırlı olması durumunda g nin en az bir sabit noktaya sahip olduğu bilinmektedir.

İterasyon metotları lineer olmayan dönüşümlerin sabit noktalarına yaklaşım için çok kullanılan popüler metotlardır. Bu tarz iterasyon metotlarından biri 1953 yılında Mann (Mann, 1953) tarafından tanımlanmıştır. Daha sonra bu metot bir çok yazar tarafından bir çok çalışmada kullanılmıştır. Normal Mann iterasyonu, $x_1 \in \mathbb{R}$ keyfi bir başlangıç noktası, g bir reel fonksiyon ve $\{\alpha_n\}$ de $[0,1]$ aralığında reel bir dizi olmak üzere her $n \geq 1$ için

$$x_{n+1} = (1 - \alpha_n)x_n + \alpha_n g(x_n) \quad (1.1)$$

şeklinde tanımlanan bir $\{x_n\}$ dizisi üretir. Diğer bir metot 1974 yılında Ishikawa (Ishakawa, 1974) tarafından $\{\alpha_n\}$ ve $\{\beta_n\}$, $[0,1]$ aralığında reel diziler olmak üzere her $n \geq 1$ için aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

$$\begin{cases} x_{n+1} = (1 - \alpha_n)x_n + \alpha_n g(y_n) \\ y_n = (1 - \beta_n)x_n + \beta_n g(x_n) \end{cases} \quad (1.2)$$

Bu şekilde tanımlanan Ishakawa iterasyonunun Mann iterasyonunun genelleştirilmiş hali olduğu açıktır. 1974 yılında Rhoades (Rhoades,1974; Rhoades, 1976) kapalı birim aralıkta tanımlı sürekli ve azalmayan dönüşüm sınıfları için Mann iterasyonunun kuvvetli yakınsaklığını ispatlamış ve bu tip dönüşümler için Ishakawa iterasyonunun Mann iterasyonundan daha hızlı olduğunu göstermiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Yukarıda bahsedilen metotların ardından 1991 yılında Borwein and Borwein (Borwein and Borwein, 1991) ve 2006 yılında Qing and Qihou (Qing and Qihou, 2006) keyfi aralıkta tanımlı sürekli dönüşümler için sırasıyla Mann ve Ishakawa iterasyonları için bazı yakınsama teoremleri vermişlerdir.

2000 yılında Noor (Noor, 2000) Ishakawa ve dolayısıyla da Mann iterasyonunu genelleştirerek aşağıdaki iterasyonu tanımlamıştır:

$$\begin{cases} x_{n+1} = (1 - \alpha_n)x_n + \alpha_n g(y_n) \\ y_n = (1 - \beta_n)x_n + \beta_n g(z_n) \\ z_n = (1 - \gamma_n)x_n + \gamma_n g(x_n). \end{cases} \quad (1.3)$$

Buradaki kontrol dizilerinin özel seçimleriyle Ishakawa ve Mann iterasyonlarının elde edilebileceği aşikardır. Gerçekten, eğer her $n \geq 1$ için $\gamma_n = 0$ alınırsa Noor iterasyonu Ishakawa iterasyonuna ve $\gamma_n = 0$ ile birlikte $\beta_n = 0$ alınırsa Mann iterasyonuna indirgenir. Son yıllarda, Phuengrattana and Suantai (Phuengrattana and Suantai, 2011), (1.3) ile üretilen $\{x_n\}$ dizisinin keyfi aralıkta tanımlı sürekli g fonksiyonunun sabit noktasına kuvvetli yakınsadığını ispatlamıştır. Ardından aşağıdaki SP-iterasyonunu vermişlerdir:

$$\begin{cases} x_{n+1} = (1 - \alpha_n)y_n + \alpha_n g(y_n) \\ y_n = (1 - \beta_n)z_n + \beta_n g(z_n) \\ z_n = (1 - \gamma_n)x_n + \gamma_n g(x_n). \end{cases} \quad (1.4)$$

g , keyfi $E \subset \mathbb{R}$ altkümesinde tanımlı sürekli bir fonksiyon olmak üzere bazı kabuller altında (1.4) ile üretilen $\{x_n\}$ dizisinin g nin bir sabit noktasına kuvvetli yakınsadığını göstermişlerdir. Ayrıca Ishikawa, Mann, Noor ve SP-iterasyonlarının yakınsama hızlarını karşılaştırarak SP-iterasyonunun diğerlerinden daha iyi (hızlı) olduğunu ispatlamışlardır.

E reel eksen üzerinde keyfi bir aralık (sınırsız olabilir) olmak üzere g , E üzerinde tanımlı sürekli bir fonksiyon olsun. 2007 de Agarwal et al. (Agarwal et al., 2007) S-iterasyonu olarak adlandırılan aşağıdaki metodu tanımlamışlardır:

$$\begin{cases} x_{n+1} = (1 - \alpha_n)g(x_n) + \alpha_n g(y_n) \\ y_n = (1 - \beta_n)x_n + \beta_n g(x_n). \end{cases} \quad (1.5)$$

Burada $\{\alpha_n\}$ ve $\{\beta_n\}$, $[0,1]$ aralığında tanımlı reel dizilerdir. Her $n \in \mathbb{N}$ için eğer $\alpha_n = 1$ olarak alınırsa S-iterasyonu aşağıdaki Picard-Mann hibrit (PMH) iterasyonuna (bak (Sahu, 2011; Khan, 2013)) indirgenir:

$$\begin{cases} x_{n+1} = g(y_n) \\ y_n = (1 - \beta_n)x_n + \beta_n g(x_n). \end{cases} \quad (1.6)$$

Karahan ve Özdemir (2013) tarafından yapılan araştırmada PMH-iterasyonu tarafından üretilen $\{x_n\}$ dizisinin keyfi aralıkta tanımlı sürekli g fonksiyonunun sabit noktasına yakınsadığını ispatlamışlar ve aynı hesaplama maliyeti altında (1.6) iterasyonunun diğerleriyle yakınsama hızlarını karşılaştırmışlardır.

Bu makalenin amacı, S-iterasyonu tarafından üretilen $\{x_n\}$ dizisinin reel eksen üzerinde ki keyfi E aralığı üzerinde tanımlı bir g fonksiyonunun sabit noktasına kuvvetli yakınsadığını ispatlamak ve aynı hesaplama maliyeti altında (1.5) iterasyonunun diğer iterasyonlarla yakınsama hızlarını karşılaştırmaktır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde S-iterasyonunun keyfi bir aralık (sınırsız olabilir) üzerinde tanımlı sürekli bir g fonksiyonunun sabit noktasına yakınsaması için gerek ve yeter şartları ifade edilerek bu iterasyonun diğer bazı iterasyonlardan daha hızlı yakınsadığı ispatlanacaktır.

Lemma 1: E reel eksen üzerinde tanımlı keyfi bir aralık (sınırsız olabilir) olmak üzere g , bu aralık üzerinde tanımlı sürekli bir fonksiyon olsun. $x_1 \in E$ keyfi başlangıç noktası, $\{\alpha_n\}$ ve $\{\beta_n\}$, $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = 0$, $\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n = \infty$ ve $\lim_{n \rightarrow \infty} \beta_n = 0$ şartlarını sağlayan $[0,1)$ aralığında reel diziler olmak üzere $\{x_n\}$, (1.5) tarafından üretilen dizi olsun. Eğer $\{x_n\}$ dizisi bir a noktasına kuvvetli yakınsarsa $a \in \text{Fix}(g)$ dir.

İspat: Tersine olarak $g(a) \neq a$ olduğunu kabul edelim. $g(x)$ sürekli ve $x_n \rightarrow a$ olduğundan $g(x_n)$ sınırlıdır. $y_n = (1 - \beta_n)x_n + \beta_n g(x_n)$ ve $\beta_n \rightarrow 0$ olduğu kullanılırsa $y_n \rightarrow a$ olduğu elde edilir. $p_k = g(y_k) - x_k$ ve $q_k = g(x_k) - x_k$ olsun. Bu durumda

$$\lim_{k \rightarrow \infty} p_k = \lim_{k \rightarrow \infty} (g(y_k) - x_k) = g(a) - a = p \neq 0,$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} q_k = \lim_{k \rightarrow \infty} (g(x_k) - x_k) = g(a) - a = q \neq 0.$$

dir. $x_{n+1} = (1 - \alpha_n)g(x_n) + \alpha_n g(y_n)$ olduğu kullanılırsa

$$x_{n+1} - x_n = (1 - \alpha_n)g(x_n) + \alpha_n g(y_n) - x_n$$

$$= (1 - \alpha_n)(g(x_n) - x_n) + \alpha_n(g(y_n) - x_n)$$

eşitliği elde edilir ki bu da

$$\begin{aligned} x_n &= x_1 + \sum_{k=1}^{n-1} (1 - \alpha_k)(g(x_k) - x_k) + \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_k(g(y_k) - x_k) \\ &= x_1 + \sum_{k=1}^{n-1} (1 - \alpha_k)q_k + \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_k p_k \end{aligned}$$

olmasını gerektirir. $p_k \rightarrow p \neq 0$, $q_k \rightarrow q \neq 0$ ve $\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n = \infty$ olması $\{x_n\}$ nin ıraksak olmasını gerektirir. Bu ise $x_n \rightarrow a$ olması ile çelişir. Dolayısıyla kabul yanlış, yani $g(a) = a$ dır.

Lemma 2: E reel eksen üzerinde tanımlı keyfi bir aralık (sınırsız olabilir) olmak üzere g , bu aralık üzerinde tanımlı sürekli ve azalmayan bir fonksiyon olsun. $x_1 \in E$ keyfi başlangıç noktası, $\{\alpha_n\}$ ve $\{\beta_n\}$, $[0,1)$ aralığında reel diziler olmak üzere $\{x_n\}$, (1.5) tarafından üretilen dizi olsun. Bu durumda aşağıdakiler doğrudur.

(i) $g(x_1) < x_1$ ise her $n \geq 1$ için $g(x_n) \leq x_n$ ve $\{x_n\}$ artmayandır.

(ii) $g(x_1) > x_1$ ise her $n \geq 1$ için $g(x_n) \geq x_n$ ve $\{x_n\}$ azalmayandır.

İspat: (i) $g(x_1) < x_1$ olsun. Bu durumda $\{x_n\}$ nin tanımından $g(x_1) < y_1 \leq x_1$ olduğu elde edilir. g azalmayan olduğundan $g(y_1) \leq g(x_1) < y_1 \leq x_1$ olur. Bu ise $g(y_1) \leq x_2 \leq g(x_1) < y_1 \leq x_1$ olmasını gerektirir. Tekrar g nin azalmayan olduğu kullanılırsa $g(x_2) \leq g(y_1) \leq x_2$ bulunur. Böylece $g(x_2) \leq x_2$ dir. $g(x_k) \leq x_k$ olduğunu kabul edelim. Buradan $g(x_k) < y_k \leq x_k$ olduğu çıkar. g azalmayan olduğundan $g(y_k) \leq g(x_k) < y_k \leq x_k$ elde edilir. $\{x_n\}$ nin tanımından $g(y_k) \leq x_{k+1} \leq g(x_k) < y_k \leq x_k$ bulunur. Bu ise $g(x_{k+1}) \leq g(y_k) \leq x_{k+1}$ olmasını gerektirir. Buradan $g(x_{k+1}) \leq x_{k+1}$ bulunmuş olur. Tümevarımdan her $n \geq 1$ için $g(x_n) \leq x_n$ olduğu elde edilir. Buradan her $n \geq 1$ için $x_{n+1} \leq x_n$ dir. Yani $\{x_n\}$ dizisi artmayandır.

(ii) İlk şıkkın ispatına benzer şekilde gösterilebileceğinden ispatı geçiyoruz.

Aşağıda S-iterasyonu için verilen Lemma 3 ün ispat tekniği diğer yöntemler için verilen ispat yöntemlerinden oldukça farklıdır.

Lemma 3: E reel eksen üzerinde tanımlı keyfi bir aralık (sınırsız olabilir) olmak üzere g , bu aralık üzerinde tanımlı sürekli ve azalmayan bir fonksiyon olsun. $x_1 \in E$ keyfi başlangıç noktası, $\{\alpha_n\}$ ve $\{\beta_n\}$, $[0,1)$ aralığında Lemma 1 deki şartları sağlayan reel diziler olmak üzere $\{x_n\}$, (1.5) tarafından üretilen dizi olsun. Eğer $\{x_n\}$ sınırlı ise yakınsaktır.

İspat: $\{x_n\}$ nin yakınsak olmadığını kabul edelim. $\liminf_{n \rightarrow \infty} x_n = a$ ve $\limsup_{n \rightarrow \infty} x_n = b$ olsun. Öncelikle $a < m < b$ olması durumunda $m \in \text{Fix}(g)$ olduğunu göstermeliyiz. Tersine olarak $m \notin \text{Fix}(g)$ olduğunu kabul edelim. Genelliği bozmadan $g(m) - m > 0$ olarak alabiliriz. $g(x)$ sürekli olduğundan

$$|x - m| \leq \delta \text{ iken } g(x) - x > 0 \quad (2.1)$$

olacak şekilde $\delta \in (0, b - a)$ vardır. $\{x_n\}$ sınırlı bir dizi olduğundan kapalı sınırlı bir aralığa aittir. $g(x)$ nin sürekliliğinden $g(x_n)$ sınırlıdır. $y_n = (1 - \beta_n)x_n + \beta_n g(x_n)$ eşitliğinden $\{y_n\}$ ve dolayısıyla da $g(y_n)$ sınırlıdır. $y_n - x_n = \beta_n(g(x_n) - x_n)$ ve $\lim_{n \rightarrow \infty} \beta_n = 0$ eşitlikleri kullanılırsa $n \rightarrow \infty$ için $y_n - x_n \rightarrow 0$ olduğu elde edilir. Diğer taraftan, $g(x_1)$ ve x_1 reel sayıları için (a) $g(x_1) > x_1$ (b) $g(x_1) < x_1$ ve (c) $g(x_1) = x_1$ şeklinde üç durum olduğu aşikardır.

(a) Lemma 2 den $g(x_1) > x_1$ iken her $n \geq 1$ için $g(x_n) \geq x_n$ ve buradan

$$\begin{aligned} x_n - x_{n+1} &= x_n - (1 - \alpha_n)g(x_n) - \alpha_n g(y_n) \\ &= x_n - g(x_n) + \alpha_n(g(x_n) - g(y_n)) \\ &\leq \alpha_n(g(x_n) - g(y_n)). \end{aligned}$$

olduğu elde edilir. $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = 0$ olduğu kullanılırsa

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (x_n - x_{n+1}) = 0$$

bulunur. Benzer şekilde (b) durumu için

$$x_{n+1} - x_n = (1 - \alpha_n)g(x_n) + \alpha_n g(y_n) - x_n \leq \alpha_n (g(y_n) - g(x_n))$$

elde edilir. Tekrar $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = 0$ olduğu kullanılırsa istenilen sonuç çıkar.

(c) durumu için $m \notin \text{Fix}(g)$ olduğu kabul edildiğinden $a < m < b$ eşitsizliğini sağlayan m reel sayıları için ya $x_1 < a$ veya $x_1 > b$ dir. Genelliği bozmadan $x_1 < a$ kabul edilebilir. $g(x_1) = x_1$ olduğundan (1.5) iterasyonu $x_2 = x_1$ olmasını ve tümevarımdan her $n \geq 1$ için $x_{n+1} = x_n$ olmasını gerektirir ki tüm bunlardan

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (x_{n+1} - x_n) = 0$$

elde edilir. Dolayısıyla her üç durum için,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (x_{n+1} - x_n) = 0$$

dır. Böylece her $n > N$ için

$$|x_{n+1} - x_n| < \frac{\delta}{2}, |y_n - x_n| < \frac{\delta}{2} \quad (2.2)$$

olacak şekilde pozitif N tamsayısı vardır. $\limsup_{n \rightarrow \infty} x_n = b > m$ olduğundan $x_{n_{k_1}} > m$ olacak şekilde $k_1 > N$ sayısı vardır. $n_{k_1} = k$ olsun. Bu durumda $x_k > m$ dir. x_k için sadece aşağıdaki iki durum söz konusudur:

(i) $x_k > m + \frac{\delta}{2}$ ise (2.2) den $x_{k+1} > x_k - \frac{\delta}{2} \geq m$ ve dolayısıyla $x_{k+1} > m$ dir.

(ii) $m < x_k < m + \frac{\delta}{2}$ ise (2.2) den $m - \frac{\delta}{2} < y_k < m + \delta$ ve dolayısıyla

$$|x_k - m| < \frac{\delta}{2} < \delta, |y_k - m| < \delta$$

elde edilir. (2.1) den

$$g(x_k) - x_k > 0, g(y_k) - y_k > 0 \quad (2.3)$$

bulunur. (2.3) eşitsizlikleri kullanılırsa

$$y_k - x_k = \beta_k [g(x_k) - x_k] \geq 0,$$

ifadesi çıkar. Buradan

$$\begin{aligned} x_{k+1} - x_k &= g(x_k) - x_k + \alpha_k [g(y_k) - g(x_k)] \\ &= g(x_k) - x_k + \alpha_k [g(y_k) - y_k + y_k - x_k + x_k - g(x_k)] \end{aligned}$$

$$= (1 - \alpha_k)(g(x_k) - x_k) + \alpha_k[g(y_k) - y_k + y_k - x_k]$$

$$> 0$$

sonucu elde edilir. Dolayısıyla $x_{k+1} > x_k > m$ bulunmuş olur.

Sonuç olarak (i) ve (ii) şıklarından $x_{k+1} > m$ elde edilir. Benzer şekilde $x_{k+2} > m$, $x_{k+3} > m, \dots$ olur. Böylece her $n > k = n_{k_1}$ için $x_n > m$ dir. Buradan $\lim_{k \rightarrow \infty} x_{n_k} = a \geq m$ elde edilir ki bu durum $a < m$ olması ile çelişir. Böylece kabul yanlış yani $m \in \text{Fix}(g)$ dir. Şimdi aşağıdaki iki durumu ele alalım.

(I) $a < x_M < b$ olacak şekilde x_M vardır. Yukarıda ki ispattan $g(x_M) = x_M$ olduğu elde edilir. Buradan

$$y_M = (1 - \beta_M)x_M + \beta_M g(x_M) = x_M,$$

$$x_{M+1} = (1 - \alpha_M)g(x_M) + \alpha_M g(y_M) = g(x_M) = x_M$$

dır. Benzer şekilde $x_M = x_{M+1} = x_{M+2} = \dots$ ve dolayısıyla da $x_n \rightarrow x_M$ olur. Sonuçta $x_M = a$ ve $x_n \rightarrow a$ bulunur ki bu bir çelişkidir.

(II) Her n için $x_n \leq a$ veya $x_n \geq b$ dir. $b - a > 0$ ve $\lim_{n \rightarrow \infty} |x_{n+1} - x_n| = 0$ olduğundan her $n > N_0$ için

$$|x_{n+1} - x_n| < \frac{b-a}{2}$$

olacak şekilde N_0 sayısı vardır. Bu durum her $n > N_0$ için $x_n \leq a$ veya $x_n \geq b$ olmasını gerektirir. Eğer her $n > N_0$ için $x_n \leq a$ ise bu durumda $b = \limsup_{n \rightarrow \infty} x_n \leq a$ olur. Bu ise $a < b$ olması ile çelişir. Eğer her $n > N_0$ için $x_n \geq b$ ise $a = \liminf_{n \rightarrow \infty} x_n \geq b$ elde edilir ki bu da yine $a < b$ olması ile çelişir. Dolayısıyla başlangıçtaki kabul yanlıştır. Böylece $n \rightarrow \infty$ için $x_n \rightarrow a$ dır.

Teorem 1: E reel eksen üzerinde tanımlı keyfi bir aralık (sınırsız olabilir) olmak üzere g , bu aralık üzerinde tanımlı sürekli ve azalmayan bir fonksiyon olsun. $x_1 \in E$ keyfi başlangıç noktası, $\{\alpha_n\}$ ve $\{\beta_n\}$, $[0,1)$ aralığında Lemma 1 deki şartları sağlayan reel diziler olmak üzere $\{x_n\}$, (1.5) tarafından üretilen dizi olsun. $\{x_n\}$ dizisinin g fonksiyonunun bir sabit

noktasına yakınsaması için gerek ve yeter şart $\{x_n\}$ nin sınırlı olmasıdır.

İspat: Her yakınsak dizinin sınırlı olduğu bilinmektedir. Şimdi $\{x_n\}$ nin sınırlı olduğunu kabul edelim. Bu durumda Lemma 1 ve Lemma 3 den $\{x_n\}$ nin g fonksiyonunun bir sabit noktasına yakınsadığı çıkar.

Yakınsama Hızları

Bu bölümde S-iterasyonu ile

$$\begin{cases} u_{n+1} = (1 - \alpha_n)v_n + \alpha_n g(v_n) \\ v_n = (1 - \beta_n)u_n + \beta_n g(u_n) \end{cases} \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanan iki adım Mann iterasyonunun (MannII) yakınsama hızlarını karşılaştıracğız. Burada açıktır ki S-iterasyonunun hesaplama maliyeti MannII iterasyonun hesaplama maliyetine eşittir.

Aşağıdaki lemmanın ispatı Lemma 2 nin ispatına çok benzer olduğundan ispatsız olarak verilecektir.

Lemma 4: g , reel eksenindeki E kapalı aralığı üzerinde tanımlı sürekli ve azalmayan bir fonksiyon ve $\{u_n\}$, (3.1) tarafından üretilen dizi olsun. Bu durumda aşağıdakiler sağlanır:

- (i) $g(u_1) < u_1$ ise $\{u_n\}$ artmayan ve her $n \geq 1$ için $g(u_n) < u_n$ dir.
- (ii) $g(u_1) > u_1$ ise $\{u_n\}$ azalmayan ve her $n \geq 1$ için $g(u_n) > u_n$ dir.

Lemma 5: g , reel eksenindeki E kapalı aralığı üzerinde tanımlı sürekli ve azalmayan bir fonksiyon olsun. $\{x_n\}$ ve $\{u_n\}$, sırasıyla (1.5) ve (3.1) tarafından üretilen diziler olsun. Bu durumda her $n \geq 1$ için aşağıdakiler sağlanır:

- (i) $p \in \text{Fix}(g)$ ve $x_1 > p$ ise $x_n \geq p$ dir.
- (i) $p \in \text{Fix}(g)$ ve $x_1 < p$ ise $x_n \leq p$ dir.
- 3. $p \in \text{Fix}(g)$ ve $u_1 > p$ ise $u_n > p$ dir.
- 4. $p \in \text{Fix}(g)$ ve $u_1 < p$ ise $u_n < p$ dir.

İspat: (i) $p \in \text{Fix}(g)$, $x_1 > p$ ve g azalmayan olduğundan $g(x_1) \geq g(p) = p$ ve dolayısıyla $y_1 > p$ elde edilir. Bu durum $g(y_1) \geq p$ ve bu ise $x_2 \geq p$ olmasını gerektirir. Bu şekilde devam edilirse her $n \geq 1$ için $x_n \geq p$ elde edilir.

(ii) (i) şikkına benzer şekilde yapılır.

(iii) $p \in \text{Fix}(g)$, $u_1 > p$ ve g azalmayan olduğundan $g(u_1) \geq g(p) = p$ ve dolayısıyla

$v_1 > p$ dir. Buradan $g(v_1) \geq p$ olur. Böylece $u_2 > p$ elde edilir. $u_k > p$ kabulünden dolayı $g(u_k) \geq p$ bulunur. $\{u_n\}$ nin tanımından $v_k > p$ olduğu çıkar. g nin azalmayan oluşu kullanılarak $g(v_k) \geq p$ elde edilir. Buradan $u_{k+1} > p$ bulunur. Tümevarımdan her $n \geq 1$ için $u_n > p$ elde edilmiş olur.

(iv) (iii) şıkıkının ispatına benzer şekilde yapılır.

Lemma 6: g , reel eksendeki E kapalı aralığı üzerinde tanımlı sürekli ve azalmayan bir fonksiyon olsun. $\{x_n\}$ ve $\{u_n\}$, sırasıyla (1.5) ve (3.1) tarafından üretilen diziler olsun. Bu durumda her $n \geq 1$ için aşağıdakiler sağlanır:

(i) $g(u_1) < u_1$ ise $x_n < u_n$,

(ii) $g(u_1) > u_1$ ise $x_n > u_n$ dir.

İspat: (i) $g(u_1) < u_1$ olsun. $u_1 = x_1$ olduğundan $g(x_1) < x_1$ dir. (3.1) ve (1.5) kullanılırsa

$$y_1 - v_1 = (1 - \beta_1)(x_1 - u_1) + \beta_1(g(x_1) - g(u_1)) = 0$$

elde edilir. Diğer taraftan, Lemma 4 (i) nin ispatından $g(x_1) - v_1 = g(u_1) - v_1 < 0$ olduğu bilinmektedir. Buradan

$$x_2 - u_2 = (1 - \alpha_1)(g(x_1) - v_1) + \alpha_1(g(y_1) - g(v_1)) < 0$$

olur. $x_k < u_k$ eşitsizliğinin sağlandığını kabul edelim. g azalmayan olduğundan $g(x_k) \leq g(u_k)$ dir. $\{x_n\}$ ve $\{u_n\}$ dizilerinin tanımı göz önüne alınırsa

$$y_k - v_k = (1 - \beta_k)(x_k - u_k) + \beta_k(g(x_k) - g(u_k)) < 0$$

elde edilir. Tekrar g nin azalmayan olması kullanılırsa $g(y_k) \leq g(v_k)$ çıkar. Ayrıca Lemma 4 ün ispatından $g(u_k) < v_k$ olduğundan

$$\begin{aligned} x_{k+1} - u_{k+1} &= (1 - \alpha_k)(g(x_k) - v_k) + \alpha_k(g(y_k) - g(v_k)) \\ &= (1 - \alpha_k)(g(x_k) - g(u_k) + g(u_k) - v_k) + \alpha_k(g(y_k) - g(v_k)) \\ &< 0 \end{aligned}$$

elde edilir. Dolayısıyla tümevarımdan her $n \geq 1$ için $x_n < u_n$ olduğu bulunmuş olur.

(ii) Yukarıdaki ispata benzer şekilde yapılır.

Önerme 1: g , reel eksen üzerindeki kapalı E aralığı üzerinde tanımlı sürekli ve azalmayan bir fonksiyon olsun. $Fix(g)$ nin boş kümeden farklı ve sınırlı olduğunu kabul edelim. $\{x_n\}$, (1.5) veya (3.1) ile tanımlanan dizi olsun. Bu durumda aşağıdakiler sağlanır:

(i) $x_1 > \sup\{p \in E: p = g(p)\}$ ve $g(x_1) > x_1$ ise $\{x_n\}$, g nin bir sabit noktasına yakınsamaz.

ii) $x_1 < \inf\{p \in E: p = g(p)\}$ ve $g(x_1) < x_1$ ise $\{x_n\}$, g nin bir sabit noktasına yakınsamaz.

İspat: (i) Lemma 2 (ii) den, $\{x_n\}$ azalmayandır. $x_1 > \sup\{p \in E: p = g(p)\}$ olduğundan $\{x_n\}$ nin g nin bir sabit noktasına yakınsamayacağını görmek kolaydır.

(ii) Benzer şekilde gösterilir.

Teorem 2: g , reel eksen üzerindeki kapalı E aralığı üzerinde tanımlı sürekli ve azalmayan bir fonksiyon olsun. $Fix(g)$ nin boş kümeden farklı ve sınırlı olduğunu kabul edelim. $u_1 = x_1$ olmak üzere $\{u_n\}$ ve $\{x_n\}$ sırasıyla (3.1) ve (1.5) tarafından tanımlanan diziler olsun. Eğer $\{u_n\}$ bir $p \in Fix(g)$ noktasına yakınsarsa bu durumda $\{x_n\}$ de aynı noktaya yakınsar. Üstelik $\{x_n\}$, $\{u_n\}$ den daha iyidir.

İspat: $L = \inf\{p \in E: p = g(p)\}$ ve $U = \sup\{p \in E: p = g(p)\}$ olsun. $\{u_n\}$ nin bir $p \in Fix(g)$ noktasına yakınsadığını kabul edelim. Burada üç durum söz konusudur.

I. Durum: $U < u_1 = x_1$ olsun. Önerme 1 (i) den $g(x_1) < x_1$ ve $g(u_1) < u_1$ olur. Lemma

6 (i) den her $n \geq 1$ için $x_n < u_n$ ede edilir. $U < x_1$ eşitsizliği ve (1.5) den her $n \geq 1$ için $U \leq x_n$ olduğu gösterilebilir. Bu durumda $0 \leq x_n - p < u_n - p$ ve dolayısıyla her $n \geq 1$ için

$$|x_n - p| < |u_n - p| \quad (3.2)$$

dır. Bu ise $\{x_n\}$ nin p ye yakınsaması demektir. Üstelik, (3.2) eşitsizliğinden $\{x_n\}$, $\{u_n\}$ den daha iyidir.

6 (i) den her $n \geq 1$ için $x_n < u_n$ ede edilir. $U < x_1$ eşitsizliği ve (1.5) den her $n \geq 1$ için $U \leq x_n$ olduğu gösterilebilir. Bu durumda $0 \leq x_n - p < u_n - p$ ve dolayısıyla her $n \geq 1$ için

$$|x_n - p| < |u_n - p| \quad (3.2)$$

dır. Bu ise $\{x_n\}$ nin p ye yakınsaması demektir. Üstelik, (3.2) eşitsizliğinden $\{x_n\}$, $\{u_n\}$ den daha iyidir.

II. Durum: $L > u_1 = x_1$ olsun. Önerme 1 (ii) den $g(x_1) > x_1$ ve $g(u_1) > u_1$ dir. Bu ise Lemma 6 (ii) den her $n \geq 1$ için $x_n > u_n$ olmasını gerektirir. $L > x_1$ eşitsizliği ve (1.5) kullanılırsa her $n \geq 1$ için $L \geq x_n$ olduğu kolayca gösterilebilir. Böylece $|x_n - p| < |u_n - p|$ yani $\{x_n\}$ nin p ye yakınsadığı ve $\{u_n\}$ den daha iyi olduğu elde edilmiş olur.

III. Durum: $L \leq x_1 = u_1 \leq U$ olsun. $g(u_1) \neq u_1$ olduğunu kabul edelim. Eğer $g(u_1) < u_1$ ise Lemma 4 den $\{u_n\}$ artmayan ve limiti p dir. Lemma 5 (i), (iii) ve Lemma 6 (i) den her $n \geq 1$ için $p \leq x_n < u_n$ elde edilir. Dolayısıyla her $n \geq 1$ için $|x_n - p| < |u_n - p|$ olur. Buradan $\{x_n\}$ nin p ye yakınsak ve $\{u_n\}$ den daha iyi olduğu çıkar. Tersine $g(u_1) > u_1$ ise bu durumda Lemma 4 den $\{u_n\}$ azalmayan ve limiti p dir. Lemma 5 (ii), (iv) ve Lemma 6 (ii) den her $n \geq 1$ için $p \geq x_n > u_n$ olduğu çıkar. Böylece her $n \geq 1$ için $|x_n - p| < |u_n - p|$ yani $\{x_n\}$ dizisi p noktasına yakınsak ve $\{u_n\}$ dizisinden daha iyidir.

Uyarı 1: Teorem 2 ve (Dong et al., 2013) deki Remark 3.3 den S-iterasyonu aynı hesaplama maliyeti altında Mann, Ishikawa, Noor ve SP gibi bazı iterasyonlardan daha iyidir.

Şimdi bu sonucumuzu destekleyen nümerik bir örnek verelim.

Örnek 1: $g: [0, 4] \rightarrow [0, 4]$ fonksiyonu $g(x) = \frac{x^2 + 3\sqrt{x} + 3}{7}$ şeklinde tanımlansın. g nin sürekli ve azalmayan olduğunu görmek kolaydır. Ayrıca $p = 1 \in \text{Fix}(g)$ dir. Başlangıç noktası $u_1 = x_1 = 3.5$ ve kontrol dizileri $\alpha_n = \frac{1}{n+2}$, $\beta_n = \frac{1}{n^2+2}$ olsun. Aşağıdaki tabloda MannII ve S-iterasyonlarının yakınsamaları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1 MannII ve S-iterasyonlarının yakınsama hızları

	MannII	S-iteration		
n	u_n	x_n	$ g(x_n) - x_n $	$\frac{ x_{n+1} - p }{ x_n - p }$
2	3.148302	2.917348	5.409204E - 01	7.669393E - 01
3	2.921730	2.355082	4.764686E - 01	7.067479E - 01
4	2.764776	1.871623	3.563099E - 01	6.432250E - 01
5	2.647063	1.513040	2.302598E - 01	5.886031E - 01
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
10	2.307302	1.019414	9.672947E - 03	5.032074E - 01
15	2.128444	1.000610	3.049688E - 04	5.000489E - 01
20	2.011335	1.000019	9.549455E - 06	5.015674E - 01
25	1.926361	1.000001	2.980232E - 07	5.000000E - 01

Yukarıdaki tablodan S-iterasyonunun MannII den daha iyi olduğu görülmektedir.

SONUÇ

Yapılan ispatlar neticesinde keyfi aralıkta tanımlı sürekli fonksiyonlar için tanımlanan

S-iterasyonunun uygun kabuller altında fonksiyonun sabit noktasına yakınsadığı, ayrıca bu yakınsamanın aynı hesaplama maliyeti altında diğer bazı temel iterasyonlardan daha hızlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Agarwal RP, O'Regan D, Sahu DR, 2007. Iterative construction of fixed points of nearly asymptotically nonexpansive mappings. *J. Nonlinear Convex. Anal.*, 8(1): 61–79.
- Borwein D, Borwein J, 1991. Fixed point iterations for real functions. *J. Math. Anal. Appl.*, 157(1): 112-126.
- Dong QL, He S, Liu X, 2013. Rate of convergence of Mann, Ishikawa and Noor iterations for continuous functions on an arbitrary interval. *J. Ineq. Appl.*, 2013.1: doi: 10.1186/1029-242X-2013-269.
- Ishikawa S, 1974. Fixed points by a new iteration method. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 44: 147-150.
- Karahan I, Ozdemir M, 2013. Fixed point problems of Picard-Mann hybrid iterative process for continuous functions on an arbitrary interval. *Fixed Point Theory and Appl.*, 2013:244, doi: 10.1186/1687-1812-2013-244.
- Khan SH, 2013. A Picard-Mann hybrid iterative process. *Fixed Point Theory and Appl.*, doi:10.1186/1687-1812-2013-69.

- Mann WR, 1953. Mean value methods in iteration. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 4: 506–510.
- Noor MA, 2000. New approximation schemes for general variational inequalities. *J. Math. Anal. Appl.*, 251:217–229.
- Phuengrattana W, Suantai S, 2011. On the rate of convergence of Mann, Ishikawa, Noor and SP-iterations for continuous functions on an arbitrary interval. *J. Comput. Appl. Math.*, 235: 3006-3014
- Qing Y, Qihou L, 2006. The necessary and sufficient condition for the convergence of Ishikawa iteration on an arbitrary interval. *J. Math. Anal. Appl.*, 323 (2): 1383-1386.
- Rhoades BE, 1974. Fixed point iterations using in finite matrices. *Trans. Amer. Math. Soc.*, 196: 161-176.
- Rhoades BE, 1976. Comments on two fixed point iteration methods. *J. Math. Anal. Appl.*, 56: 741–750.
- Sahu DR, 2011. Applications of S iteration process to constrained minimization problems and split feasibility problems. *Fixed Point Theory*, 12(1): 187-204.

Investigation of the Effects of Eugenol on *Fusarium culmorum* *

Emre YÖRÜK¹, Özlem SEFER¹, Ayşe Server SEZER¹, Zeynep KONUKCU¹, Elif Sedef DEVELİ¹

ABSTRACT: *Fusarium culmorum* is one of the causal agents lead to economic loses in small grain cereals. In this study, alterations in spore production, and linear growth rates in *F. culmorum* 15 isolate subjected to increased concentrations of eugenol (0, 200, 400, 800 µg mL⁻¹) were examined. Additionally, the and expression of *FcMgv1* and *FcStuA* genes which are essential in asexual stage and cell wall structure formation were also examined tested in *F. culmorum* eugenol treated and non-treated fungal cultures. F15 isolate subjected to increased concentrations of eugenol (0, 200, 400, 800 µg mL⁻¹). Minimum inhibitory concentration was determined as 400 µg mL⁻¹ eugenol. In comparison of control and experiment sets, there were significantly different (p<0.01) the decrease in spore production and linear growth rate (LGR) were significantly different (p<0.01). In real time polymerase chain reaction (qPCR) analysis, β-tubulin was used as endogenous control and the expression of *FcMgv1* and *FcStuA* genes were determined by using cDNAs converted from total RNAs of control and experiment sets were used in Eva-Green fluorophore dyebased real time PCR to examine the *FcMgv1* and *FcStuA* expression. Significant differences (p<0.05) were also determined in fold changes in gene expression. Normalization results showed that fold changes in *FcMgv1* and *FcStuA* genes were as +4.35±0.25 and +2.04±0.13, respectively. qPCR results were also confirmed via reverse transcription PCR (RT-PCR) analysis. The late apoptosis was detected in the cells by using acridine orange/ethidium bromide staining. Findings obtained from this study showed that eugenol have the potential antifungal effects and it could be used in struggling with head blight disease caused by *F. culmorum* via its *in vitro* antifungal effects. This study presents the original data on about is first report to evaluating the phenotypic and transcriptomic effects of pure eugenol compound on *F. culmorum*.

Key words: Antifungal, *FcStua*, *FcMgv1*, Linear growth rate, qPCR

Eugenol'ün *Fusarium culmorum* Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

ÖZET: *Fusarium culmorum* küçük daneli tahıllarda ekonomik kayıplara yol açan hastalık etmenlerinden birisidir. Bu çalışmada, arttırılmış eugenol konsantrasyonlarına (0, 200, 400, 800 µg mL⁻¹) maruz bırakılmış *F. culmorum* F15 izolatında spor üretimi ve doğrusal büyüme oranı belirlendi. İlaveten, eugenol uygulanmış ve uygulanmamış fungal kültürlerde aseksüel üreme ve hücre çeperi yapısının oluşumunda elzem olan *FcMgv1* ve *FcStuA* genlerinin anlatımı da test edildi. Üremeyi engelleyen minimum konsantrasyon 400 µg mL⁻¹ eugenol olarak belirlendi. Kontrol ve deney setleri karşılaştırıldığında, spor üretimi ve doğrusal büyüme oranında bilimsel olarak anlamlı azalma belirlendi (p<0.01). Gerçek zamanlı polimeraz zincir reaksiyonu (qPCR) analizlerinde, β-tubulin endojen kontrol olarak kullanıldı ve *FcMgv1* ve *FcStuA* genlerinin anlatımı Eva-Green florofor boyası kullanılarak saptandı. Gen anlatımındaki oransal değişimlerde bilimsel olarak anlamlı farklılıklar (p<0.01) saptandı. Normalizasyon bulguları *FcMgv1* ve *FcStuA* genlerindeki oransal değişimlerin sırasıyla +4.35±0.25 and +2.04±0.13 olduğunu gösterdi. qPCR bulguları ayrıca ters transkripsiyon PCR (RT-PCR) analizleri ile doğrulandı. Akridin orange/Etidyum bromür dual boyamasında hücrelerde geç apoptoza rastlanmıştır. Çalışmadan elde edilen bulgular eugenolün potansiyel antifungal etkilere sahip olduğunu ve *F. culmorum*'un neden olduğu başak yanıklığı ile mücadelede kullanılabileceğini göstermiştir. Bu çalışma saf eugenol bileşiğinin *F. culmorum* üzerindeki fenotipik ve transkriptomik etkilerinin değerlendirilmesini açısından özgün bulgular sunmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Antifungal, Doğrusal büyüme oranı, *FcStua*, *FcMgv1*, qPCR

¹ Emre YÖRÜK (0000-0003-2770-0157), Özlem SEFER (0000-0002-2711-5938), Ayşe Server SEZER (0000-0001-6869-8757), Zeynep KONUKCU (0000-0002-7854-3131), Elif Sedef DEVELİ (0000-0001-6696-7001), Istanbul Yeni Yuzyıl University , Faculty of Arts and Sciences , Molecular Biology and Genetics, Istanbul, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Emre YÖRÜK, emre.yoruk@yeniuyuzil.edu.tr

* Bu çalışma 16-18 Mayıs 2017 tarihinde Tekirdağ-Türkiye'de düzenlenen 2nd International balkan Agriculture Congress'ında sunulmuş ve kongre özet kitabında yayımlanmıştır.

INTRODUCTION

Fusarium culmorum is major phytopathogenic species causing head blight and crown rot diseases worldwide. Epidemics result in severe yield losses and mycotoxin contamination of cereals and associated food products (Miedaner et al., 2008). The fungus was most frequently isolated from geographic regions with cooler climatic conditions (Pasquali and Migheli, 2014). This anamorphic species has ability to produce different hazardous mycotoxins including, nivalenol (NIV), deoxynivalenol (DON), 3-acetylated-deoxynivalenol (3-AcDON) and zearalenon. The high level of phenotypic and genotypic variation among the *F. culmorum* populations of different geographic regions were present (Miedaner et al., 2008; Pasquali and Migheli, 2014). Moreover, co-presence of two mating type alleles and parasexual stage were also reported (Miedaner et al., 2008; Obanor et al., 2010). Thus, struggle with this quarantened species is obligatory for anywhere this phytopathogenic species is present in fields.

Management of *F. culmorum* diseases includes several critical stages including characterization the genetic structure of fungal pathogen populations, planting and development of cultivars with useful agronomic traits and approaches reducing fungal biomass in fields. Getting knowledge on genome is essential part of disease management. Preliminary output data associated with 3-AcDON producer *F. culmorum* FcUK99 strain is currently released on databases (Scherm et al., 2011). Besides, hundreds of nucleotide sequences records for genes associated with mycotoxin production and pathogenicity have been formerly released NCBI database. In this manner, detailed analysis on genotype and chemotype diversity of *F. culmorum* isolates from different regions have been investigated (Pasquali and Migheli, 2014). However, the studies for getting knowledge on variation in genetic structures of *F. culmorum* populations is still limited. Additionally, the usage of genetically modified plants or naturally pathogen resistant cultivar and elite cereal lines (eg. *Triticum aestivum* L. cv. Sumai-3, *Hordeum vulgare* L. cv. Golden Promise) have importance in fight with *F. culmorum* diseases. However, these approaches have several disadvantages. These plants have restricted agronomic traits. The techniques and methods followed for *in vitro* and field treatments are time consuming (Anand et al., 2003; Bai and Shaner, 2004; Bernardo et al., 2007). The unexperienced and/or novel compounds

which could have potential antifungal against *F. culmorum* usage could be another strategy. Thiophanate methyl, carbendazim and some other compound are known with antifungal effects with different levels against *Fusarium* isolates worldwide (Arslan ve Baykal, 2002; Bernardo et al., 2007; Chung et al., 2008). However, resistance to common antifungals, in particular demethylation inhibitors, have been reported worldwide (Arif et al., 2009). Thus, different antifungal compounds investigations would be useful in disease management.

Testing antifungal effects of novel compounds includes several different approaches such as macroconidia quantity, linear growth rate measurements, oxidative stress and apoptosis investigations, transcripts and metabolite alteration analysis. In this study, the effects of pure eugenol compound on *F. culmorum* 15 isolates obtained from diseased wheat kernels from Turkey was tested via phenotypic and gene expression analysis. Eugenol, with molecular formula of $C_{10}H_{12}O_2$, is chemical compound belonging to phenylpropanoid class. It has been extracted from several kind of plant species. It is known to be antifungal effects of several fungal species (Campaniello et al., 2010; Castillo et al., 2012). Even if the spore reproduction and growth rate effects of several plant essential oils extracts including eugenol are known for several fungi, effects of pure eugenol compound on *F. culmorum* is not investigated at viability associated gene expression level. Thus, in this study, it was aimed to investigate effects of pure eugenol compound on *F. culmorum* at phenotypic including spore production and linear growth rate analysis. Moreover, changes in expression of *FcMgv1* and *FcStuA* genes essential in several significant biological process such as sexual and/or asexual reproduction, cell wall stability and pathogenicity were also examined.

MATERIALS AND METHODS

Fungal Material and Phenotypic Tests

F. culmorum F15 isolate was provided from Prof. Dr. Berna Tunali, Samsun Ondokuz Mayıs University, Plant Protection Department, Agricultural Faculty. The fungal control sets were grown on potato dextrose agar (PDA: Hi-Media, India). *F. culmorum* F15 isolate was obtained from diseased wheat spike in the year

2006. The geographic origin and class B-trichothecene chemotype of the isolate were Boyabat-Sinop and 3-acetyldeoxynivalenol, respectively. *F. culmorum* F15 isolate was identified at species level by standard morphological and genetic tests previously (Yörük et al., 2016). Experimental groups were grown on media amended with increasing concentrations (0, 200, 400, 800 $\mu\text{g mL}^{-1}$) Eugenol (Sigma, U.S.A.) amended in PDA. *in vitro* growth conditions were maintained at 28°C for 7 days. The mycelial culture plugs of 0.25 cm^2 were used as a starting material. In this study, the agar dilution technique by using was used to determine the minimum inhibitory concentration (MIC) and inhibitory concentration 50% (IC_{50}). Linear growth rates (LGR) were calculated as mm day^{-1} at 4th and 7th days of incubation. In spore quantification tests, potato dextrose broth (PDB) and PDB amended with 200, and 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$ eugenol were used for control and experiment sets, respectively.

Total RNA Extraction and cDNA Synthesis

Total RNA was extracted from seven days old culture using Tri-Reagent (Sigma, U.S.A.). 5-10 mg of mycelium was homogenized with 0.5 mL Tri-Reagent and then the manufacturer's protocol was followed. The obtained total RNA molecules were analyzed by visualization with 1% agarose gel electrophoresis under UV light. Quantitative analyzes

of total RNA were measured using GelQuant Software (Biochemlabsolutions, A.B.D.) and spectrophotometer (Shimadzu, Japan).

Total RNA molecules were converted to cDNA. cDNA molecules were obtained with two-step kit (Applied Biosystems, England) and then used in the qPCR (quantitative polymerase chain reaction; real time PCR) and RT-PCR (reverse transcription PCR) assays. cDNA synthesis was performed using 2 μg RNA as the starting amount for all samples. Manufacturer's provided protocol was followed and cDNA molecules were diluted as $\frac{1}{4}$ for gene expression analysis.

Gene Expression Assays

qPCR and RT-PCR were used in expression analysis of the *FcMgv1* and *FcStuA* genes. β -tubulin gene was used as housekeeping gene. RT-PCR assay was carried out in a volume of 25 μL including 1X PCR buffer, 0.25 mM dNTP mix, 10 pmol of each primer (Table 1), 2.5 mM MgCl_2 , 5 μL of cDNA equivalent to 2 μg of RNA and 1 U *Taq* DNA polymerase enzyme (Thermo, U.S.A.). RT-PCR amplification was performed by pre-denaturation at 94°C for 5 min, followed by 45 cycles of amplification at 94 °C for 20 s, 59 °C for 20 s, 72 °C for 40 s and final extension at 72 °C for 5 min. Amplification products were separated with electrophoresis on 1.7% agarose gel.

Table 1. Primers used in this study

Primer	Primer Sequence (5'-3')	Band Size (bp)
betaF/betaR	agggtcattacaccgagggt / gtaccaccaccaagagagtg	121
MgvRTF/MgvRTR	agggtcaacgattccgacag / gaccattaccctgaggcaga	100
StuARTF/StuARTR	gccctactggatcacgatca / ttgcttctaggacattgg	100

In qPCR assays, target gene expressions were normalized according to β -tubulin expression. The Cp, ΔCT and $\Delta\Delta\text{CT}$ data were used for the analysis of the fold changes. LightCycler 480 II (Roche, Swiss) system was used in Eva Green I (Biorad, France) fluorescent dye accompanied assays. qPCR assay was carried out in a reaction volume of 20 μL containing 1X Eva Green mix, 5 pmol each primer and amount of cDNA equivalent to 2 μg RNA. Cycling conditions were at 95°C for 10 min, followed as 45 cycles of 95°C for 20 s, 59 °C for 20 s, 72°C for 40 s and cooling

step at 40°C for 30 s. Melting curve analysis and standard series consisting of 4 logarithmic phases, demonstrating qPCR activity and accuracy, were also maintained. Gene expression profiles were obtained according to $2^{-\Delta\Delta\text{CT}}$ normalization values (Livak and Schmittgen, 2001).

Experiments were replicated at least two times. Statistical analyzes were performed via One Way ANOVA Analysis with Tukey's post-hoc test (GraphPad Prism 5.0, USA).

Acridine orange/ethidium bromide (AO/EB) fluorescent staining

Effect of eugenol on *F. culmorum* F15 isolate was examined and displayed via fluorescent microscopy using AO/EB approval. *F. culmorum* F15 isolate cultivated on potato dextrose broth supplemented with Eugenol (IC₅₀ concentration).

Cultures were developed using shaker at 28°C for 120 rpm. At the end of the 7 days the fungal culteres were centrifuged at 14.000 rpm for 3 minutes. The cells were washed 2 times with 1.5 ml 1X PBS. AO/EB (60µg mL⁻¹ / 100µg mL⁻¹) mixture was used 5 µL for 2x10⁵ cells and incubated at 25°C for 5 minutes. After staining, the cells were washed and solved with 1X PBS.

Microscope imaging was managed with fluorescence microscope (Carl Zeiss, Germany).

RESULTS AND DISCUSSION

F. culmorum F15 isolate showed mycelial growth (Figure 1.A) and spore reproduction in PDA/PDB media supplied with eugenol concentrations of 0, 200, 400 µg mL⁻¹. MIC concentration was determined to be 800 µg mL⁻¹ eugenol. So, the IC₅₀ concentration was calculated as 400 µg mL⁻¹ and this set of experiments was used in gene expression studies.

There was a significant difference in LGR between experimental and control sets (p<0.01). LGR values were 9.64±0.39 in the control group whereas 4.73±1.21 and 4.29±0.58 for experiment sets (Figure 1.B). It was observed that the increased concentrations of eugenol resulted in decreased LGR values. Similarly, spore production was significantly decreased (up to 2.6 fold decrease, p<0.05) at increased concentrations of eugenol (Figure 1.C).

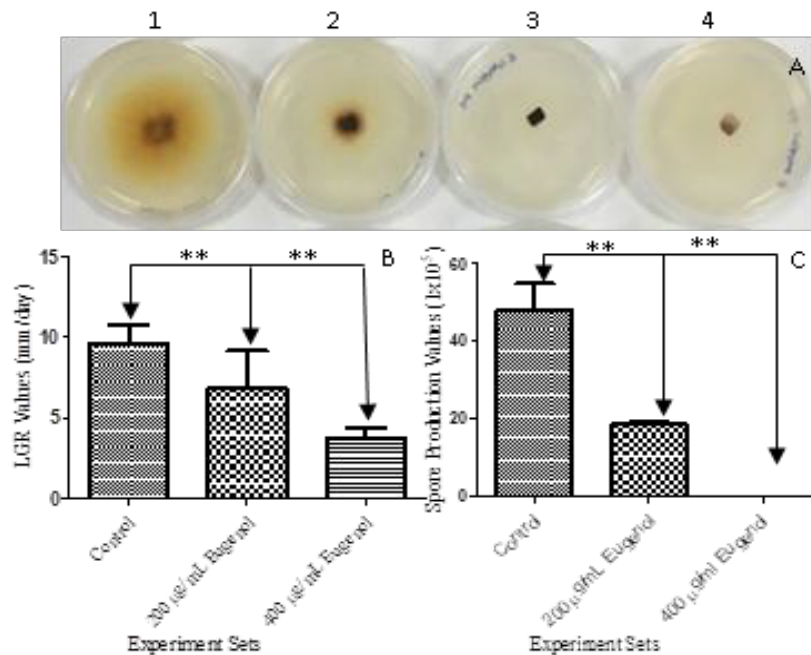


Figure 1. MIC test profile (A), LGR values (B) and spore reproduction values (C) of *F. culmorum* F15 isolate. 1, 2, 3 and 4 mean 0, 200, 400 and 800 µg mL⁻¹ eugenol amended PDA media, respectively

Total RNA molecules of high quality ($\Delta 260 \times 280^{-1} = 1.9-2.0$) and amount (0.5-2 µg µL⁻¹) were obtained. cDNA molecules were converted from total RNAs and then used in RT-PCR and qPCR. In RT-PCR analysis, agarose gel electrophoresis yielded 121 bp fragment of the housekeeping gene and 100 bp of amplification product of the *FcMgv1* and *FcStuA* genes (data not shown). In qPCR analysis, mean E value was calculated as 2.2±0.06. The mean melting score for was calculated as 0.92±0.009. Both E value and also melting scores

showed that qPCR analysis were performed efficiently. ΔC_p values for control and experiment sets of *FcMgv1*/*FcStuA* genes were calculated as 5.44±0.09/7.49±0.06 and 3.23±0.13/6.47±0.15, respectively. According to normalization results; expression level of *FcMgv1* and *FcStuA* genes were altered as +4.35±0.25 (p<0.01) and +2.04±0.13 (p<0.01) fold changes (Figure 2). These changes were found as significantly different in statistical analysis (p<0.01).

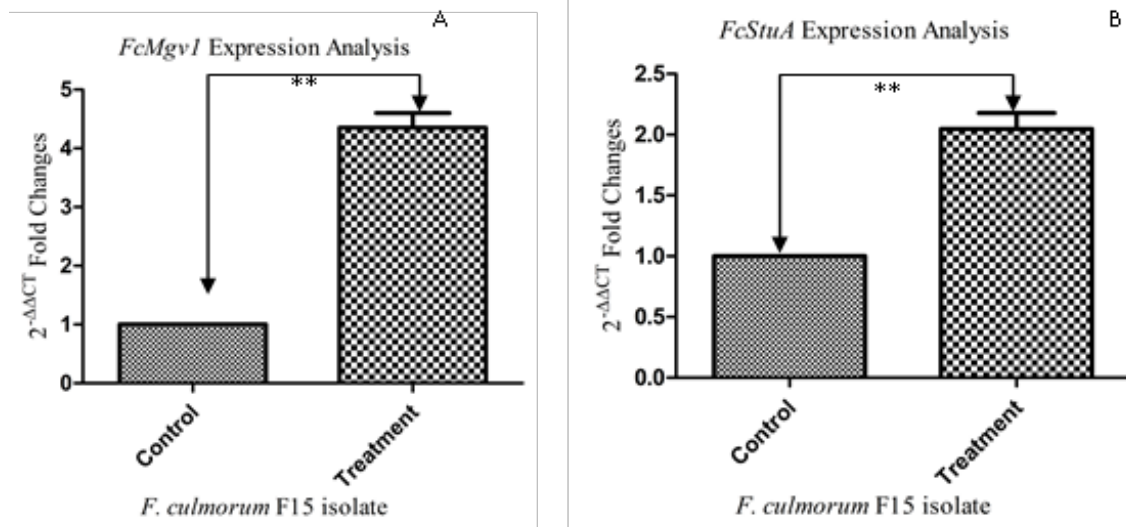


Figure 2. Fold changes in *FcMgv1* (A) and *FcStuA* (B) expressions

The effects of eugenol compound on phenotype and gene expression alterations have been determined in this study. The IC_{50} value 7-day-old cultures was determined as $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ of eugenol and this results showed that Turkish *F. culmorum* F15 isolate could be accepted as relatively resistant strain when compared to common antifungal resistance levels (Chung et al., 2008; Arif et al., 2009). Nevertheless, increased concentrations of eugenol led to scientifically significant decrease in the spore production and LGR values meaning that this compound could be evaluated as potential antifungal for *Fusaria* sp. Additionally, investigation the effects of this compound on plants could be useful for field treatments. Gene expression analysis supported the phenotypic investigations. Experiment set with IC_{50} value ($400 \mu\text{g mL}^{-1}$ of eugenol) was investigated in qPCR and RT-PCR analysis revealing the expression of *FcMgv1* and *FcStuA* genes, responsible for cell wall integrity and sexual stage. In comparison to

control groups, 3.23-7.49 fold increases in experiment sets were detected. These results showed that this compound could be evaluated as a potential abiotic stress factor for *F. culmorum*. In addition to LGR, macroconidia reproduction and qPCR assays, presence of potential apoptotic bodies was investigated via AO/EB staining. AO/EB stain nuclei green in healthy cells whereas EB penetrates cells which lost their integrity of cytoplasmic membrane and stains nuclei as orange-red in late apoptotic cells (McGahon et al., 1995). Figure 3 (A, B) shows that the both healthy and also red-orange stained nuclei and macroconidia were present in 7-day-old cultures treated with eugenol. No AOEB stained, green healthy cells were present in controls sets. Findings showed that eugenol could induce apoptosis in *F. culmorum*. In further studies, it is suggested that this agent with relatively high concentrations could be serve as a novel approach in disease control strategies in scientific works and field treatments.

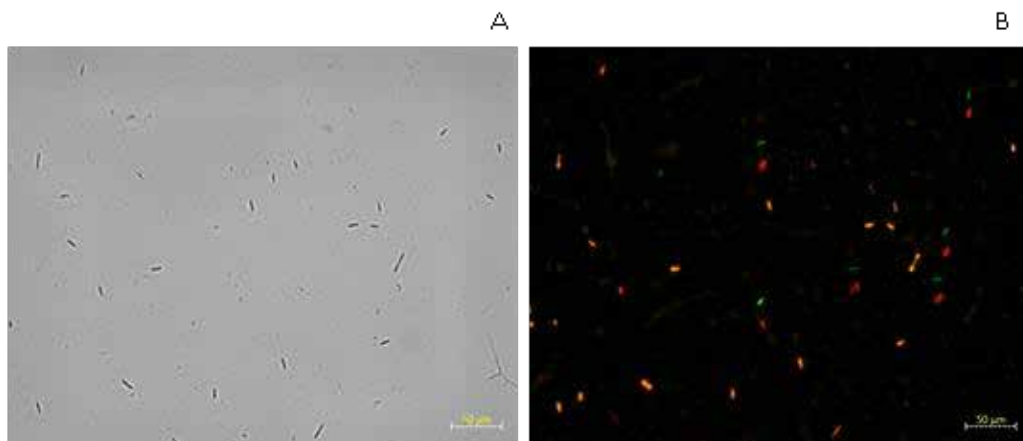


Figure 3. (A) Day-light and (B) GFP/AO/EB filter captured profile of cells treated with eugenol

The potential antifungal effects of pure eugenol compound which was not formerly experienced on *F. culmorum* was investigated at phenotypic and transcriptomic levels in this study. Even if relatively high concentrations of eugenol is need for *F. culmorum* growth inhibition, the IC₅₀ and MIC values for eugenol reported in this study has been involved in the IC₅₀ and MIC value ranges for sensitive genotypes for common antigungals (Chung et al., 2008; Arif et al., 2009). The dermatophyte isolates of *Trichophyton rubrum* showed 256 µg mL⁻¹ eugenol MIC value (Pereira et al., 2013). The MIC value for *Candida albicans* and *Aspergillus flavus* were recorded as 500 and 337.5 µg mL⁻¹ eugenol (Braga et al., 2007; Trajano et al., 2012). It was shown that relatively high concentrations of eugenol inhibited the sexual and/or asexual reproduction via *in vitro* tests. Similarly, in this study, the increased concentration of eugenol significantly decreased the spore reproduction and linear growth rate gradually. It means that controlled usage of eugenol in fields could be useful in getting disease epidemics under control. At transcriptomic level, experiment sets of IC₅₀ eugenol subjected showed significant alteration in *FcMgv1* and *FcStuA* genes whose expression are essential in fungal development and survival. Similarly, the upregulation of genes associated with cell viability and cell wall integrity due to several antimicrobial chemicals have been also reported for other fungal species and all these findings are important for plant pathology research area (Sanglard et al., 1995; Karababa et al., 2004; Sefer-Yörük et al., 2017). However, further studies on antifungal effects of eugenol would include higher number of fungal samples, belonging to teleomorphic and/or anomorphic species, from different regions worldwide and investigation the mycotoxin gene

expression alterations. Findings obtained from current study are important in terms of presenting preliminary output for investigation antifungal effects of eugenol on head blight and root rot disease pathogens.

CONCLUSION

The struggle with *F. culmorum* includes several kinds of approaches. The usage of naturally disease resistant cultivars or genetically modified plants, antagonistic interactions and fungicide application are the most popular disease management strategies. Restricted agronomic traits, relatively low success, time-intensivity need and resistance development in fungi are some important disadvantages of these approaches. Novel combinations and solutions are needed to be developed and used. In particular, usage of different and specific chemical compounds on phytopathogens provides efficient strategy in comparison to remaining approaches. In this study, effects of eugenol is investigated on *F. culmorum*. Findings showed that usage of this compound could decrease *in vitro* growth, mycotoxin biosynthesis and lead to apoptosis. Further studies could involve *in vitro* combined usage of eugenol with some other major plant essential oils compounds, usage against some other necrotrophic and biotrophic pathogens and *in planta* usage.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was supported by TUBİTAK 2209-A PROJECT (1919B011600084) and board regents of Istanbul Yeni Yuzyil University. Emre Yörük is the main author of the work.

REFERENCES

- Anand A, Zhou T, Trick HN, Gill BS, Bockus WW, Muthukrishnan S, 2003. Greenhouse and Field Testing of Transgenic Wheat Plants Stably Expressing Genes for Thaumatin-Like Protein, Chitinase and Glucanase Against *Fusarium graminearum*. *Journal of Experimental Biology*, 54 (384): 1101-1111.
- Arif T, Bhosale JD, Kumar N, et al., 2003. Natural products-Antifungal agents derived from plants. *Journal of Asian Natural Products Research*, 11 (7): 621-638.
- Arslan Ü, Baykal N, 2002. Kök ve kökboğazı fungal patojenlerine karşı bazı buğday çeşitlerinin reaksiyonları ve tohum koruyucu fungusitlerin *Fusarium culmorum* (w.g.sm.) sacc.'a etkisi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 16: 69-76.
- Bai G, Shaner G, 2004. Management and resistance in wheat and barley to *Fusarium* head blight. *Annual Review of Phytopathology*, 42: 135-161.
- Bernardo A, Bai G, Guo P, Xiao K, Guenzi AC, Ayoubı P, 2007. *Fusarium graminearum*-induced changes in gene expression between *Fusarium* head blight-resistant and susceptible wheat cultivar. *Functional and Integrative Genomics*, 7: 69-77.
- Braga PC, Dal Sasso M, Culici M, Alfieri M, 2007. Eugenol and thymol, alone or in combination, induce morphological alterations in the envelope of *Candida albicans*. *Fitoterapia*, 78(6) : 396-400.
- Campaniello D, Corbo MR, Sinigaglia M, 2010. Antifungal activity of eugenol against *Penicillium*, *Aspergillus*, and *Fusarium* species. *Journal of Food Protection*, 73 (6): 1124-1128.

- Castillo F, Hernández D, Gallegos G, Rodriguez R, Aguilar CN, 2012. Antifungal Properties of Bioactive Compounds from Plants, Fungicides for Plant and Animal Diseases. 1st Edition, InTechOpen. 81-106 pp.
- Chung WH, Ishii H, Nishimura K, Ohshima M, Iwama T, Yoshimatsu H, 2008. Genetic analysis and PCR-based identification of major *Fusarium* species causing head blight on wheat in Japan. *Journal of General Plant Pathology*, 10: 110-118.
- Karababa M, Coste AL, Rognon B, Bille J, Sanglard D, 2004. Comparison of gene expression profiles of *Candida albicans* azole-resistant clinical isolates and laboratory strains exposed to drug inducing multidrug transporters. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 48 (8): 3064-3079.
- Livak JK, Schmittgen TD, 2001. Analysis of relative gene expression data using real time quantitative PCR and the 2^{-ΔΔCT} method. *Methods*, 25: 402-408.
- McGahon AJ, Martin SJ, Bissonnette RP, Mahboubi A, et al., 1995. The end of the (cell) line: methods for the study of apoptosis *in vitro*. *Methods Cell Biol.* 46: 153-185.
- Miedaner T, Cumagun CJR, Chakraborty S, 2008. Population genetics of three important head blight pathogens *Fusarium graminearum*, *F. pseudograminearum* and *F. culmorum*. *Journal of Phytopathology*, 156: 129-139.
- Obanor F, Erginbas-Orakci G, Tunali B, Nicol JM, Chakraborty S, 2010. *Fusarium culmorum* is a single phylogenetic species based on multilocus sequence analysis. *Fungal Biology*, 114: 753-765.
- Pasquali M, Migheli Q, 2014. Genetic approaches to chemotype determination in type B-trichothecene producing *Fusaria*. *International Journal of Food Microbiology*, 189: 164-182.
- Pereira FO, Mendes JM, Lima ED, 2013. Investigation on mechanism of antifungal activity of eugenol against *Trichophyton rubrum*. *Medical Mycology*, 51(5) : 507-513.
- Sanglard D, Kuchler K, Ischer F, Pagani JL, Monod M, Bille J, 1995. Mechanisms of resistance to azole antifungal agents in *Candida albicans* isolates from AIDS patients involve specific multidrug transporters. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 39(11): 2378-2386.
- Scherm B, Orru M, Balmes V, Spanu F, Azara E, Delogu G, Hammond TM, Keller NP, Migheli Q, 2011. Altered trichothecene biosynthesis in *tri6*-silenced transformants of *Fusarium culmorum* influences the severity of crown and foot rot on durum wheat seedlings. *Molecular Plant Pathology*, 12(8): 759-771.
- Sefer Ö, Yörük E, Develi ES, Sezer AS, Konukcu Z, 2017. Investigation of the Effects of 2, 4-Dimethylpyrrole on *Fusarium culmorum* Causal Agent of Head Blight Disease. *International Journal of Secondary Metabolite*, 4(2) : 103-113.
- Trajano VN, Lima EDO, Souza FSD, 2012. Antifungal activity of the essential oil of *Cinnamomum zeylanicum* Blume and eugenol on *Aspergillus flavus*. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 15(5) : 785-793.
- Yörük E, Tunali B, Kansu B, Ölmez F, Uz G, Zümürüt IM, Sarıkaya A, Meyva G, 2016. Characterization of high-level deoxynivalenol producer *Fusarium graminearum* and *F. culmorum* isolates caused head blight and crown rot diseases in Turkey. *Journal of Plant Diseases and Protection*, 123: 177-186.

Yeni 1H-Pirazol-4-(5H)-il Diazen Türevlerinin Sentezi ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi

Havva KURT¹, Adnan CETİN², Sedat BOZARI³

ÖZET: Bu çalışmada, ilk olarak başlangıç maddesi olan etil 1-(4-bromofenil)-2-(1,3,5-trifenil-1H-pirazol-4-(5H)-ilden)hidrazinin (**1**) sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen başlangıç maddesi *çeşitli hidrazinlerle etkileştirilerek* bir seri yeni 1H-pirazol-4-il diazen (**2a-h**) türevleri sentezlendi. Sentezlenen bileşikler elementel analiz, IR ve NMR gibi spektral yöntemlerle karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri Gram (+) ve Gram (-) bakteriler üzerinde disk difüzyon yöntemi kullanılarak araştırıldı. Kontrol grubu olarak Gentamisin, Cefotaxime antibiyotikleri kullanılırken sentezlenen bileşiklerin kontrol grubu ile karşılaştırıldığında herhangi bir dozun antibakteriyel aktivite göstermediği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Antimikrobiyal, hidrazin, hidrazon, kontrol grup, pirazol



Antimicrobial Investigation and Synthesis of Novel 1H-Pyrazole-4-(5H)-yl Diazene Derivatives

ABSTRACT: In this study, firstly, ethyl 1-(4-bromophenyl)-2-(1,3,5-triphenyl-1H-pyrazol-4-(5H)-ylidene)hydrazine (**1**), which has starting material, was synthesized. A series of new 1H-pyrazol-4-yl diazene (**2a-h**) derivatives were synthesized from reaction of the obtained starting material and various hydrazines. The synthesized compounds were confirmed by spectral methods such as elemental analysis, IR and NMR. Antibacterial activity of the compounds were investigated by disc diffusion method against to Gram (+) and Gram (-) bacteria. Gentamicin and Cefotaxime antibiotics were used as the control group. None of the doses showed any antibacterial activity compared to the control.

Keywords: Antimicrobial, control group, hydrazine, hydrazono, pyrazole

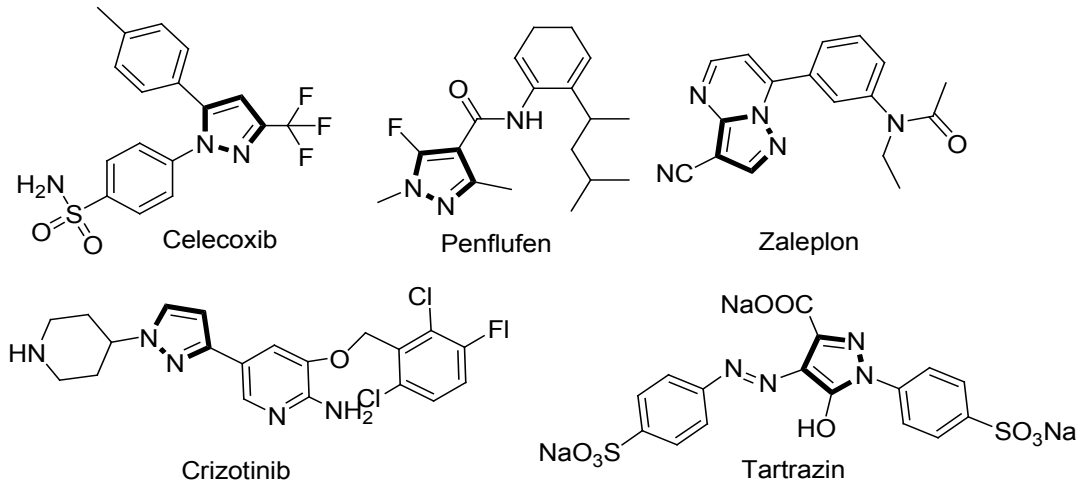
¹ Havva KURT (0000-0002-2951-1934), Muş Alparslan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji Bölümü, Muş, Türkiye
² Adnan ÇETİN (0000-0001-6487-9489), Muş Alparslan Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi, Muş, Türkiye
³ Sedat BOZARI (0000-0001-5265-2236), Muş Alparslan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji Bölümü, Muş, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Adnan Çetin, adnancetin49@yahoo.com

GİRİŞ

Heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturan pirazol türevi bileşikler kayda değer biyolojik aktiviteye sahip olmaları nedeniyle sentetik kimyacılar için son derece önemli hedef moleküllerdir. Çünkü bu moleküllerin göstermiş olduğu kendine has biyolojik aktivite özelliklerinden dolayı pirazol türevlerine olan ilgi günümüzde hızlı bir şekilde artmaktadır. Ayrıca pirazol türevleri antidepresan, anti-piretik, antimikrobiyal, anti-inflammatuar, analjezik, herbisit ve insektisit gibi biyolojik aktivite özelliklerinden dolayı farmasötik kimyada üzerinde en fazla araştırma yapılan bileşik grupları arasında yer almaktadır (Radi, 2010; Hamama et al., 2012; Kaushik et al., 2012; Isloor

et al., 2013; Küçükgül ve Şenkardeş, 2015; Çetin ve Bildirici, 2016). Aynı zamanda pirazol bileşiklerinin sentezi, sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ve biyoaktif özelliklerinin incelenmesi ilaç kimyasında ve sentetik organik kimyada giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

Şekil 1'de görüldüğü gibi kanser tedavisinde kullanılan Crizotinib, yaygın bir insektisit olarak kullanılan Fipronil, insomnia tedavisi için kullanılan Zaleplon ve antifungal etkiye sahip Penflufen gibi pirazol yapısı ihtiva eden bu bileşikler ticari satılan pirazollere örnek verilebilir (Hainzl and Casida, 1996; Sanger et al., 1996; Walsh et al., 1998; Adam et al., 2012; Shaw et al., 2013).



Şekil 1. Bazı önemli sentetik pirazoller

Bu çalışmalara ek olarak pirazol türevleri birçok alanda başarıyla kullanılmıştır. Örneğin pirazol grubu ihtiva eden polimerler, ışık yayan diyotlar (LED) ve transistor gibi optoelektronik cihazlar için kullanılabilir oldukları görülmüştür (Gondek, 2013; Stakhira et al., 2011; Villafañe et al., 2015; Varghese et al., 2017). Bu yüzden pirazol yapısı ihtiva eden bileşikler optik sabitleri, optik bant aralığı, kırılma indeksi ve kimyasal özellikler açısından bilimsel ve endüstriyel alanlarda potansiyel kullanımları araştırılmıştır (Zolfigol et al., 2016; Çetin ve ark., 2017; Dohare et al., 2017). Çünkü buna benzer yapılar sahip olduğu optik özelliklerinden dolayı foto reseptörler, ışık yayan diyot, güneş pili, ince-film transistor, elektrokromik cihaz, şarj olabilen pil, gibi birçok elektro-optik ve opto-elektronik uygulamalar için potansiyel malzemeler olarak son yıllarda çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Gondek, 2013). Diğer bir örnek pirazol yapısı ihtiva

eden Tartazin adlı bileşiktir. Bu sentetik bileşik limon sarısı rengi olan bir gıda boyasıdır. Ticari olarak gıda ve kozmetik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Joule and Mills, 2012). Gıda ve boya sanayisinde kullanım alanlarının yaygın olması dünya çapında üzerinde en fazla araştırma yapılan bileşik ve ekonomik önemi en hızlı artan bileşiklerden biri olmasına neden olmuştur. Bizimde sentezlediğimiz bileşikler bu alanda kullanılabilir potansiyele sahip olabilme ihtimali olması çalışmamızın bu yönüyle değerlendirme durumunu ortaya çıkarmıştır. Pirazol türevleri göstermiş oldukları biyolojik aktivitelerden dolayı pestisit ve insektisit olarak tarım endüstrisinde ve ilaç tasarımı olarak kullanıldıklarından eczacılık gibi endüstriyel alanlarda ayrıca fiziksel aktivitelerden dolayı da çok çeşitli teknoloji endüstrisinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu nedenle bu tür heterosiklik moleküllerin sentezi güncel bir konu olarak araştırmacılar tarafından

çalışılmaktadır. Bu moleküllerin elde edilmesi ve çeşitlendirilmesi için geliştirilen yöntemler gün geçtikçe daha fazla önem verilmektedir. Pirazol halkası ihtiva eden bileşiklerin en önemli sentez yöntemlerini kısaca özetlersek; 1,3-dikarbonil, α , β -doymamış karbonil bileşikleri ve β -enaminonları gibi bileşikler içeren uygun hidrazinlerin siklokondensasyon reaksiyonu ile pirazol eldesi genel olarak yaygın kullanılan bir reaksiyondur (Heller and Natarajan, 2006;Fustero et al., 2011;Çetin, 2016;Radfar et al., 2016). Bu çalışmada, öncelikle başlangıç maddesi soğuk ortamda aşırı asit muamelesiyle diazolama reaksiyonu sonucu substitue 1,3-dikarbonil yapısına sahip **1** bileşiği elde edildi. Sonra çeşitli hidrazinlerle **1** bileşiği uygun ortamda etkileştirilerek substitue pirazol türevlerine dönüştürüldü. Sonra sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiflikleri araştırıldı.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasal Maddeler

Başlangıç maddesi olan etil 1-(4-bromofenil)-2-(1,3,5-trifenil-1H-pirazol-4-(5H)-ilden)hidrazin literatürde gösterildiği gibi elde edilip, yeni bir seri 1H-pirazol-4-il diazen türevleri hazırlanmıştır. Kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Sigma ve Aldrich firmalarından ithal edilen özel reaktifler olup, analitik saflıktadırlar. Reaksiyon ortamında maddelerin tespiti için ince tabaka kromatografisi olarak Merck marka 0.25 mm silika jel ile kaplı 20×20 cm çapındaki tabakalar kullanıldı. Erime noktaları Electro termal IA9000 cihazından alınmıştır. İnfrared spektrumları Matson 1000 FT-IR spektrometre cihazı üzerinden alınmıştır. Bant genişlikleri cm^{-1} cinsinden verilmiştir. Nükleer Magnetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) spektrumları Bruker Instrument Avance Series-Spectrospin DPX-400 Ultra Shield cihazı üzerinden, içerisinde referans miktarda TMS bulunan CDCl_3 çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Kimyasal kaymalar (δ) ppm birimi ile verilmiştir.

Bileşiklerin Sentezi

2-(2-(4-bromofenil)hidrazin)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (**1**)

Literatüre göre sentezlendi (Bustos et al., 2011). Verim:90%, E.N 300 °C

Yeni 1H-Pirazol-5(4H)-on (2a-h) Türevlerinin Sentezi

50 ml'lik bir balon içerisine çıkış bileşiği **1** (0.1 g, 0.25 mmol) ve sülfürik asit (0,75 mmol) etanol (5 ml) içinde çözüldü. Karışıma etanol (5 ml) içinde çözülmüş uygun hidrazinler (0.25 mmol) (hidrazin hidrat, metil hidrazin, etil hidrazin, fenil hidrazin, 2,5-dimetil fenil hidrazin, 3,4-dimetil fenil hidrazin ve 2-nitrofenil hidrazin) damla damla eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 4 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığında kendi halinde soğumaya bırakıldı. Bir süre sonra oluşan çökelek süzülüp kurutuldu. Ürünler etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı.

1-(4-bromofenil)-2-(3,5-difenil-4H-pirazol-4iliden)hidrazin (**2a**)

1 ve hidrazin hidrat kullanıldı. **2a** genel prosedüre göre sentezlendi. Verim: 0.09 g, 80%. EN 165-167 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.8 (*br.s*, 1H, -NH), 8.0-6.5 (m, 14H, Ar-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161.2, 158.2, 146.4, 142.1, 137.8, 132.5, 131.1, 130.5, 129.6, 129.2, 128.7, 128.4, 121.4, 109.6. IR (ν , cm^{-1}): 3142, 3062, 2921, 1610, 1496, 1444, 1316. Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrN}_4$ (403.27 g/mol): C, 62.54; H, 3.75; N, 13.89. Bulunan: C, 62.60; H, 3.71; N, 13.82.

1-(4-bromofenil)-2-(1-metil-3,5-difenil-1H-pirazol-4-il)diazen (**2b**)

1 ve metil hidrazin kullanıldı. **2b** genel prosedüre göre sentezlendi. Verim: 0.08 g, 72%. E.N 162-164 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.1-6.6 (m, 14H, Ar-H), 1.9 (s, 3H, $-\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160.0, 157.1, 142.3, 138.4, 133.1, 130.5, 129.6, 129.5, 129.4, 128.7, 128.3, 123.2, 110.5, 32.1. IR (ν , cm^{-1}): 3060, 2862, 1598, 1498, 1442, 1325. Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrN}_4$ (417.32 g/mol): C, 63.32; H, 4.11; N, 13.43. Bulunan: C, 63.31; H, 4.15; N, 13.39.

1-(4-bromofenil)-2-(1-etil-3,5-difenil-1H-pirazol-4-il)diazen (**2c**)

1 ve etil hidrazin kullanıldı. **2c** genel prosedüre göre sentezlendi. Verim: 0.09 g, 78%. EN 171-173 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.9-6.4 (m, 14H, Ar-H), 3.3 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.4 (t, 3H, $-\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 152.5, 142.7, 136.4, 133.0, 131.9, 130.7, 130.3, 129.7, 129.6, 129.4, 128.1, 123.0, 122.3, 110.6, 36.4, 15.9. IR (ν , cm^{-1}): 3064, 2875, 2221, 1609, 1498, 1444, 1316. Hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BrN}_4$ (431.34 g/mol):

C, 63.75; H, 4.88; N, 12.93. Bulunan: C, 63.79; H, 4.89; N, 12.92.

1-(4-bromofenil)-2-(1,3,5-trifenil-1H-pirazol-4-il)diazen (2d)

1 ve fenil hidrazin kullanıldı. **2d** genel prosedüre göre sentezlendi. Verim: 0.08 g, 66%. EN 181-184 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.0-6.3 (m, 19H, Ar-H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 150.3, 143.4, 141.0, 136.2, 133.4, 132.2, 131.2, 130.5, 130.2, 129.9, 129.3, 128.9, 128.4, 128.2, 127.5, 122.0, 109.7. IR (ν, cm⁻¹): 3064, 2871, 1606, 1497, 1442, 1321. Hesaplanan C₂₇H₁₉BrN₄ (479.38 g/mol): C, 67.65; H, 4.00; N, 11.69. Bulunan: C, 67.63; H, 4.03; N, 11.67.

1-(4-bromofenil)-2-(1-(2,5-dimetilfenil)-3,5-difenil-1H-pirazol-4-il)diazen (2e)

1 ve 2,5-dimetilfenil hidrazin kullanıldı. **2e** genel prosedüre göre sentezlendi. Verim: 0.1 g, 70%. EN 179-181 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.1-6.5 (m, 17H, Ar-H), 2.0 (s, 3H, -CH₃), 1.5 (s, 3H, -CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 151.1, 145.1, 142.0, 136.2, 134.6, 131.8, 130.5, 129.6, 129.4, 129.2, 129.1, 127.9, 127.8, 127.7, 127.3, 121.1, 112.1, 22.1, 16.7. IR (ν, cm⁻¹): 3062, 2856, 1601, 1497, 1442, 1324. Hesaplanan C₂₉H₂₃BrN₄ (507.43 g/mol): C, 68.64; H, 4.57; N, 11.04. Bulunan: C, 68.65; H, 4.52; N, 11.03.

1-(4-bromofenil)-2-(1-(3,4-dimetilfenil)-3,5-difenil-1H-pirazol-4-il)diazen (2f)

1 ve 3,4-dimetilfenil hidrazin kullanıldı. **2f** genel prosedüre göre sentezlendi. Verim: 0.09 g, 72%. EN 182-184 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.1-6.3 (m, 17H, Ar-H), 1.9 (s, 3H, -CH₃), 1.6 (s, 3H, -CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 156.3, 144.2, 137.5, 131.3, 131.0, 130.4, 129.9, 129.6, 129.2, 129.1, 128.8, 128.2, 126.1, 121.9, 109.8, 21.6, 17.1. IR (ν, cm⁻¹): 3066, 2871, 1603, 1498, 1442, 1317. Hesaplanan C₂₉H₂₃BrN₄ (507.42 g/mol): C, 68.64; H, 4.57; N, 11.04. Bulunan: C, 68.66; H, 4.59; N, 11.01.

1-(4-bromofenil)-2-(1-(4-bromofenil)-3,5-difenil-1H-pirazol-4-il)diazen (2g)

1 ve 4-bromo fenil hidrazin kullanıldı. **2g** genel prosedüre göre sentezlendi. Verim: 0.11 g, 75%. EN 202-204 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.1-6.5 (m, 18H, Ar-H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 155.7, 146.4, 142.8, 139.5, 131.2, 130.8, 130.7, 129.7, 129.6,

129.5, 129.3, 128.5, 127.7, 121.7, 122.2, 109.3. IR (ν, cm⁻¹): 3062, 2864, 1609, 1497, 1444, 1323. Hesaplanan C₂₇H₁₈Br₂N₄ (558.28 g/mol): C, 58.09; H, 3.25; N, 10.04. Bulunan: C, 58.03; H, 3.24; N, 10.02.

1-(4-bromofenil)-2-(1-(2-nitrofenil)-3,5-difenil-1H-pirazol-4-il)diazen (2h)

1 ve 2-nitro fenil hidrazin kullanıldı. **2h** genel prosedüre göre sentezlendi. Verim: 0.09 g, 66%. EN 199-201 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.0-6.3 (m, 18H, Ar-H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 159.6, 144.1, 141.5, 139.3, 133.1, 132.4, 131.7, 131.6, 131.2, 130.1, 130.0, 129.9, 129.8, 129.1, 128.8, 126.8, 122.3, 121.4, 109.8. IR (ν, cm⁻¹): 3065, 2871, 1604, 1496, 1442, 1315. Hesaplanan C₂₇H₁₈Br₂N₅O (524.38 g/mol): C, 61.84; H, 3.46; N, 13.36. Bulunan: C, 61.86; H, 3.45; N, 13.34.

Çalışmada Kullanılan Mikroorganizmalar

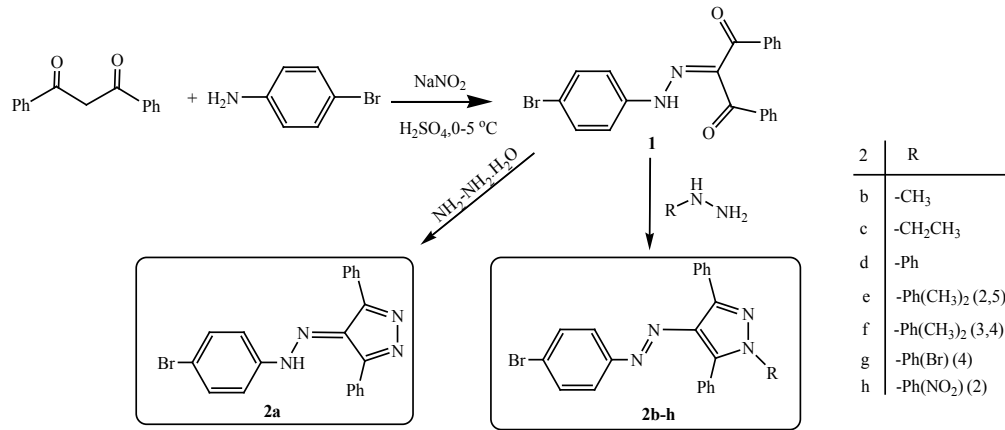
Sentezlenen bileşiğin anti mikrobiyal aktivitesini ölçmek amacıyla *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883, *Esheria coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Bacillus megatarium* ATCC 14581, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 ve *Bacillus subtilis* ATCC 6633 bakterileri kullanıldı.

Antibakteriyel Aktivite Ölçümü

Sentezlenen bileşikler yukarıda bahsedilen mikroorganizmalara karşı muhtemel antimikrobiyal aktivitesi disk difüzyon yöntemiyle belirlendi. Pozitif kontrol olarak Gentamisin ve Cefotaxime antibiyotik diskleri kullanıldı (Zaidan et al., 2005). Sentezlenen maddeler, %10'luk DMSO'da çözülerek altı (0.03125, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5 ve 1 mg/μl) farklı dozda hazırlanmış 10 mm'lik steril Oxoid disklerle 10 μl yüklenerek bakterilere uygulandı. Mikroorganizmalar uygun besi yeri ve sıcaklıkta bir gece etüvde bekletildikten sonra oluşan zonlar ölçüldü.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Substitüe pirazollerin sentezinin ilk aşamasında, 2-(2-(4-bromofenil)hidrazin)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (**1**) bileşiği literatüre göre sentezlendi (Bustos et al., 2011). Başlangıç bileşiği olan **1** 1,3-difenilpropan-1,3-dion ve 4-bromoanilin'in soğuk ortamda diazolama reaksiyonu sonucu elde edildi (Şekil 2).



Şekil 2. 1 ve 2a-h bileşiklerinin sentezi

Çıkış bileşiği sentezlendikten sonra hidrazinlerin kondensasyon reaksiyonu ile tepkimeye girmesi sonucu 1H-pirazol-4(5H)-iliden (2a-h) bileşikleri

elde edildi. Yeni sentezlenen bileşikler için kullanılan hidrazinler ve elde edilen ürünlerin verimleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Sentezde kullanılan hidrazinler, elde edilen ürünler, erime noktaları ve verimleri

Bileşik	Hidrazin	Ürün	Erime Noktası (°C)	Verim (%)
1a	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		165-167	80
1b	$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{H}$		162-164	72
1c	$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{H}$		171-173	68
1d			181-184	66
1e			179-181	70
1f			182-184	72
1g			202-204	75
1h			199-201	66

Uygun reaksiyon şartlarında **1** ve çeşitli hidrazinlerin halkalaşma reaksiyonu sonucu elde edilen 1*H*-pirazol-4(5*H*)-iliden (**2a-h**) bileşiklerinin verimleri ortalama % 66-80 arasındadır. **2a-h** bileşiklerin yapı tayinleri esas olarak IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi cihazlarına dayanmaktadır. Elde edilen yeni **2a**'nın IR spektrumuna bakıldığında 3142 cm⁻¹ gözlenen pik -NH bağı gerilme titreşiminden, 3060 cm⁻¹ aromatik halkanın -CH titreşimleri ve 1610 cm⁻¹ -C=N imin gözlenen titreşim sinyallerinden kaynaklandığı söylenebilir. ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde δ= 161.2 (C=N veya C-4), 150.2 (C-3) ve 146.4 (C-5) ppm de görülen sinyallerin pirazol halkasındaki karbon atomlarına işaret ettiği ve ¹H NMR spektrumuna bakıldığında ise δ= 8.1 ppm de gözlenen sinyallerin -NH protonlarından kaynaklandığı söylenebilir. Sentezlenen yeni **2b-h** bileşiklerinin IR spektrumuna bakıldığında sırasıyla 3226-3124 cm⁻¹ arasında -NH titreşimlerinin, 1598-1552 cm⁻¹ arasında aromatik halkadaki (C=C) titreşim sinyallerinin ve 3082-3060 cm⁻¹ arasında ise aromatik (-CH) protonlarının sinyallerinin olduğu görülmektedir. Karakteristik ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde pirazol halkasındaki 159.6-152.3 ppm arasında (C-3), 112.1-109.4 ppm arasında (C-4) ve 147.2-143.4 ppm arasında (C-5) karbonlarının pikleri görülmektedir. Tüm sentezlenen bileşiklerin spektral verileri detaylı şekilde gözden geçirildiğinde ön

görülen yapılar ile sonuçların hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu gözlemlendi (Çetin ve Bildirici, 2016). Sentezlenen bileşiklerin DMSO'da çözünen altı farklı dozda uygulandığı ve farklı mikroorganizmalara karşı herhangi bir antibakteriyel aktivite göstermediği belirlendi.

SONUÇ

Sonuç olarak, ilk defa tarafımızca sentezlenen pirazol türevleri ortalama verimlerle elde edildi. Sentezlenen bileşikler spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiflikleri incelendi ve biyolojik aktivite göstermediği bulunmuştur. Ancak literatürde buna benzer bileşiklerin gıda alanında, endüstriyel ve sanayi alanlarında kullanıldıkları görülmüştür. Bizim çalışmada elde edilen bileşikler bu alanlarda aktivite gösterebilecek potansiyele sahip olma özelliğiyle önemli olacağı düşüncesindeyiz.

TEŞEKKÜR

Muş Alparslan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na (Proje no: MSÜ15-EMF-G05) çalışmamıza sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Adam NM, Wilson SP, Duvert P, 2012. The development of penflufen as a seed treatment for potatoes in northern Europe. In The Dundee Conference. Crop Protection in Northern Britain, 28-29 February 2012, Cambridge.
- Bustos C, Alvarez-Thon L, Cárcamo JG, Garland MT, Sánchez C, 2011. 2-[2-(4-Bromophenyl)hydrazinylidene]-1,3-diphenylpropane-1,3-dione, Acta Crystallographica E 67: 1426-1431.
- Cetin A, Gündüz B, Menges N, Bildirici I, 2017. Unsymmetrical pyrazole-based new semiconductor oligomer: synthesis and optical properties, Polymer Bulletin 74: 2593-2604.
- Çetin A, 2016. Synthesis of pyrazoles via electrophilic cyclization of alkynes containing thiophene, Letters in Organic Chemistry 13: 310-315.
- Çetin A, Bildirici İ, 2018. A study on synthesis and antimicrobial activity of 4-acyl-pyrazoles, Journal of Saudi Chemical Society, 22:279-296
- Dohare P, Ansari KR, Quraishi MA, Obot IB, 2017. Pyranpyrazole derivatives as novel corrosion inhibitors for mild steel useful for industrial pickling process: Experimental and Quantum Chemical study, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 52: 197-210.

- Fustero S, Sánchez-Roselló M, Barrio P, Simón-Fuentes A, 2011. From 2000 to Mid-2010: a fruitful decade for the synthesis of pyrazoles, Chemical Reviews 111: 6984-7034.
- Gondek E, 2013. Photovoltaic solar cells based on pyrazole derivative, Materials Letter 112: 94-99.
- Hainzl D, Casida JE, 1996. Fipronil insecticide: novel photochemical desulfinylation with retention of neurotoxicity, Proceedings of the National Academy of Sciences 93: 12764-12767.
- Hamama WS, El-Gohary HG, Soliman M, Zoorob HHA, 2012. Versatile synthesis, pm3-semiempirical, antibacterial and antitumor evaluation of some bioactive pyrazoles, Journal Heterocyclic Chemistry 49: 543-554.
- Heller ST, Natarajan SR. 2006. 1,3-Diketones from acid chlorides and ketones: a rapid and general one-pot synthesis of pyrazoles, Organic Letters 8: 2675-2678.
- Isloor AM, Vijesh AM, Shetty P, Sundershan S, Fun HK, 2013. New pyrazole derivatives containing 1, 2, 4-triazoles and benzoxazoles as potent antimicrobial and analgesic agents, European Journal Medicinal Chemistry 62: 410-415.
- Joule JA, Mills K, 2012. Heterocyclic chemistry at a glance. Third Edition, London, UK. 230 p.
- Kaushik D, Kumar R, Khan SA, Chawla G, 2012. Pharmacological screening for anti-inflammatory, analgesic activity of pyrazolyl

- derivatives along with molecular docking studies. *Med Chem Res* 21: 3646-3655.
- Küçükgül ŞG, Şenkardeş S, 2015. Recent advances in bioactive pyrazoles. *Euro J Med Chem* 97: 786-815.
- Radi S, Salhi S, Radi A, 2010. Synthesis and preliminary biological activity of some new pyrazole derivatives as acyclonucleoside analogues. *Lett Drug Des Discov* 7: 27-30.
- Sanger DJ, Morel E, Perrault G, 1996. Comparison of the pharmacological profiles of the hypnotic drugs, zaleplon and zolpidem. *Euro J Pharma* 313: 35-42.
- Shaw AT, Kim DW, Nakagawa K, Seto T, Crinó L, Ahn MJ, Wu Y L, 2013. Crizotinib versus chemotherapy in advanced ALK-positive lung cancer, *New England Journal of Medicine*, 368: 2385-2394.
- Stakhira P, Cherpak V, Khomyak S, Volynyuk D, Hotra Z, Voznyak L, Oliynyk O, 2011. Properties of 2, 6-di-tert-butyl-4-(2, 5-diphenyl-3, 4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl)-phenol as hole-transport material for life extension of organic light emitting diodes. *Opt Mater* 33: 1727-173.
- Varghese B, Al-Busafi SN, Suliman FO, Al-Kindy SM, 2017. Unveiling a versatile heterocycle: pyrazoline-a review, *RSC Advances*, 7: 46999-47016.
- Villafañe F, Gómez-Iglesias P, Guyon F, Khatyr A, Ulrich G, Knorr M, Martín-Alvarez JM, 2015. Luminescent rhenium (I) tricarbonyl complexes with pyrazolyamidino ligands: photophysical, electrochemical, and computational studies. *Dalton Transactions* 44: 17516-17528.
- Walsh JK, Fry J, Erwin CW, Scharf M, Roth T, Vogel GW, 1998. Efficacy and tolerability of 14-day administration of zaleplon 5mg and 10mg for the treatment of primary insomnia, *Clinical Drug Investigation* 16: 347-354.
- Zaidan MR, Noor Rain A, Badrul AR, Adlin A, Norazah A, Zakiah I. 2005. In vitro screening of five local medicinal plants for antibacterial activity using disc diffusion method. *Trop Biomed* 22: 165-170.
- Zolfigol MA, Ayazi-Nasrabadi R, Bagheri S, Khakyzadeh V, Azizian S, 2016. Applications of a novel nano magnetic catalyst in the synthesis of 1, 8-dioxo-octahydroxanthene and dihydropyrano [2, 3-c] pyrazole derivatives, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 418: 54-67.

Atatürk Üniversitesi Merkezi Açık-Yeşil Alandaki Fiziki Değişim Memnuniyetinin Belirlenmesi

Ayşegül AKSU¹, Hasan YILMAZ¹

ÖZET: Üniversiteler eğitim ve öğretim kurumları olmalarının yanı sıra aynı zamanda sosyo-ekonomik ve kültürel bir dizi işlevleri yerine getirmektedir. Üniversite yerleşkelerinde uygun peyzaj tasarımlarıyla başta öğrenciler olmak üzere eğitim ve öğretim kadrosuna yaşanabilir dış mekan oluşturulması oldukça önemlidir. Özellikle Erzurum gibi soğuk iklim şartlarına sahip yerleşkelerde kışları uzun geçmesinden dolayı kısa olan konforlu iklim aralıklarında dış mekanda zaman geçirmeye karşı olan özlem daha fazla olmaktadır. Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Yerleşkesinde, merkezi açık yeşil alanda peyzaj tasarımı yapılan alanın yapım öncesi ve yapım sonrası kullanıcı memnuniyetini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla, öğrenciler, öğretim üyeleri ve memurlarla farklı dönemlerde 2 anket çalışması yapılmıştır. Anket sonuçlarına göre peyzaj tasarımı yapılmadan önce kullanıcıların alanı görsel (74.2) ve bitkisel tasarım yönünden zayıf buldukları (71.6) saptanmıştır. Bu nedenlerle, bu alanın öncelikli kullanıcıları olan öğrenci ve üniversite çalışanlarına daha konforlu hizmet sunacak bir duruma getirecek bir tasarım yapılmasına ihtiyaç olduğu sonucuna varılmıştır. Nitekim peyzaj tasarım uygulaması sonrası yapılan anketlerle kullanıcı memnuniyetinin arttığı, katılımcıların %75.6'sının alanda yapılan tasarımın gerekli olduğuna inandıkları ve tasarım yapılan bu alanın üniversiteye prestij kazandırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kampus planlama, öğrenci memnuniyeti, üniversite yerleşkesi, yerleşke planlama

Measuring the Satisfaction Regarding Physical Renovation of the Central Open-Green Square in Atatürk University

ABSTRACT: Universities perform a series of socio-economic and cultural functions in addition to being educational institutions. It is of great importance to provide a livable outdoor for academic staff and particularly for students through suitable landscape designs in university campuses. In campuses, particularly those which take place in cities with cold climate such as Erzurum, people long for spending time outside at short intervals of comfortable seasons since winters last for long. This study was carried out in order to reveal user satisfaction for pre-design and post-design of open green field at Atatürk University where landscape design was performed. Therefore, two questionnaires were conducted to students, academic staff, and officers at different time. According to the results, it was pointed out that users found the field as being poor in terms of visuality (74.2) and botanical design (71.6) before landscape design. In this sense, it was concluded that it is really needed such a design that will offer more comfortable service for the students and academic staff who are the primary users of this field. In fact, through the questionnaire carried out after landscape design, it was demonstrated that user satisfaction has arisen, 75.6% of the participants believe that landscape design is of necessity, and the field which was designed has brought prestige for the university.

Keywords: Campus planning, settlement design, student satisfaction, university campus

¹ Ayşegül AKSU (0000-0002-6720-0256), Hasan YILMAZ (0000-0003-3768-4760), Atatürk Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ayşegül AKSU, aysegulaaksu@hotmail.com

* Bu çalışma Ayşegül AKSU'nun Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

GİRİŞ

Üniversiteler ülkelerin sosyal, kültürel ve ekonomik yönden kalkınabilmesi, gelişebilmesi, ilerleyebilmesi ve ülkeler arası ilişkilerde geri kalmaması açısından büyük öneme sahiptir (Irgatoğlu, 2011).

Öğrencilerin mesleki, sosyal, psikolojik açıdan yetişmelerini ve olgunlaşmalarını sağlamayı hedefleyen üniversitelerin, hem fiziksel, hem akademik hem de sosyal kalitesi fazlasıyla önem taşımaktadır. Bütün kullanıcıların bir arada zaman geçirebilmeleri için memnun edici biçimde planlanması, tasarlanması ve uygulanması gerekmektedir (Yazıcı, 2007). Yerleşke planlaması yapılırken birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Yerleşkelerin fiziksel planlamasındaki planlama ve tasarım ilkelerinin incelendiği birçok çalışma yapılmış ve benzer yaklaşımlarda bulunulmuştur (Benli, 1998; Sönmez, 2003; Oruçkaptan, 2003; Bodur ve ark., 2005).

Açık-yeşil alanların önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Dolayısıyla ağaçlar kentsel peyzajın bir parçası olarak görülmekte, kentsel mekanlarda ağaçların varlığı yerleşimlere universal kent özelliği katmaktadır. Yerleşke planlamasında açık yeşil alanlar; ekolojik, ekonomik, estetik, rekreasyonel ve psikolojik bir çok fonksiyonları yerine getirirler (Yılmaz ve Irmak, 2012).

Üniversite yerleşkeleri kapladıkları alan bakımından kent ekolojisini önemli ölçüde etkilemekte ve iklimi oluşturma açısından büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple bitkilendirme çalışmalarına özen gösterilmelidir (Irgatoğlu, 2011).

Ülkemizde üniversite yerleşke planlaması üzerine çok sayıda çalışma yapılmış olup (Benli, 1998; Çınar, 1998; Sönmez, 2003; Çorbacı ve ark., 2005; Yılmaz ve Yılmaz, 2005; Tolon, 2006; Özer, 2008; Erdoğan, 2009; Irgatoğlu, 2011; Koç, 2011; Tetik, 2013), bu çalışmalarda optimum fiziki planlamanın gerekliliği üzerinde durulmuştur. Yurtdışında ise yerleşke fiziki planlamasına yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. (Abu-Ghazze,

1999; Hall, 2006; Silverman, 2008, Lau and Yang, 2009; Asadi-Shekari et al., 2014; Lau et al., 2014; Matloob et al., 2014; Türk, 2015).

Üniversite yerleşkelerinin fiziki planlamasına ek olarak alan kullanıcıların taleplerini içeren yerli ve yabancı çalışmalar yürütülmüştür (Yıldızoğlu, 2006; Yazıcı, 2007; Ayvaci, 2009; Ertekin ve Çorbacı, 2010; Hipp et al., 2015; Hossini et al., 2015; Sedaghatnia et al., 2015).

Atatürk Üniversitesi Yerleşkesinde; Atatürk Üniversitesi Yerleşkesinin planlamasında yapılan hatalar ve çözüm yolları (Kaplan, 1996) , *Pinus slyvestris L.* ve *Populus nigra*'nın gürültüyü azaltma üzerine etkisi (Özer ve ark., 2008), Atatürk Üniversitesi öğrencilerinin rekreasyonel eğilimleri (Turgut ve ark., 2009), Atatürk Üniversitesi yerleşkesinde görsel kalite analizi (Demirci, 2010), Atatürk Üniversitesi Yerleşkesinde insanların bilinç ve duyarlılık düzeylerinin belirlenmesi (Demircioğlu ve ark., 2011), Atatürk Üniversitesi yerleşkesi ve yerleşke bitkilendirmesi (Yılmaz ve Irmak, 2012) ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmanın amacı

Çalışmada Atatürk Üniversitesi merkez yerleşkesinin; alan kullanıcı memnuniyetini ortaya koymak, öncelikle çok sayıda fakülte ve hizmet binasının bulunduğu merkez yerleşkenin mevcut rekreasyonel talepleri yerine getirme potansiyelini ve mevcut sorunlarını tespit etmek, bu alanda yapılan peyzaj tasarımının kullanıcı memnuniyetini belirlemek ve ortaya çıkan sonuçların yerleşke planlama ve tasarımına veri oluşturması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmanın materyalini Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ile Eğitim Fakülteleri arasında bulunan açık alan oluşturmaktadır (Şekil 1).



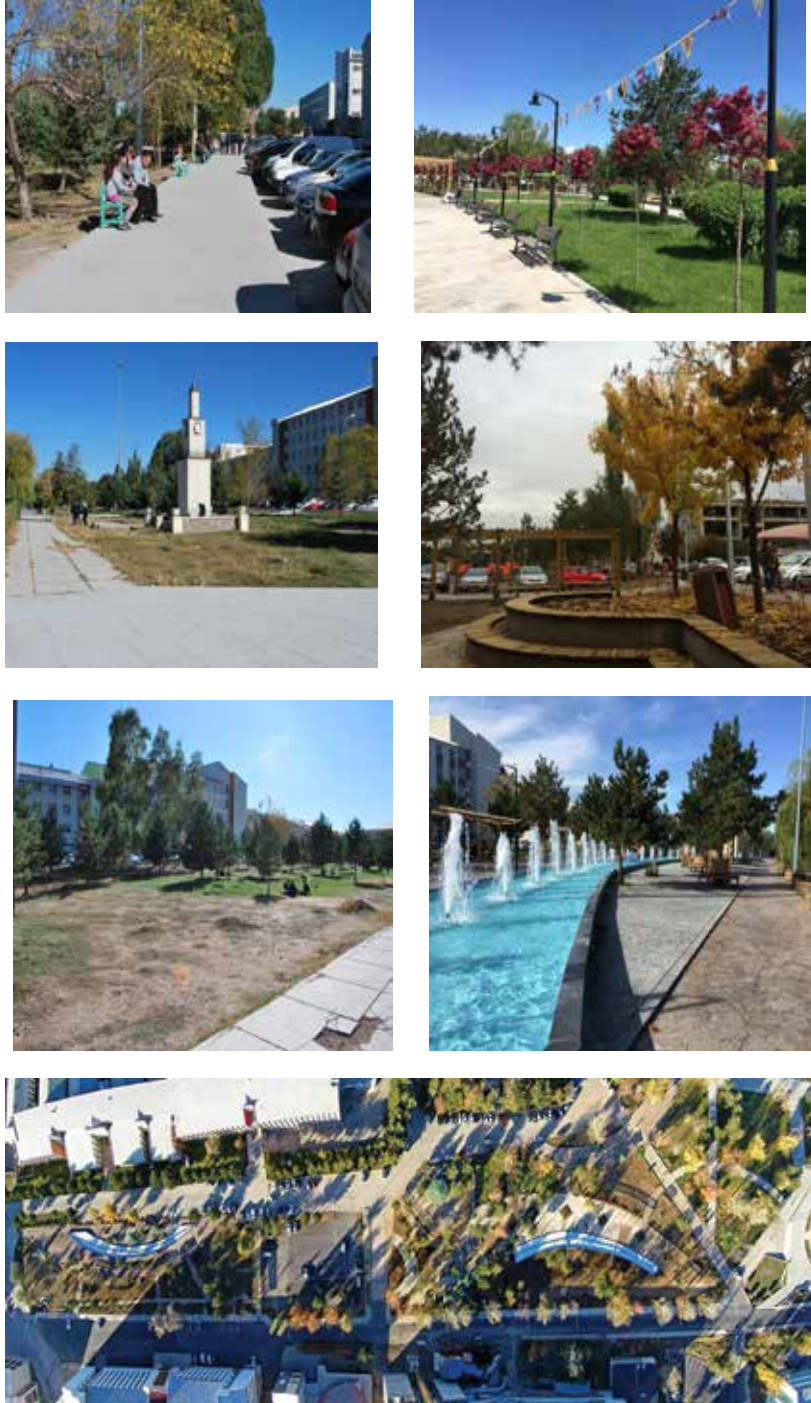
Şekil 1. Çalışma alanının uydu görüntüsü

Tasarım alanının peyzaj düzenlemesi yapılmadan önceki mevcut durumunu, saat kulesi, tören alanı, yürüme yolu, otopark, araç yolu, çim yüzeyler ve rastgele dikilen ağaçlar oluşturmaktadır (Şekil 2).

Çalışma alanı için 2014 yılında Prof. Dr. Hasan Yılmaz tarafından peyzaj tasarım projesi hazırlanmıştır. Projenin ihalesi Atatürk Üniversite Yapı İşleri ve Teknik Daire Başkanlığı tarafından yapılmış, proje uygulaması ise Eylül 2014 tarihinde genel sekreterlik

tarafından başlatılmıştır. Kasım 2015 tarihinde ise proje uygulaması tamamlanmıştır.

Yapılan peyzaj tasarımı sonucu alanda; sert yüzeyler/ teras, otopark, yol sirkülasyonları, bitkisel tasarım uygulamaları, oturma birimleri (açık ve kapalı), 2 adet informal havuz, küçük amfi, aydınlatma üniteleri, donatılar (çöp kutusu, bank, çiçek kasası), 1 adet küçük kafeterya mevcuttur (Şekil 2).



Şekil 2. Alanın peyzaj tasarımı yapılmadan önceki ve sonraki mevcut durumu

Yöntem

Çalışma alanı olan üniversite merkez açık yeşil alanda peyzaj tasarım projesi uygulaması yapılmadan önceki ve sonraki durumunun kullanıcı memnuniyeti bakımından karşılaştırması yapılmıştır. Öğrencilerle, öğretim görevlileri ve memurlarla farklı dönemlerde 2 anket çalışması ve bir ara değerlendirme yapılmıştır. Anketler; alanın birincil kullanıcı olmaları nedeniyle, alanda ve etrafındaki fakültelerde uygulanmıştır.

Oluşturulan standart anket soruları bireysel özellikler ile bireylerin alandan memnuniyet ve beklentilerini belirlemeye yönelik likert tipi derecelendirmeli sorular, çoktan seçmeli ve açık uçlu soruları içermektedir. Uygulanan anketlerdeki likert tipi beşli değerlendirmenin aralık sınırlarının hesaplanması aşağıda verilmiştir.

Anketlerin aralık sınırlarının hesaplanması: seçenek sayısı=5, aralık sayısı= 5-1 = 4, aralık katsayısı= 4 : 5=0.80, ortalama karşılaştırmalar esas

olmak üzere 1'den 5'e kadar olan beğeni sınırlarına göre değerlendirme yapılmıştır.

Alan içinde ve çevresinde 1. Anket döneminde 317 ve 2. anket döneminde 120 adet olmak üzere toplam anket sayısı 437'dir.. Anket sayıları tesadüfi örnekleme yöntemi ile belirlenmiştir.

Peyzaj tasarım süreci ve uygulama öncesinde alanın mevcut durumu hakkındaki görüşleri ve alanın tasarım gerekliliğini belirlemek amacıyla karşılıklı olarak bire bir anket uygulanmıştır (Şekil 3). Daha sonra uygulama çalışmaları sırasında bitkisel tasarım uygulamaları başlamadan önce, sadece sert zemin uygulaması bitirildikten sonra yapım aşamasındaki uygulamaların mevcut durumu ile ilgili memnuniyeti ve beklentiyi belirlemek amacıyla alanda öğrenci, öğretim görevlisi, memur ayrımı gözetmeksizin 30 kişi ile karşılıklı soru cevap şeklinde sözlü bir ara değerlendirme yapılmıştır. Peyzaj tasarım projesi uygulaması sonrasında alanın son durumunun kullanıcı memnuniyetini ortaya koymak amacıyla 2. anket çalışması yapılmıştır.



Şekil 3. Alanda yapılan anket çalışması

Bu anketlerin değerlendirilmesinde istatistiksel analizler SPSS for Windows 22.00 istatistik programı ile yapılmıştır. Elde edilen verilerin analizinde aritmetik ortalama, standart sapma, ki-kare testi, tek yönlü varyans analizi, LSD post hoc testi ve t testi olarak 6 farklı istatistiksel analiz kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ülkelerin sosyal, kültürel ve ekonomik açıdan gelişebilmesi ve ülkelerarası ilişkilerde geri kalınmaması için üniversiteler çok önemlidir. Ülkenin ihtiyaç duyduğu hizmet alanlarında uzman işgücü yetiştiren üniversiteler, toplumun ihtiyacına uygun yeni

bilgiyi üretip, bunu gelecek kuşaklara aktarırken aynı zamanda toplumun ufkunu açarak sürekli gelişmesini sağlamaktadırlar (Karakaş, 1999). Yurtdışındaki (Cornel, Harvard, Cambridge, Oxford) ve ülkemizdeki (ODTÜ, Bilkent, Hacettepe, Boğaziçi) üniversitelerde de görüldüğü gibi fakülteler arasında kalan merkezi yeşil alanlar sadece yeşil alan olarak değil, öğrenci ve üniversite çalışanlarının vakitlerinin çoğunu geçirdiği, yoğun okul temposuna ara verip, ders aralarında sıkışık öğrenci kantinleri yerine açık havada nefes aldığı, psikolojik olarak rahatladığı, rekreasyonel aktivitelerde bulunduğu alanlar olarak kullanılmaktadır.

Üniversite yerleşkelerinde açık ve yeşil alanların genelde bir park şeklinde planlanması, gerek akademisyenler ve gerekse öğrencilerin huzurlu bir ortamda bulunması açısından oldukça önemlidir. Bu durum eğitim ve öğretimin kalitesine olumlu olarak yansır (Çorbacı ve ark., 2005).

Dış mekanlarda bir çok peyzaj düzenleme çalışmaları yapılmaktadır. Fakat yapılan düzenlemelerin beğenilip beğenilmediği kontrol edilmemektedir. Bu çalışmada ise Atatürk Üniversitesi yerleşkesindeki merkezi açık yeşil alanda öncelikle kullanıcıların rekreasyonel gereksinimleri 1. anket ile ortaya koyulmuş, sorunları tespit ettikten sonra bu doğrultuda hazırlanarak merkez açık yeşil alanda uygulamaya koyulan peyzaj tasarım projesinin yapımı aşamasında ara bir değerlendirme ve proje tamamlandıktan sonra da kullanıcı memnuniyetini bilimsel yolla test etmek amacıyla 2. anket uygulanarak otokontrol yapılmıştır.

Çalışma alanı üniversitenin en merkezi yerinde bulunmaktadır. Üniversite yerleşkesinin yaklaşık %70-80'i bu alanın etrafında konumlandığı için alanın yoğun kullanımı karşılayabilecek şekilde tasarlanması hedef kitle olan; öğrenci, öğretim görevlisi, memur ve lojman dokusuna kazandırılması yerleşke açısından büyük önem taşımaktadır.

Alanın mevcut durumu ve yapılacak yeni tasarımıyla ilgili soruları içeren 1. anket toplam 317 adet olmak üzere öğretim üyesi, memur ve öğrencilere yapılmıştır. Anket verilerine göre katılımcıların görsel (74.2) ve bitkisel tasarımı (71.6), oturma elemanlarını (87.4) ve çöp kutusu (57.7) gibi donatı elemanlarını yetersiz bulduğu, alanı en çok öğlen arası (%36.9), ders aralarında (%30.9) kullandığı, alanı en çok bölümlerine ve yurtlarına yakın olduğu için (%34.4) tercih ettikleri, mevcut durumda en çok yeşil alanlar

(%33.8) ve çim yüzeylerden (%24.3) memnun olduğu, oturma birimlerinin azlığı (%26.2) ve kirlilik-çöplerden (%21.1) memnun olmadığı, çalışma alanının yeni tasarımında en çok olmasını istedikleri donatıların açık oturma alanları (%88.6) ve geniş çim yüzeyler (%85.8) olduğu saptanmıştır.

Akademisyen, öğrenci ve memurların birinci ankete verdiği cevaplar açısından farklar incelendiğinde; alanı tercih etmelerinin en önemli sebebi açısından aralarındaki farklar anlamlı bulunmuştur ($\chi^2= 21.661$ $p=0.002$). “Başka alternatif olmadığı için” seçeneği akademisyen ve memurlara göre öğrenciler tarafından daha fazla seçilmiştir..

Çalışma alanı tam bitirilmeden, bitkisel tasarım uygulamaları başlamadan önce mevcut durumun mekan kullanıcıları üzerindeki etkilerini ortaya koymak amacıyla, alana gidilmiş ve bire bir görüşme yapılmıştır. Öğretim üyesi ya da öğrenci tercihi gözetmeksizin alanda 30 kişi ile karşılıklı olarak sözlü bir değerlendirme yapılmıştır. Görüşme yapılan kişiler genel olarak alanın proje uygulaması yapılmış halde olmasını istediklerini, üniversite yerleşkesinde yeterince çim alanının bulunduğunu, isteyenlerin bu alanları tercih edebileceğini ve bu yüzden proje alanının eskiden olduğu gibi geniş çim yüzey şeklinde kalmasının gerekmediğini aksine bu alanın birçok farklı alan kullanıma yer vermesi gerektiğini vurgulamışlardır. Alanda olması istenilen öğelerin ise; açık ve kapalı oturma alanları, kafe, bakımlı çim alanlar ve su yüzeyleri olduğu saptanmıştır. Ayrıca cevapların büyük çoğunluğu, alanda yapılacağı söylenen öğe ve tasarımların yapılıp uygulamaya geçeceği takdirde bu alanın kullanışlı, estetik ve gerekli olacağına inandıkları yönünde olmuştur.

Proje alanının yeni tasarımındaki memnuniyeti belirlemek amacıyla öğrencilere, daha sonrada öğretim üyeleri ve memurlara anket yapılmıştır. Peyzaj tasarım çalışmasında çim alanlar, bazı sınırlandırıcı elemanlar, mevsimlik çiçekler olmadan bitirilen son durumu ile ilgili olarak proje alanında 2. anket çalışması yapılmıştır. Uygulanan toplam anket sayısı 120'dir.

Proje alanının yeni tasarımındaki memnuniyeti belirlemek amacıyla yapılan 2. anket çalışması sonucunda; görsel tasarımın (%52.2), oturma alanlarının (%71.7), otoparkın (41.7), aydınlatma elemanlarının (77.5), bölümler arası yol sirkülasyonunun (%52.2) yeterli bulunduğu saptanmıştır. Ancak bitkisel tasarım

%38 yeterli bulunmuştur. Ayrıca katılımcıların alanı en çok ders aralarında (%37.5), öğlen arasında (%36.7) ve bölümlerine, yurtlarına yakın olduğu için (%46.8) tercih ettikleri, alanda kendilerini güvende hissettiği (%65), tasarımı yapılan alanda en çok pergola, çardaklar (%39.2) ve su yüzeylerini (%25.8) beğendiği, beğenilmeyen tasarımların ise bitkisel tasarım (%25.8) ve teraslar (%21.8) olduğu, katılımcıların alanı eski haliyle kalmasını istemediği (%69.2), alanda tasarım yapılmasının gerekli olduğuna inandıkları (%75.6) ve alanın üniversiteye prestij kazandırdığı (%61.7) sonucuna varılmıştır.

Bazı oranların düşük çıkma sebepleri sıralanacak olursa, mevsim kışa denk gelmesi katılımcıları yanılgıya düşürmektedir. Serme çim uygulamasının yapılmamış olması çim alanların az, terasların ise çok fazlaymış gibi görünmesine de sebep olmaktadır. Bahar ve yaz aylarında serme çim uygulaması yapıldığında, ağaçlar yapraklanıp çiçeklendiğinde, mevsimlik çiçekler dikildiğinde, çiçek kasaları çiçeklendirildiğinde, gölge yapan ağaçlar formlarına ulaştığında, su yüzeyler aktif edildiğinde, alan içerisindeki kafeterya da öğrenciye hizmet verme derecesine geldiğinde, çevresi masa ve oturma birimleri ile donatıldığında, çöp kutuları yerleştirildiğinde kullanıcıların memnuniyet derecesinin artacağı ve daha mutlu olacağı beklenmektedir.

Ayrıca Eğitim Fakültesinin önünde uzun zamandır inşaat çalışması devam ettiği için insanlarda bir bıkkınlık oluşmuştur. Bu sebeple alanla ilgili bazı görüşlerin olumsuz olması normaldir.

KAYNAKLAR

- Abu- Ghazze TM, 1999. Communicating behavioral reserch to campus design: factors affecting the perception and use of outdoor spaces at the university of Jardon. *Environment and Behavior*, 31(6): 764-804.
- Asadi-Shekari Z, Moeinaddini M, Shah MZ, 2014. A pedestrian level of service method for evaluating and promoting walking facilities on campus streets. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*, 38: 175-193.
- Ayvacı G, 2009. Üniversite kampüslerindeki dış mekan tasarımında kullanıcı gereksinimlerinin belirlenmesine yönelik bir araştırma. İTÜ Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 174s.
- Benli AC, 1998. A comparative study for university campus planning. Dokuz Eylül Üniv. Fen Bilimleri Enst., (Baılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 166s.

Akademisyen, öğrenci ve memurların ikinci ankete verdiği cevaplar açısından farklar incelendiğinde; öğrencilerin memurlara göre bitkisel tasarımı daha yetersiz bulduğu ($\chi^2=4.091$ p=0.019), öğrencilerin alanı bölümlerine, yurduma vs. yakın olduğu için ve başka alternatifleri olmadığı için, akademisyenlerin ise stres attığı için, öğrencilerin ders aralarında, memurların öğlen arasında ve saat 5'ten sonra ise akademisyen ve memurların bu alanı daha fazla kullanmayı tercih ettikleri sonucuna varılmıştır.

Çalışma öncesi ve sonrasını temsil eden 1. ve 2. ankete verilen cevapların aritmetik ortalaması karşılaştırıldığında; 2. anket de, görsel tasarım, bitkisel tasarım,otopark, oturma birimleri, aydınlatma elemanları yeterliliği ve insanların kendilerini güvende hissetme oranlarında artış görülmüştür.

SONUÇ

Sonuç olarak; bu alan için ortaya konan peyzaj tasarımdan öğrenci, akademisyen ve memurların memnun oldukları kanısına varılmıştır. Fakat peyzaj yaşayan bir süreçtir. Tam etkiyi ortaya koymak için zamana ihtiyaç vardır. Değişik mevsimlerde özellikle bitkisel tasarımın etkisi daha iyi ortaya çıkacağından alanla ilgili memnuniyet derecesinin artması beklenmektedir. Bu alanda ilkbahar, sonbahar ve kış dönemlerinde de anketler yapılarak memnuniyet derecelerinin zamana bağlı olarak değişim dereceeleri ortaya konmalıdır. Ortaya çıkan sonuçlara göre alan yönetimine yön verilmelidir.

- Bodur MN, Doygun H, Kuşat Gürün D, 2005. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Avşar yerleşkesinde fiziksel yapılanma çalışmalarının dünü, bugünü ve geleceği. II. Ulusal Üniversite Yerleşke Planlaması ve Çevre Düzenlemesi Çalıştayı, 9-10 Haziran 2005, Kahramanmaraş.
- Çınar E, 1998. Üniversite kampüs planlaması ve tasarımı üzerine bir araştırma. İTÜ Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 159s.
- Çorbacı ÖL, Gülez S, Topay M, 2005. ZKÜ merkez kampüsü ısı merkezi yolu ve çevresi peyzaj ve rekreasyon projesi. ZKÜ Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 7 (7): 24-34.
- Demirci E, 2010. Atatürk üniversitesi yerleşkesinin görsel kalite yönünden değerlendirilmesi. Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enst.,(Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 97s.

- Demircioğlu N, Yılmaz H, Yılmaz S, 2008. Effects of snow reflected light levels on human visual comfort. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144: 367-375.
- Demircioğlu N, Yılmaz H, Yılmaz S, 2011. Effects of personal characteristics on environmental awareness; a questionnaire survey with university campus people in a developing country, Turkey. *Scientific Research and Essays*, 6(2): 332-340.
- Erdoğan M, 2009. Dünya’da ve Türkiye’de üniversite yerleşkelerinin peyzaj planlama ve tasarımında, “üniversite başarımı ve sürdürülebilirlik” ilişkisinin irdelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 75s.
- Ertekin M, Çorbacı ÖL, 2010. Üniversite kampüslerinde peyzaj tasarımı, Karabük peyzaj tasarım projesi örneği. *Orman Fakültesi Derg.*, 10(1): 55-67.
- Hall DA, 2006. Participation in a campus recreation program and its effect on student retention. *Recreational Sports Journal*, 30: 40-45.
- Hipp JA, Gulwadi GB, Alves S, Sequeira S, 2015. The relationship between perceived greenness and perceived restorativeness of university campuses and student-reported quality of life. *Environment and Behavior*, 48(10): 1292-1308.
- Hossini SB, Azemati S, Elyasi N, Mozaffar F, 2015. The effect of the vitality level of university campuses on increasing social interaction and makin. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*, 170: 225-233.
- Irgatoğlu AN, 2011. Üniversite kampusları fiziksel gelişim ve tasarımı: Yozgat Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ kampusu örneği. Ankara Üniv. Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 240s.
- Kaplan K, 1996. Atatürk Üniversitesi kampüsü peyzaj planlamasında ortaya çıkan problemler ve çözüm yolları üzerine bir araştırma. Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 105s.
- Karakaş B, 1999. Üniversite kampuslerinin fiziksel gelişim planı hazırlama süreci ve Bartın orman fakültesinin bu bağlamda idelenmesi. ZKÜ. Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 202s.
- Koç A, 2011. Iğdır Üniversitesi yerleşkesinin peyzaj planlama ve tasarım ilkelerinin belirlenmesi. Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 126s.
- Lau S, Yang F, 2009. Introducing healing gardens into a compact university campus. *Design Natural Space to Create Healthy and Sustainable Campuses*. *Landscape Research*, 34 (1): 55-81.
- Lau S, Gau Z, Liu Y, 2014. Healthy campus by open space design. *Approaches and Guidelines*. *Frontiers of Architectural Research*, 3:452-467.
- Matloob, FA, Sulaiman AB, Ali TH, Shamsuddin S, Mardyya WN, 2014. Sustaining campuses through phsyical character- the role of landscape. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*, 140:282-290.
- Oruçkaptan A, 2003. TMMOB Peyzaj Mimarları Odası, Üniversite Yerleşke Planlaması ve Çevre Düzenlemesi I. Ulusal Çalıştayı, 16-17-18.Ekim 2003, Malatya.
- Özer M, 2008. Üniversite alanlarının kentsel tasarım bağlamında değerlendirilmesi: Süleyman Demirel Üniversitesi (Isparta) örnekleme. SDÜ Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 122s.
- Ozer S, Irmak MA, Yılmaz H, 2008. Determination of roadside noise reduction effectiveness of Pinus slyvestrisL. and Populus nigra L. in Erzurum, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144 (1-3): 191-197.
- Sedaghatnia S, Lamit H, Abdullah AS, 2015. Experience of social inclusion among students in University Campuses of Malaysia. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*, 170: 89-98.
- Silverman M, 2008. Campus security begins with caring. *Chronicle of Higher Education*, 54(32):51.
- Sönmez H, 2003. Kentsel kamusal dış mekanlara yönelik master plan oluşturma çalışmalarının Ege Üniversitesi yerleşkesi örneğinde ortaya konması. Ege Üniv. Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 267s.
- Tetik AD, 2013. Üniversite kampüsleri tasarım kriterlerinin Türkiye’de 2006 sonrası yeni kurulan devlet üniversitelerinde irdelenmesi. Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 221s.
- Tolon MB, 2006. Üniversite kampusları dış mekan tasarım ilkeleri ve Ankara Gölbaşı Kampusu peyzaj tasarımı. Ankara Üniv Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 119s.
- Turgut H, Yeşil P, Yılmaz S, 2009. Determining the recreational demands and tendencies of students at Atatürk University through questionnaires. *Science Research and Essay*, 4 (3): 152-159.
- Türk YA, Sen B, Ozyavuz A, 2015. Students exploration on campus legibility. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*, 197: 339-347.
- Yazıcı AB, 2007. Bir sosyal çevre olarak yerleşke kimliği oluşmasında donatı elemanlarının önemi: Başkent Bağlıca yerleşkesi üzerine alan çalışması. Ankara Üniv. Sosyal Bilimler Enst., (Basılmamış) Doktora Tezi, 199s.
- Yıldızoğlu MZ, 2006. Üniversite yerleşkeleri fiziksel gelişim planlaması ve tasarımı: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Terzioğlu yerleşkesi örneği. Çanakkale Onsekiz Mart Üniv. Fen Bilimleri Enst., (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 151s.
- Yılmaz H, Irmak MA, 2012. Yerleşke planlamasında Bitkisel Tasarım İlkeleri; Atatürk Üniversitesi Yerleşkesi Örneği. Atatürk Üniv. Yayın No:1011, Erzurum, Türkiye. 192s.
- Yılmaz S, Yılmaz H, 2005. ABD’den örnek bir üniversite yerleşkesi; Cornell Üniversitesi. II. Ulusal Üniversite Yerleşke Planlaması ve Çevre Düzenlemesi Çalıştayı, 9-10 Haziran 2005, Kahramanmaraş.

Çukurova Üniversitesi Yerleşkesinde Görüntü Kirliliğine Neden Olan Etkenlerin Belirlenmesi

Deniz ÇOLAKKADIOĞLU¹, Muzaffer YÜCEL²

ÖZET: Görüntü kirliliği ya da görsel kirlilik olarak adlandırılan olumsuz görsel etki, genel olarak, doğal ve kültürel çevre içinde yer alan, insanı rahatsız eden görüntülerin tümü olarak ifade edilebilmektedir. İçinde bulunduğumuz yüzyılda görsel kirlenmenin yol açtığı sorunların bilincine varılmış ve önlenmesi amacıyla çalışmalar başlatılmıştır. Söz konusu görsel etki değerlendirme çalışmaları ağırlıklı olarak kentsel ölçekte yer almakla birlikte, algılamanın önemli olduğu üniversite yerleşkeleri gibi eğitim ve öğretim dokusunu içeren alanlarda daha detaylı olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada Çukurova Üniversitesi Yerleşkesinde katılımcı yaklaşımla görsel etki değerlendirmesi çalışması gerçekleştirilerek, ilk olarak yerleşkede görüntü kirliliğine neden olan etkenler yapısal ve bitkisel elemanlar kapsamında örnek alanlar özelinde saptanmıştır. Daha sonra gerçekleştirilen duyumsal analiz ile kullanıcıların Çukurova Üniversitesi Yerleşkesinde istedikleri görsel etkiye yönelik etkenler belirlenmiş, yerleşke genelinde görsel kaliteyi artırıcı öneriler geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çukurova Üniversitesi, görsel etki değerlendirme, görüntü kirliliği

Determination of Factors Causing Visual Pollution in Çukurova University Campus

ABSTRACT: The negative visual impact, which is called visual pollution or visual impurity, can be expressed as all of the images that disturb the human being in the natural and cultural environment. In the century we are in, the problems caused by visual pollution have been comprehended and started to study to take measures. These visual impact assessment studies mainly take place on urban scale, but also the areas of education such as university campuses where perception is important can be realized in more detail. In this research, a visual impact assessment was carried out with a participatory approach in Çukurova University Campus, and firstly the factors causing the visual pollution in the campuses have been determined within the scope of structural and plant equipment in the sample areas. With the sensory analysis, the factors related to the visual effect that the users demand in Çukurova University Campus were determined, enhancement suggestions for visual quality have been developed throughout the campus.

Keywords: Çukurova University, visual impact assessment, visual pollution

¹ Deniz ÇOLAKKADIOĞLU (0000-0002-2946-2036), Çukurova Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı, Adana, Türkiye

² Muzaffer YÜCEL (0000-0002-7269-6719), Çukurova Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı, Adana, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Deniz ÇOLAKKADIOĞLU, dcolakkadioglu@gmail.com

GİRİŞ

İnsanoğlu yerleşik düzene geçtiği dönemden itibaren çevresini istek ve gereksinimleri doğrultusunda sürekli değiştirmiştir. Nüfusun artması, endüstrileşme, ulaşım, tarım ve enerjide farklı girdilerin kullanımı ile plansız kentleşme gibi birçok etken, yaşam kalite ve konforunu olumsuz yönde etkileyen çeşitli çevre sorunlarına neden olmaktadır.

Söz konusu çevre sorunlarından hava, su, toprak ve gürültünün, canlı yaşamını etkilediği seviyeler nicel olarak ölçülebilmekte ve sınır değerleri kullanılarak yasal düzenlemeler aracılığıyla önlenmeye çalışılmaktadır. Görüntünün değerlendirilmesinde nicel değerlerin olmamasından dolayı diğer kirliliklerin belirlenmesinden ve değerlendirilmesinden farklılık göstermektedir. Bunun temel nedeni ise görsel etkinin, öznel olması, bir diğer ifadeyle bakış açısına göre farklı değerlendirilebilecek bir olgu olmasından kaynaklanmaktadır.

Bir alanda görüntü kirliliğinin varlığı her ne kadar öznel olarak değerlendirilebilse de, varlığı durumunda etkileri oldukça net olarak gözlemlenebilmektedir. (Özbilen ve ark., 1998) görüntü kirliliğinin, çevrenin fiziki yapısını olumsuz yönde etkileyerek, bazı işlevlerin yerine getirilmesini engellediğini; ayrıca bireyler üzerinde dolaylı psikolojik etkilere de neden olduğunu belirtmektedir. Kişisel farklılıklara göre değişimle birlikte genel olarak olumsuz görsel etki, düzensizlik sonucu dikkat dağılması, gözlerde yorgunluk, isteksizlik, verimsizlik; tekdüzelik sebebiyle uyarılmada azalma, duygusal dönüşüm ve düşünce çeşitliliğinde azalma; karmaşa sebebiyle adaptasyon güçlüğü, öfke, davranış bozukluğu; sürekli hoş olmayan manzaralarla karşı karşıya kalma sonucu kötümserlik, yaşama sevincinde azalma ve psikosomatik hastalıklarda artış ve ruhi travma, bulantı, baş dönmesine neden olabilmektedir (Bodur ve Kucur, 1994; Gokhale et al., 2011; Jana and De, 2015).

Tüm bunlar, öğrenmeyi, algılamayı ve kaliteli yaşam sürmeyi engelleyerek insan yaşam konforunu olumsuz yönde etkiler. İçinde bulunduğumuz yüzyılda görsel kirlenmenin yol açtığı sorunların bilincine varılarak önlenmesi amacıyla başlatılmış çalışmaların yoğunlaştığı gözlenmektedir. Bu yönetsel çalışmaların temelini görsel etki değerlendirmesi oluşturmaktadır (Lothian, 1999; Daniel, 2001; Churchward et al., 2013). Söz konusu çalışmalar ağırlıklı olarak kentsel ölçekte (Özeren ve ark., 2011; Kılıçaslan ve ark.,

2011; Soini et al., 2012; Kalivoda et al., 2014; Polat ve Akay, 2015; Wang et al., 2016; Kalaycı Önaç and Birişçi, 2017) yapılmakla birlikte, algılamanın önemli olduğu üniversite yerleşkeleri gibi eğitim-öğretim dokusunda da çok sayıda araştırma (Kaplan ve Hepcan, 2004; Temelli, 2008; Sönmez Türel et al., 2014; Yücel ve ark., 2014; Kalaycı Önaç and Birişçi, 2017) gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında araştırma alanı olarak, ülkemizin başarılı ve tercih edilen üniversitelerinden biri olan Çukurova Üniversitesinin yerleşkesi seçilmiştir. Her yıl açılan yeni fakültelerle de yerleşkenin hem çalışan hem de öğrenci sayısı artmaktadır. Çukurova Üniversitesi Yerleşkesindeki 14 fakültede toplam 52 157 öğrenci öğrenim görmekte, 2 193 akademik personel, 2 412 idari personel ve 140 işçi de hizmet vermektedir (ÇÜ Rektörlüğü, 2017). Yerleşkedeki yüksek kullanım yoğunluğu ve çeşitliliği, istek ve gereksinimlere göre görsel değişimlere neden olmaktadır.

Bu çalışmada, Çukurova Üniversitesi Yerleşkesinde görüntü kirliliğine neden olan etkenlerin saptanması amacıyla katılımcı yaklaşımla görsel etki değerlendirmesi gerçekleştirilmiş ve kullanıcıların Çukurova Üniversitesi Yerleşkesinde istedikleri görsel etkiye yönelik etkenler belirlenerek, yerleşke genelinde görsel kaliteyi artırıcı öneriler geliştirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma, Adana kentinin Sarıçam İlçesi'nde, Seyhan Baraj Gölü'nün doğu kıyısında bulunan Çukurova Üniversitesi Yerleşkesinin eğitim-öğretim dokusunda (kuzey kampüste), 3 temel aşamada gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).

Araştırmanın ilk aşamasında yerleşkenin farklı alanlarından farklı açılardan çok sayıda fotoğraf çekilmiştir. Fotoğrafları çekilen alanlar, farklı açı seçeneklerini de içerecek şekilde çalışma kapsamında seçilen uzman gruba anket çalışması ile sunulmuştur. Uzman grup, büyük ve küçük ölçekli tasarım ve planlama çalışmaları ile dış mekanları, insan istek ve gereksinimlerini, ekolojik ve estetik kaygılarla şekillendiren peyzaj mimarlığı meslek disiplininden seçilmiştir. Bu bakış açısıyla çalışmada uzman grubunu oluşturan 12 birey, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölüm öğretim üyeleri, asistanları ile doktora ve yüksek lisans öğrencilerinden oluşmaktadır.



Şekil 1. Araştırma alanının konumu

Söz konusu uzman gruptan fotoğrafları yerleşkeyi temsil etme ve görsel yönden olumsuz etkiye sahip olma kriterleriyle değerlendirilerek, sıralaması istenmiştir. Bu sıralamaya göre kullanıcıların uygulayacağı ankette yer alan alanlar seçilmiştir. Çalışmanın gerçekleştirildiği yerleşkenin hem alansal olarak büyüklüğü hem de kullanım amacı dikkate alındığında, alandaki yapısal donatıların ve bitkisel elemanların benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Alandaki yapısal donatıların ve bitkisel elemanların benzer oluşu ile çalışmanın amacı dikkate alındığında olumsuz görsel etkiye neden olan faktörlerin detaylı belirlenebilmesi için kriter sayısının fazla, alan sayısının ise 3 ile sınırlandırılmasına karar verilmiştir. Ancak uzman değerlendirmesi sonucunda, iki alanın aynı puanı alması sonucunda çalışmada 4 örnek alan seçilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında yerleşke kullanıcıları ile anket çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın anket uygulaması bölümünü içeren bu aşama 4 bölümden oluşmuştur:

Örnekleme Büyüklüğünün Saptanması: Örneklemenin tüm yerleşkeyi temsil etmesi planlandığı için yerleşke kapsamındaki tüm fakültelerde eşit dağılımlı olarak her bölümde 2 akademisyen, 1 idari personel ve 2 öğrenciye uygulanması hedeflenmiştir. Ancak anket çalışmalarında katılımçılık gönüllülük esasına dayandığı için fakülte dağılımlarında uygulanan anket sayısı eşitliğinden taviz verilmeden bölümlerde

uygulanan anket sayılarında değişiklikler olmuştur. Toplamda 313 adet anket uygulanmıştır.

Anketin Hazırlanması: Ankette uzman grup tarafından seçilen 4 örnek alandaki donatılar, yapısal ve bitkisel elemanlar ile duyumsal analiz olarak her bir alan için ayrı tablolarda sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma kriterleri, (Küçükerbaş ve ark., 1999; Kaplan ve ark., 2000; Malkoç ve Küçükerbaş, 2004; Temelli, 2008; Özeren ve ark., 2011; Malkoç True et al., 2014; Kalaycı Önaç and Birişçi, 2017) kaynaklarından bu çalışmanın amacına ve alan özelliklerine uyarlanarak belirlenmiştir. Katılımcılardan, söz konusu alanlardaki yapısal donatıları ve bitkisel elemanları, belirlenen kriterlere uygun değil ise “0”, az uygun ise “1”, uygun ise “2” ve çok uygun ise “3” puan skalasında değerlendirmeleri istenmiştir. Görsel etki değerlendirmesinin diğer bir aşaması olan duyumsal analiz sürecinde, söz konusu yapısal donatıların ve bitkisel elemanların insan üzerindeki görsel etkisi araştırılmıştır.

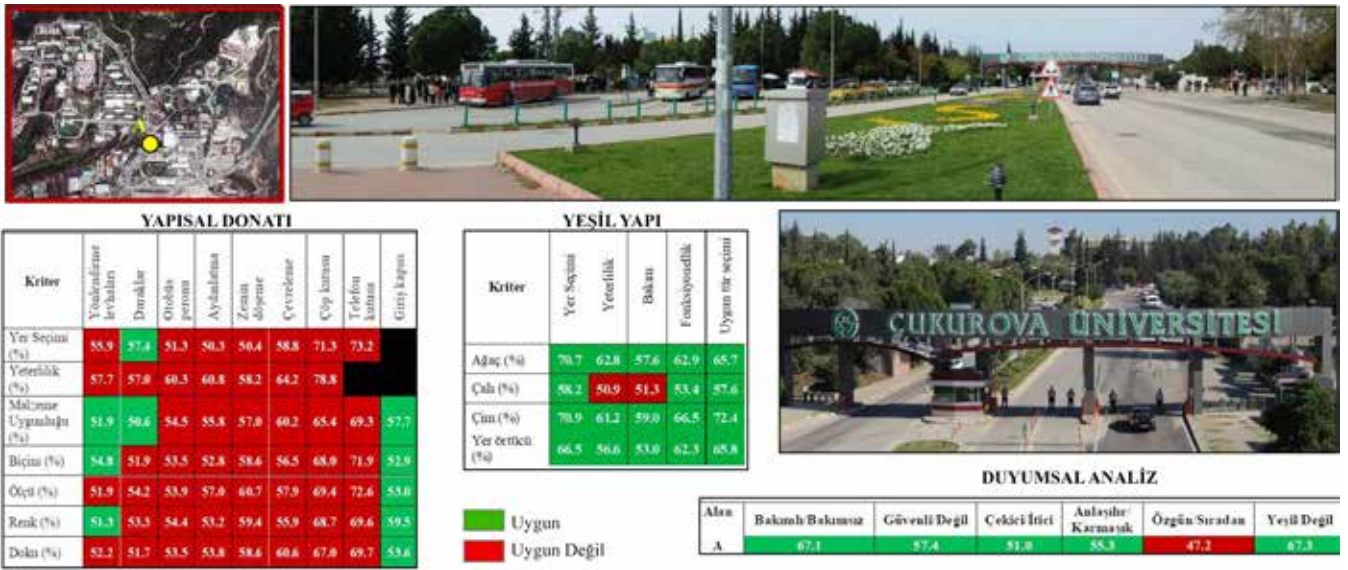
Anketin Uygulanması: Anketler, standart formlar aracılığıyla rastlantısal olarak kişisel görüşme yöntemi ile 2014 yılında uygulanmıştır. Anketlerin yerleşkeyi tanıyan ve kullanan bireylere uygulanmasına rağmen, örnek alan fotoğraflarındaki yapısal donatılar ve bitkisel elemanlar, anketlerde detay fotoğrafları ile sunulmuştur.

Anketlerin Değerlendirilmesi: Anketlerin değerlendirilmesinde, SPSS (Statistical Packages for the Social Sciences) ve Microsoft Office Excel programları kullanılmıştır.

Araştırmanın son aşamasında katılımcıların örnek alanlar kapsamındaki görsel değerlendirmeleri, tüm yerleşke alanındaki yapısal donatılar ve bitkisel elemanlar özelinde yaygınlaştırılarak, yerleşkedeki görsel kaliteyi artırıcı öneriler geliştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmadaki ilk örnek alan (“A” Alanı) yerleşke girişteki hastanenin karşısında bulunan alandır. “A” alanının yerleşke kullanıcıları tarafından gerçekleştirilen görsel etki değerlendirme sonuçları Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Örnek “A” alanının görsel etki değerlendirme sonuçları

Katılımcılar alanda yer alan otobüs peronu, aydınlatma elemanları, zemin döşeme, çevreleme, çöp kutusu ve telefon kutusunu, tüm yapısal donatı kriterleri kapsamında alanın görsel kalitesini olumsuz yönde etkilediğini belirtmişlerdir.

Alandaki yönlendirme levhalarının yer seçimini, yeterliliğini, ölçü ve dokularını; durakların ise yeterlilik, biçim, ölçü, renk ve dokusunun alan kapsamında olumsuz görsel etkiye neden olduğu yönünde görüş bildirmişlerdir. Yenilenen giriş kapısı ise katılımcılar tarafından tüm yapısal donatı kriterleri kapsamında olumlu görsel etkiye sahip olarak değerlendirilmiştir.

Bitkisel elemanlar kapsamında sadece çalılarının, yeterlilik ve bakım yönünden olumsuz görsel etkiye sahip olduğu, diğer tüm bitkisel elemanların ise araştırılan tüm kriterler kapsamında alanda olumlu görsel etki sağladığı belirtilmiştir. Alan, katılımcılar tarafından bakımlı, güvenli, anlaşılır, anlaşılır, çekici, oldukça yeşil ancak, sıradan bir alan olarak değerlendirilmiştir.

Araştırmadaki diğer bir örnek alan olan “B” alanı, yerleşkenin ana güzergahı kapsamındaki ikinci durak olup, Fen Edebiyat Fakültesi önü, Mithat Özsan Amfisi ve Son Durak Kafe civarında bulunmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. Örnek "B" alanının görsel etki değerlendirme sonuçları

Katılımcılar, örnek "B" alanı kapsamında yer alan bina cepheleri, aydınlatma elemanları, reklam panoları, yönlendirme levhaları, zemin döşemeleri ve yol kenarı otoparkını, araştırılan tüm yapısal donatı kriterleri kapsamında olumsuz görsel etkiye neden olduklarını belirtmişlerdir. Kafeler ve duraklar için ise sadece yer seçimlerinin uygun olduğu yönünde görüş bildirirken, araştırılan diğer tüm kriterlerin söz konusu yapısal donatılar için olumsuz görsel etkiye neden olduğunu ifade etmişlerdir. Alanda bitkisel elemanlar kapsamında ağaçlar ve çalılar bulunmaktadır. Katılımcılar hem ağaç hem de çalılarının bakımsız olmalarının ve işlevsel özelliklerinin yetersizliğinin olumsuz görsel etkiye neden olduğunu belirtmişlerdir.

Genel olarak örnek "B" alanı katılımcılar tarafından bakımsız, güven vermeyen, itici, karmaşık, sıradan ve orta düzeyde yeşil olarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmenin en önemli sebebi yapısal donatı kapsamında yol kenarına park eden araçların varlığı, kafelerin plansız bir şekilde yer alması, aydınlatma elemanlarının yetersizliği ve reklam panolarının belirtilen tasarım kriterlerine uygun olmaması; bitkisel eleman olarak da bakımsızlığın ve fonksiyonelliğin sağlanamaması olarak değerlendirilmiştir.

Üçünü örnek alan olan "C" alanı, Mühendislik Mimarlık Fakültesi ve çevresidir (Şekil 4).



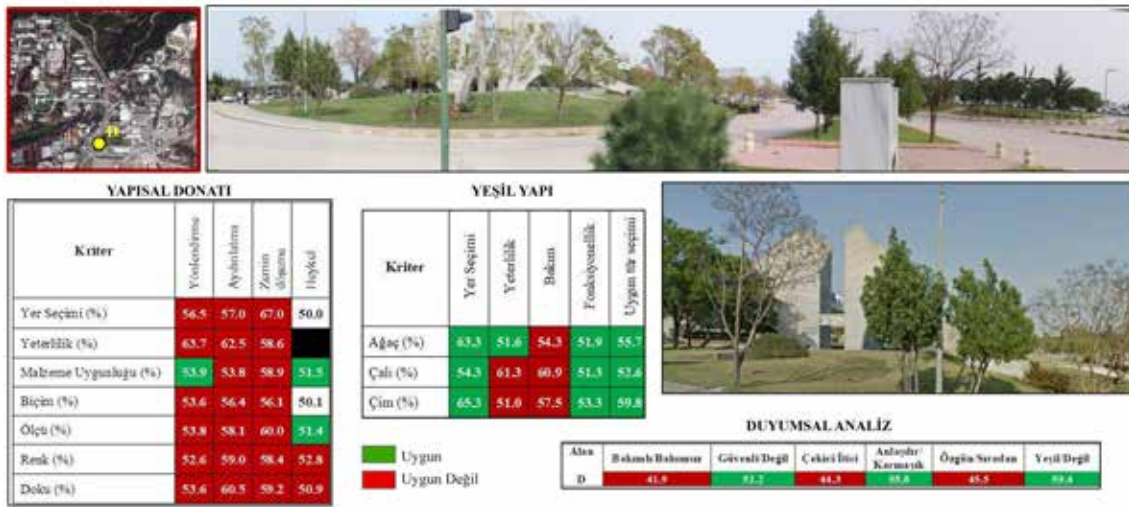
Şekil 4. Örnek "C" alanının görsel etki değerlendirme sonuçları

Örnek alanda bulunan duraklar hariç tüm yapısal donatıların, araştırılan tüm değerlendirme kriterleri kapsamında katılımcılar tarafından olumsuz görsel etkiye neden olduğu belirlenmiştir. Durakların ise yer seçimi ve malzeme uygunluğu bakımından olumlu görsel etkiye sahip olduğu belirtilirken, yeterlilik, biçim, ölçü, renk ve doku kriterleri kapsamında olumsuz görsel etkisi olduğu ifade edilmiştir.

Alanda ağaç, çalı ve çim bitkisel elemanları araştırılmıştır. Diğer alanlarla benzer şekilde bu alanda da tüm bitkisel elemanlar kapsamında bakımsızlığın en önemli olumsuz görsel etki nedeni olduğu belirlenmiştir.

Buna ek olarak çalılar için uygun tür seçimi ve fonksiyonellik kriterlerinin sağlanamamasının da görsel yönden olumsuz etkiye neden olduğu belirtilmiştir. Çim alanların yetersiz olmasının da görsel etkiyi olumsuz yönde etkileyen bir kriter olduğu ifade edilmiştir. Katılımcıların çoğunluğu bu alanı, bakımsız, güvenli olmayan, itici, sıradan ancak anlaşılır ve yeşil olarak değerlendirmişlerdir.

Araştırmadaki son örnek ("D" Alanı), yerleşke kullanıcılarının isteği üzerine "A" alanına benzer şekilde yerleşke girişinden, ancak "A" alanından farklı bir açıdan seçilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Örnek "D" alanının görsel etki değerlendirme sonuçları

Alanda aydınlatma elemanları ve zemin döşeme araştırılan yapısal donatı kriterlerinin tamamı için olumsuz görsel etkiye neden olduğu belirlenmiştir. Yönlendirme levhaları için sadece malzeme seçiminin uygun olduğu, diğer tüm kriterler yönünden görsel etkisinin olumsuz olduğu saptanmıştır. Alanda bulunan heykelin görsel etkisi ile ilgili araştırılan kriterler kapsamında katılımcıların olumlu ve olumsuz görsel etki görüşlerinin birbirine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir.

Diğer alanlarla benzer şekilde bu alanda da tüm bitkisel elemanlar kapsamında bakımsızlığın en önemli olumsuz görsel etki nedeni olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak çalılar ve çim alanların yetersiz olması da görsel etkiyi olumsuz yönde etkileyen nedenler arasında olduğu belirlenmiştir.

Son örnek alan olan "D" alanı katılımcılar tarafından güven veren, anlaşılır ve yeşil olarak

değerlendirilmesine rağmen aynı zamanda bakımsız, itici ve sıradan bir alan olarak belirtilmiştir.

SONUÇ

Görsel etki, yapısal donatılar ve bitkisel elemanlar kapsamında belirli kriterlere göre araştırılıp saptanabilir de oldukça subjektif bir etkidir. Yerleşkedeki yapısal donatılar kapsamında örneklendirildiğinde, yapısal donatılardan duraklar, bazı yerleşke kullanıcıları için olumlu görsel etkiye sahip iken, bazı kullanıcılar için çeşitli kriterler kapsamında olumsuz görsel etkiye sahip olabilmektedir.

Bodur ve Kucur (1994), Kaplan ve ark. (2000), Malkoç ve Küçükbaş (2004), Temelli (2008)'nin de belirttikleri gibi bu araştırma sonucu da göstermiştir ki, bireylerin eğitim düzeyleri ve yaşamışlıkları, çevrelerini görsel yönden algılama şekillerini değiştirmektedir.

Bu araştırmada görsel etkinin subjektifliğine ek olarak görsel etkiyi oluşturan etkenlerden birinin de, donatıların alanda birbirleriyle olan uyumsal algısı olduğu saptanmıştır. Araştırmada duraklar, yönlendirme levhaları, aydınlatma elemanları gibi standart tasarım kriterlerine sahip olan yapısal donatıların farklı alanlarda araştırılan aynı kriter özellikleri kapsamında aynı görsel etki sonuçlarında olması beklenmiştir. Ancak bazı standart yapısal donatılar için farklı örnek alanlarda aynı kriter özelliklerinde farklı görsel etki sonuçları elde edilmiştir. Bu durum da yerleşke genelindeki yapısal donatıların olumsuz görsel etkiye neden olmasındaki temel etkenin, çevresindeki diğer yapısal donatı ve bitkisel elemanlarla uyumsuzluğundan kaynaklandığını göstermektedir. Araştırma kapsamında örnek alanlar özelinde gerçekleştirilen duyumsal analiz sonuçları da bu bulguyu desteklemektedir.

Örnek alanlarda araştırılan yapısal donatıların çoğunluğunun yerleşke kullanıcıları tarafından olumsuz görsel etkiye neden olduğu belirtilmiş olsa da, gerçekleştirilen duyumsal analiz sonuçları alanların genel görsel algısının yapısal donatılara benzer şekilde çok da olumsuz olmadığını göstermektedir. Bu durumun temel nedeni bitkisel elemanların araştırılan kriterler kapsamındaki olumlu görsel etkisinin, yapısal donatılara göre daha fazla olmasıdır. Bu durum da göstermiştir ki görsel algıda bitkisel elemanların etkisi, yapısal donatıya oranla daha baskındır. Böylece Yerleşke genelinde bitkisel elemanlar için görsel etkiyi artırıcı özel önlemlerin alınması ayrıca önemlidir.

Yerleşkede bitkilerin tür seçimlerinde bölgenin doğal bitkisi örtüsüne ait olan türlerin seçimleri hem alanın özgün değerini arttıracak gibi, hem de yerleşkede bitkisel elemanların bakım ve masraf oranını düşürecektir. Egzotik tür seçimlerine oranla Akdeniz Bölgesi doğal bitki örtüsü türlerinin seçimi, yerleşke için oldukça önemli bir tercih olacaktır. Özellikle kafe ve oturma elemanlarının yoğun olarak kullanıldığı

bölgelerde yaprak döken türlerin kullanılması ile yazın gölge, kışın ise güneşe olan gereksinim de sağlanmış olacaktır. Bitkisel elemanlarda bakım da oldukça önemli bir konudur. Bakım, sulamadan budamaya, bitkisel zararlılarla mücadeleye kadar uzanan oldukça kapsamlı ve uzmanlık gerektiren bir konudur. Hem çalıların hem de ağaçların budaması konusunda yerleşke genelinde yılın gerekli dönemlerinde budama yapılmakla birlikte, her bitkiye standart bir süreç uygulanmaktadır. Bitkiler türlerine göre değerlendirilerek, budama planı uzmanlarınca yapılmalı, sadece dal ve yaprakların temizlenmesi olarak değerlendirilmemelidir.

Yerleşkede çim yüzeyler genellikle ağaç altı ve mekan döşeme olarak kullanılmaktadır. Oysa yurtdışı örneklerinde sıkça görüldüğü ve Sönmez Türel et al. (2014)'in de belirttiği gibi üzerinde kullanım bulunmayan çim yüzeyler özellikle gençlerin oturduğu, çeşitli aktif rekreatif aktivitelerin gerçekleştirildiği mekanlar olarak kullanılmaktadır.

Araştırmanın gerçekleştirildiği Çukurova Üniversitesi Yerleşkesi, konumu nedeniyle avantajlı bir etkiye sahiptir. İklimsel özellikleri ve doğal bitkisel yapısı alanın özgün ve yeşil bir dokuya sahip olmasını sağlamaktadır. Yerleşkede olumsuz görsel etkiye neden olan en önemli etkenlerin başında yapısal donatıların birbirleriyle tasarım kriterleri açısından uyumu, bitkisel elemanlar kapsamında ise bakım ve uygun tür seçimi kriterleri yer almaktadır. Tüm bu olumsuz etkiye neden olan etkenler yapılacak olan bakım ve rehabilitasyon projeleri ile giderilebileceği gibi, bundan sonraki alınacak olan alansal kararlarda ve projelerde görsel etkinin de göz önüne alınması ile önlenilecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (ZF2013BAP3) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Bodur S, Kucur R, 1994. Görüntü kirliliği üzerine. <https://www.ekoloji.com.tr/resimler/12-11.pdf>. (Erişim tarihi: 17 Haziran, 2017).
- Churchward C, Palmer JF, Nassauer JI, Swanwick CS, 2013. Evaluation of methodologies for visual impact assessments. <http://nap.edu/22644> (Erişim tarihi: 07 Mart, 2017).
- Ç.Ü. Rektörlüğü, 2017. Çukurova Üniversitesi Rektörlüğü, Çukurova Üniversitesi İdari İşler Birimi, sözlü görüşme.

- Daniel TC, 2001. Whither scenic beauty? Visual landscape quality assessment in the 21st century. *Landscape and Urban Planning*, 54: 267-281.
- Gokhale VA, Raichur M, Rowtu I, 2011. Examining impact of visual pollution on city environment: Case study of Pune, India http://www.academia.edu/17307236/Examining_Impact_of_Visual_Pollution_on_City_Environment_Case_Study_of_Pune_India.
- Jana MK, De T, 2015. Visual pollution can have a deep degrading effect on urban and suburban community: A study in few

- places of Bengal, India, with special reference to unorganized billboards. *European Scientific Journal Special Edition*: 1-14. e ISSN: 1857-7431, <https://ejournal.org/index.php/esj/article/view/5708>.
- Kalaycı Önaç A, Birişçi T, 2017. Evaluating Ege University Campus transportation network based on human-oriented design criteria, *International Journal of Social Science*, 54: 333-349.
- Kalivoda O, Vojar J, Skrivanova Z, Zahradnil D, 2014. Consensus in landscape preference judgments: The effects of landscape visual aesthetic quality and respondents' characteristics. *Journal of Environmental Management*, 137: 36-44.
- Kaplan A, Hepcan Ş, Küçükbaş E, Özkan B, 2000. Kuşadası kent merkezine yönelik bir görsel analiz çalışması. Geçmişten Geleceğe Kuşadası Sempozyumu, 23-26 Şubat 2000, Kuşadası.
- Kaplan A, Hepcan Ş, 2004. Ege Üniversitesi Kampüsü 'Sevgi Yolu'nun görsel (etki) değerlendirme çalışması. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 41: 159-167.
- Kılıçaslan Ç, Denerel Bardak S, Birişçi T, 2011. Bergama kenti kamusal dış mekânlarının donatı elemanları yönünden incelenmesi üzerine bir araştırma Çamlı Park örneği. Uluslararası Bergama Sempozyumu, 7-9 Nisan 2011, Bildiriler Kitabı II: 559-574, Bergama.
- Küçükbaş E, Özkan MB, Kaplan A, 1999. İzmir-Ankara Karayolu'nun Kemalpaşa ilçesi sınırları içinde kalan yol boyu mola ve dinlenme tesisleri üzerine bir araştırma. Kemalpaşa Kültür ve Çevre Sempozyumu, 3-5 Haziran 1999, İzmir.
- Lothian A, 1999. Landscape and the philosophy of aesthetics: is landscape quality inherent in the landscape or in the eye of beholder? *Landscape and Urban Planning*, 44: 177-198.
- Malkoç True, E, Altuğ Turan İ, Sönmez Türel H, Kalaycı Önaç A, 2014, The analysis of user - space relations in terms of environmental psychology: Urla Urban settlement, 25.th International Scientific Experts Congress on Agriculture and Food Industry, Çeşme/ İzmir.
- Malkoç E, Küçükbaş E, 2004. Aquaparkların (su parklarının) planlama ve tasarım ilkeleri üzerine bir araştırma. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 41:197-208.
- Özbilen A, Var M, Sağsöz A, Demirel Ö, Acar C, Gedikli R, Erdoğan N, Kalm A, Ustasüleyman T, Özgü Ö, Aksu V, Parlayan G, Sezgin N, 1998. Trabzon Kenti kirlilik boyutu kapsamında yeşil alan dağılımı ve planlaması. KTÜ Araştırma Projesi No:95, 113s.
- Özeren M, Kılıçaslan Ç, Malkoç E, Küçükbaş EV, 2011. Açık hava alışveriş merkezlerinin tasarım kriterleri yönüyle değerlendirilmesi: Forum Bornova Alışveriş ve Yaşam Merkezi Örneği. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 48: 255-264.
- Polat AT, Akay A, 2015. Relationship between the visual preferences of urban recreation area users and various landscape design elements. *Urban Forestry and Urban Greening*, 14: 573-582.
- Soini K, Vaarala H, Pouta E, 2012. Residents' sense of place and landscape perceptions at the rural-urban interface. *Landscape and Urban Planning*, 104: 124-134.
- Sönmez Türel H, Altuğ Turan İ, Malkoç True E, Kalaycı Önaç A, 2014. Determining the recreational opportunities of Ege University Campus with regards to the view of landscape architecture students. 25.th International Scientific Experts Congress on Agriculture and Food Industry, 25-27 September 2014, 197-200, İzmir.
- Temelli M, 2008. Çukurova Üniversitesi Yerleşkesi örneğinde görsel etki değerlendirme çalışmalarına metodolojik bir yaklaşım. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113s.
- Wang R, Zhao J, Liu Z, 2016. Consensus in visual preferences: The effects of aesthetic quality and landscape types. *Urban Forestry and Urban Greening*, 20: 210-217.
- Yücel M, Say N, Çolakadioğlu D, Baykan NM, 2014. Çukurova Üniversitesi Yerleşkesinde görüntü kirliliğinin ve alınacak önlemlerin belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi ZF2013BAP3 Sonuç Raporu, 57s.

İlköğretim Okul Bahçesi Peyzaj Uygulamalarının Eğitim Öğretim ve Öğrencilere Katkıları*

Hüccet VURAL¹, Sevgi YILMAZ²

ÖZET: Araştırmada örneklenen okul için katılımcı yaklaşımla peyzaj tasarımı yaparak okul bahçesinde yapılan fiziki iyileştirmenin öğrencilere katkılarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Uygulama alanı olarak Erzurum kent merkezi Yakutiye İlçesinde bulunan Mecidiye İlkokulu ve Ortaokulu seçilmiştir. Araştırma peyzaj tasarım süreci, kısmi peyzaj uygulamaları ve uygulama öncesi ve sonrası anket çalışmaları sonuçlarına dayanmaktadır. Araştırma kapsamında yapılan ankete uygulama öncesi 212 öğrenci, uygulama sonrası 174 öğrenci katılmıştır. Veriler SPSS 18 programında betimsel istatistik ve Wilcoxon işaretli sıralar testi kullanılarak analiz edilmiştir. Peyzaj tasarım ve uygulama çalışmalarının yapıldığı okulda uygulama öncesi ve sonrası anket sonuçlarının karşılaştırmalı analizinde iyileştirilmiş fiziki çevrenin birçok bakımdan öğrencilere katkı sağladığı ve bu katkının istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (22 soru için Wilcoxon işaretli sıralar testi sonucu; $z = -3.52$, $p < .05$). Anket sonuçlarına göre okul bahçesinde yapılan peyzaj uygulamalarının; öğrencilerin memnuniyet oranına %33.1, çevre bilinci kazanma oranına %20.1, psikolojik olarak rahatlama oranına %39.6, yeni şeyler öğrenme oranına %31.1, okul başarısında artış oranına %39.2, eğitim amaçlı kullanım oranına %8.7 ve teneffüslerde çarpışma ve kazalarda azalma oranına %28.7 katkı sağladığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Erzurum, okul bahçeleri, okul peyzajı, tasarım süreci

The Contributions of Landscape Implementations in Primary School Gardens to Education and Students

ABSTRACT: In this study, it was aimed to determine the contributions of physical developments in school gardens to students by designing landscape implementations for a modelled school. Mecidiye Primary and Secondary School, which are located in one of the central districts-Yakutiye, was chosen as the modelling school. The study is based on landscape implementation design process, partial landscape implementations and the data obtained from questionnaire results before and after the implementation. 212 students were attended to the questionnaire before the implementation started; and 174 students attended the questionnaire after the implementation ended. The data were analysed using descriptive statistics of SPSS 18 program and signed ranked test. According to comparative analysis of the results of questionnaires which was done by students before and after the implementation to find out contributions to students physical recruitment at schoolyard, it has been found out that more qualitative physical environment contributes to students well-being in several ways and this contribution is statistically significant (for 22 questions, the result of Wilcoxon signed rank test is $z = -3.52$, $p < .05$). According to questionnaire results, landscape implementations were found out to contribute to the rate of students' satisfaction at %33.1, the rate of acquiring environmental consciousness at %20.1, the rate of increase at school success at %39.2, the rate of their use for educational purposes at %8.7, and the rate of increase in accidents and crash number among students during breaks at %28.7.

Keywords: Design process, Erzurum, school gardens, school landscape

¹ Hüccet VURAL (0000-0001-6115-1572), Bingöl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı, Bingöl, Türkiye

² Sevgi YILMAZ (0000-0001-7668-5788), Atatürk Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı, Erzurum, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hüccet VURAL, huccet_vural@hotmail.com

* Bu araştırma Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Prof. Dr. Sevgi YILMAZ danışmanlığında hazırlanan ve kabul edilen doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Türkiye genç nüfusu fazla ve nüfus artışı hızlı olan bir ülkedir. Genç nüfusun fazla olması eğitim ve öğretim faaliyetlerine katılan nüfusun fazlalığını da göstermektedir. Türkiye İstatistik Kurumu Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi (ADNSK) verilerine göre toplam nüfusun %22.79'u örgün eğitim görmektedir (Anonim 2014). Bu nedenle eğitim ile ilgili yapılan ve yapılacak olan yatırımlar toplumun büyük bir kısmını etkilemektedir. Nitelikli insan gücünün yetiştirilmesi niteliği yüksek eğitim kurumları ile sağlanabilmektedir. Eğitim ortamlarının fiziksel ortam bakımından uygunluğu öğrenci tutum ve davranışlarının geliştirilmesi bakımından önemlidir (Karasolak, 2009). Eğitim ortamlarını oluşturan fiziki mekânların bir sistem bütünlüğü içerisinde düşünüldüğünde öğrenme süreci sağlıklı bir hal alır. Bu nedenle eğitim ortamları oluşturulurken dershanesinden laboratuvarına, koridorlarından bahçesine tüm kullanım alanlarının detaylı bir şekilde çocuğun ihtiyaçları doğrultusunda ele alınması gerekir.

Peyzaj mimarlığı mesleki disiplini içerisinde estetik ve fonksiyonel özellikler dikkate alınarak tasarlanan okul bahçelerinin ise öğrencilere, öğretmenlere, topluma ve çevreye çeşitli katkıları vardır. Okul bahçeleri uygun bir şekilde düzenlendiğinde bahçede oyun, spor, eğitim ve sosyal-kültürel faaliyetlere yönelik olanakların, çocukların birçok alanda gelişimine katkı sağladığı görülmektedir (Armitage, 2005; Algan ve Uslu, 2009; Laaksoharju et al., 2012). Aynı zamanda öğrencilerin ders aralarını geçirmeleri ve zihinlerini dinlendirmeleri nedeniyle pedagojik değerlere de sahiptir (Veitch et al., 2007). Bununla beraber okul bahçeleri yoğun yaşama alanlarında öğrenciler için rekreasyon ve oyun alanı olarak önem kazanmaktadır (Mansuroğlu ve ark., 2010; Aksu ve Demirel, 2011; Karakaya ve Kiper, 2011).

Türkiye'de okul bahçeleri ile ilgili yapılan araştırmaların fiziki yeterliliklerin belirlenmesi üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Okul bahçelerinin işlevlerinin belirlenmesine yönelik araştırmalarda ise yurt dışı literatür ağırlıklıdır. Bu nedenle araştırmada örnek bir uygulama ile okul bahçelerinde yapılan peyzaj uygulamalarının öğrencilere farklı açılardan katkılarının belirlenmesi amacıyla bu araştırmaya ihtiyaç duyulmuştur. Araştırmada okul bahçesi peyzaj çalışması sonrasında öğrencilerin memnuniyet düzeyleri, eğitim amaçlı ve eğitim dışı okul bahçesinden yararlanma biçimleri, öğrenci motivasyonu, psikolojisi, çevre bilinci kazanma düzeyi gibi farklı konularda iyileşmenin olup olmadığının belirlenmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma materyalini peyzaj tasarım ve uygulama sürecinin gerçekleştirildiği Mecidiye İlköğretim Kurumu (Mecidiye İlkokulu ve Ortaokulu) oluşturmaktadır. Araştırmanın gerçekleştirildiği tarihlerde okul bünyesinde hem ilkokul hem de ortaokulu bulunduğu için mevzuata uygun olarak ilköğretim kurumu olarak ifade edilmiştir. Mecidiye İlköğretim Kurumu Erzurum kent merkezi Yakutiye ilçesi sınırları içerisinde yer almaktadır. Araştırmada bu okulda görev yapan yönetici ve öğretmenler ile eğitim-öğretim gören öğrencilerin görüşlerinden yararlanılmıştır. Araştırma yöntemi peyzaj tasarım süreci, peyzaj uygulama çalışmaları ve veri toplama olmak üzere üç basamakta tamamlanmıştır. Araştırmada veri toplama aracı olarak anket formu oluşturulmuş ve kullanılmıştır.

Peyzaj Tasarım ve Uygulama Çalışmaları

Örneklenen okul için katılımcı yaklaşımla peyzaj tasarımı yapılmıştır. Tasarım sürecinde öğrenci, öğretmen ve okul yöneticilerinin görüşleri alınmış elde edilen veriler ve mevcut durum analizleri doğrultusunda sörvey, leke, avan, yapısal uygulama ve bitkisel uygulama projeleri bilgisayar ortamında farklı programlar aracılığı ile hazırlanmıştır. Tasarımı yapılan projenin uygulanması için Bilimsel Araştırma Projesi hazırlanmış ve yürütülmüştür (Atatürk Üniversitesi, 2012-496 nolu proje). Ayrıca proje alanında alt yapı çalışmaları Yakutiye Belediyesi tarafından yapılmıştır. Ancak yetersiz bütçe ve imkânlar nedeniyle tasarımı yapılan projenin çok sınırlı bir kısmı alana uygulanmıştır.

Anket Çalışmaları

Örneklenen okul için peyzaj projesinin hazırlanmasında öğrenci tercihlerinin belirlenmesi ve peyzaj çalışmalarının öğrencilere ve eğitim öğretim süreçlerine katkılarının belirlenmesi için anket formu hazırlanmıştır. Anket demografik özellikleri belirlenmesinin dışında iki bölümden oluşmuştur. Birinci bölüm peyzaj tasarım süreci için veri toplama amacıyla 8 çoktan seçmeli soru, ikinci bölüm ise peyzaj uygulamalarının öğrenci memnuniyetine ve işlevselliğine katkılarını belirleme amaçlı 22 Likert ölçekli sorudan oluşmaktadır. Anket peyzaj uygulamaları öncesi ve sonrası olmak üzere iki defa yapılmıştır. Ancak uygulama sonrası anketin

sadece 2. bölümü kullanılmıştır. Uygulama öncesi anket çalışması 14-18 Nisan 2013 tarihleri arasında, uygulama sonrası anket çalışması ise 2-6 Haziran 2014 tarihleri arasında yapılmıştır. Okul bahçesinde yapılan çevre düzenleme çalışmaları ile ikinci anketin uygulanması arasında 3-6 aylık bir süre geçmiştir. Anket çalışmasına uygulama öncesinde 217, uygulama sonrasında 174 öğrenci katılmıştır. Her iki ankete aynı grup öğrenci katılmıştır. Ancak uygulama sonrası katılım daha düşük gerçekleşmiştir. Ancak yapılan analizler ortalama değerlere dayandığı için güvenilirliği olumsuz etkilememektedir. Anketlerin analizinde SPSS 18 (Statistical Package for Social Sciences) paket programından yararlanılmıştır. Verilerin analizinde betimsel istatistik ve fark testleri kullanılmıştır. Örneklenen okula ilişkin uygulama öncesi ve sonrası verilerin karşılaştırmalı analizinde kullanılacak yöntemin belirlenmesi için normallik testi uygulanmış ve Shapiro-Wilk ve Kolmogorov-Smirnova test sonuçlarına göre tüm sorular için p değeri 0.00 olarak bulunmuştur ($p < .05$). Bunun sonucu olarak dağılımın normal olmadığı ve parametrik testler yerine parametrik olmayan testlerden Wilcoxon İşaretili Sıralar Testinin (Wilcoxon Signed Rank) kullanılması gereği ortaya çıkmıştır (Büyüköztürk, 2011; Duymuş ve ark., 2012).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mecidiye İlköğretim Kurumu Peyzaj Tasarım Süreci

Mecidiye İlköğretim Kurumu (İlkokulu) için uygulanabilir bir peyzaj projesinin elde edilmesi amacıyla tüm tasarım süreçleri izlenmiştir. Bunun için konunun ve amacın tanımlanması, mevcut durumu saptamaya yönelik veri toplama, çevre analizi, program analizi, işlev şeması, geliştirme, değerlendirme ve sentez yaparak sonuç ürünün (tasarımın) ortaya konulması süreçleri sırasıyla yapılmıştır (Yılmaz ve Yılmaz, 2000; Vural, 2002).

Tasarım süreci içerisinde örneklenen okul için alanda yapılan gözlemler sonucu sörvey ve leke çalışmaları tamamlanmıştır. Bu çalışmalar sonrasında avan proje, yapısal uygulama projesi ve bitkisel uygulama projesi hazırlanmıştır (Şekil 1).

Tasarım sürecinde kullanıcı istekleri göz önünde bulundurulmuş, en fazla tercih edilen spor alanlarına okul arka bahçesinde yer verilmiştir. Bu amaçla bir adet

futbol sahası, bir adet voleybol sahası ve iki potadan oluşan basketbol oyun alanı ile okul arka bahçesi spor alanı haline getirilmiştir. Okul arka bahçesinde spor alanının güney kısmında amfi tiyatro planlanmıştır. Amfi tiyatro spor alanları için seyirci tribünü olarak kullanılabilir olmasının yanında çeşitli kültürel faaliyetlerin gerçekleştirilmesine olanak sunacaktır. Okul bahçesinde kısıtlı alan nedeniyle 17 araçlık otopark önerilmiştir. Otopark için yaya trafiği ile en az çakışması ve okulun en az potansiyel yarar sağlayan kısmı olan yan bahçe tercih edilmiştir. Öğrencilere bisiklet alışkanlığı kazandırılması amacıyla bisiklet park yeri de projede önerilmiştir. Okul binası girişinde tören alanı önerilmiştir. Tören alanı mevcut Atatürk büstüyle bütünleştirilmiş ve mevcut üç giriş kapısı ikiye düşürülmüştür. Tören alanında sınıf sayısı kadar yer düşünülmüş ve ön kısmında 30 cm yükseklik verilerek sahne önerilmiştir. Tören alanının hemen arkasında öğrencilerin tenefüs alanı olarak nitelendirilen kısmında çizgisel oyun alanına yer verilmiştir. Çizgisel oyun alanları; geleneksel ve modern oyunların oynanabildiği, çizgilerle desteklenmiş ve son yıllarda giderek okul bahçelerinde yaygınlaşan bir kullanım biçimidir.

Eğitim ve oyun amaçlı diğer bir kullanım satranç alanıdır. Ön bahçenin sol kısmında oturma birimleri ile desteklenmiş ideal ölçü olan 40x40 cm ölçülerinde satranç sahası önerisi getirilmiştir. Satranç sahası hem öğrenciler hem de öğretmenler tarafından tercih edilmektedir. Okul yan bahçesinde satranç sahası ile birlikte spor parkı, ip tırmanma, kum havuzu ve uygulama bahçesi de tasarlanmıştır. Öğrencilere fiziksel aktivite olanağı sağlayan spor parkı için 6 spor aleti önerilmiştir. Çocuk uzay yürüyüşü, kondisyon bisikleti, çocuk bel esnetme, makas, twist, havada yürüyüş adlı spor aletleri ile hem tenefüsler hem de Beden Eğitimi derslerinin öğrenciler için daha zevkli geçirilmesi hedeflenmiştir. Okul bahçesi tasarımında her yaş grubu öğrencilerin ihtiyaçlarını karşılayacak düzenlemelere yer verilmiştir. Öğrencilerin bitkilerle ilgili öğrendikleri teorik bilgileri uygulamaya koyabilecekleri bir sınıflık uygulama bahçesi planlanmıştır. Öğrenciler tarafından en fazla istenilen dinlenme alanları okul bahçesinin değişik alanlarında sabit ve hareketli kullanılabilir şekilde önerilmiştir. Bitkisel uygulama projesinde okul bahçesinde mevcut sağlıklı bitkilerin korunması ve buna ilave olarak çeşitli ağaç ve çalılar ile okul bahçesinin daha estetik görünümü sağlanmıştır.

Mecidiye İlköğretim Kurumu Peyzaj Uygulama Süreci

Projenin uygulanmasında Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi'nden sağlanan proje hibesi kullanılmıştır. Ayrıca Yakutiye Belediyesi tarafından okul bahçesinde temel alt yapı çalışmaları yapılmıştır. Bu nedenle tasarımın uygulanması oldukça sınırlı kalmıştır. Okul bahçesinde öncelikli olarak arka bahçede bulunan kömürlük ve merdivenler kaldırılarak okul bahçesine dâhil edilmiş ve ortalama 70 m² alan kazandırılmıştır. Alanda temel alt yapı çalışması olarak yapılan diğer bir çalışma da arka bahçe duvarı yükseltilmiş ve yıkık olan duvarlar tamir edilmiştir. Bahçe duvarları etrafında bulunan sorunlu alanlar nedeniyle yüksek tutulmuştur. Okul duvarları ile birlikte tretuvarlar da tamir edilmiştir. Ayrıca bahçede bulunan yığıntılar ve gereksiz malzemeler uzaklaştırılmış ve bozuk zemin asfaltlanarak düzeltilmiştir.

Atıl durumda bulunan okul arka bahçesi spor alanı olarak tasarlanmış ve uygulanarak aktif hale getirilmiştir.

Alanda 25x15 m ölçülerinde bir adet futbol sahası, 18x9 m ölçülerinde bir adet voleybol sahası ve iki potadan oluşan basketbol oyun alanı yapılmıştır. Ancak yeterli alan olmadığından dolayı alan ölçüleri ve standart basketbol saha ölçüleri kullanılamamıştır. Okul ön bahçesi için tören ve teneffüs alanı tasarımda önerilmiş ve kısmen gerçekleştirilmiştir. Tören alanlarının çizimi yapılmış ve teneffüs alanına çizgisel oyun alanları oluşturulmuştur. Alana üçlü sek sek, pusula, salyangoz, kaplumbağa ve örümcek oyun alanları tasarımda önerildiği şekilde uygulanmıştır. Öğrencilerin fiziksel aktiviteye katılarak sağlıklı ve zinde olmalarını sağlamak amacıyla okul bahçesinde çocuk uzay yürüyüşü, kondisyon bisikleti, çocuk bel esnetme, makas, twist ve havada yürüyüş adlı spor ekipmanlarından oluşan spor parkı kurulmuştur. Otopark, satranç ve uygulama bahçesinden oluşan uygulamalar da tasarıma bağlı olarak kısmen gerçekleştirilmiştir. Okul bahçesinde gerçekleşen peyzaj uygulamalarına ait görünüm Şekil 2'de verilmiştir.



Alt yapı çalışmaları



Spor alanı uygulamaları



Tören alanı uygulamaları



Pusula oyun alanı



Salyangoz oyun alanı



Örümcek oyun alanı



Spor parkı uygulaması



Otopark düzenlemesi



Satranç oyun alanı

Şekil 2. Okul bahçesinde yapılan peyzaj uygulama çalışmalarından görünüm

Anket Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

Araştırma kapsamında iki aşamalı yapılan ankete katılan öğrencilerin sınıf ve cinsiyete göre dağılımları Çizelge 1’de verilmiştir. Uygulama öncesi anket çalışması okul bahçesinde her hangi

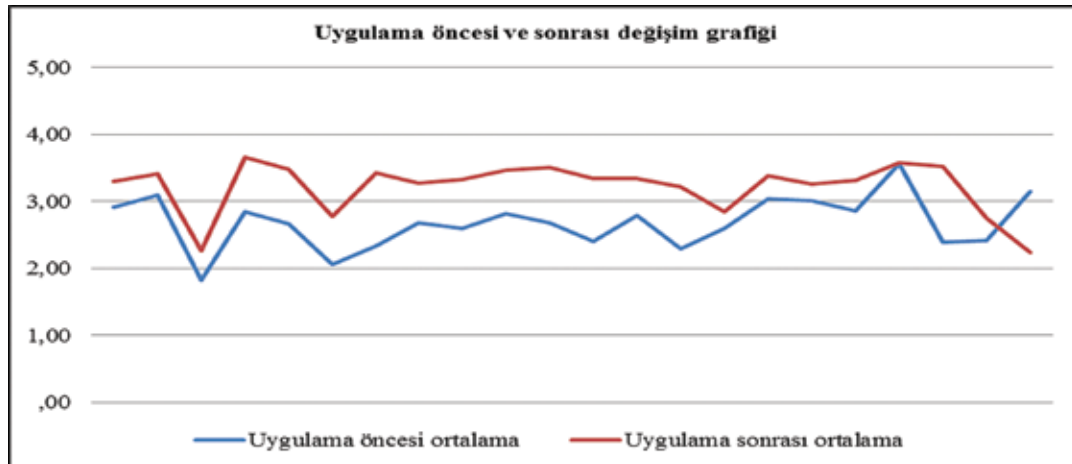
bir çevre düzenleme çalışması yapılmadan önce 217 öğrenci ile uygulama sonrası anket çalışması ise peyzaj uygulamaları sonrasında 174 öğrenci ile yapılmıştır. Ankete 4.,5.,6.,7. ve 8. sınıflarda eğitim gören öğrenciler katılmıştır.

Çizelge 1. Ankete katılan öğrencilerin cinsiyete ve sınıflara göre dağılımları

Cinsiyet	Uygulama Öncesi		Uygulama Sonrası		Sınıf	Uygulama Öncesi		Uygulama Sonrası	
	f	%	f	%		f	%	f	%
Erkek	96	44.7	82	47.1	4.Sınıf	67	30.9	41	23.6
					5.Sınıf	40	18.4	49	28.2
Kız	120	55.3	91	52.3	6.Sınıf	51	23.5	21	12.1
					7.Sınıf	35	16.1	34	19.5
					8.Sınıf	24	11.1	29	16.7
Toplam	217	100	174	100	Toplam	217	100	174	100

Araştırma kapsamında hazırlanan anketin ikinci bölümü peyzaj tasarım sürecinde katılımı sağlamak amacıyla yapıldığı için ilgili verilere bu kısımda yer verilmemiştir. Anketin okul bahçesinde yapılan peyzaj uygulamalarının öğrenci memnuniyetine ve okul bahçelerinin işlevlerine katkısının belirlenmesine yönelik hazırlanan 22 maddelik 5’li Likert tip ölçekli sorudan oluşan 3. bölüme öğrencilerin verdiği cevaplar analiz edilmiştir. Buna göre uygulama öncesi ve uygulama sonrası öğrencilerin bu sorulara verdikleri cevapların ortalamaları, standart sapmaları ve değişim oranları Çizelge 2’de verilmiştir.

Uygulama öncesi ortalama değerleri ile uygulama sonrası ortalama değerleri arasında değişimler incelendiğinde tüm sorularda belirli bir değişim söz konusu olmuştur. Öğrenci memnuniyetine okulda yapılan peyzaj uygulamalarının etkisi açıkça görülmüştür. Yapılan düzenlemeler spor ve oyun alanı üzerine yoğunlaştığı için bu konuda ki sorularda değişim daha yüksek oranda gerçekleşmiştir. Ortalamalara göre değişim 0.02 ile 1.1 arasında, yüzdelik oranda değişim ise 0.6 ile 47.3 arasında gerçekleştiği görülmüştür. Örneklenen okula ilişkin uygulama öncesi ve sonrası arasında meydana gelen değişim grafiği Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Uygulama öncesi ve sonrası öğrencilerin okul bahçesinin yeterlilikleri ve işlevleri hakkındaki görüşleri değişim grafiği

Çizelge 2. Uygulama öncesi ve sonrası ortalama, standart sapma ve değişim oranları

Okul Bahçesinin Yeterlilikleri ve İşlevleri ile İlgili Sorular	Uygulama öncesi		Uygulama sonrası		Değişim oranı
	Ort.	ss	Ort.	ss	(%)
Okulumuzun bahçesi; Her sınıf düzeyindeki çocuğun ihtiyacına göre düzenlenmiştir.	2.91	1.61	3.30	1.53	13.4
Yeterli sayıda ağaç ve yeşil alan bulunmaktadır.	3.09	1.46	3.41	1.47	10.4
Öğrenci memnuniyetine yönelik sorular					
Teneffüslerde dinlenmemiz için yeteri kadar oturma birimi bulunur.	1.83	1.20	2.26	1.38	23.5
Zemin döşemesi koşma, oyun oynama ve spor yapmamıza elverişlidir.	2.85	1.51	3.66	1.43	28.4
Yeterli miktarda oyun elemanları bulunur.	2.66	1.46	3.48	1.40	30.8
Tırmanma, atlama ve koşma gibi fiziksel etkinlikleri yapmamıza uygun olarak düzenlenmiştir.	2.06	1.28	2.77	1.48	34.5
Sportif faaliyetler yapmamız için yeterlidir.	2.33	1.25	3.43	1.36	47.2
Çeşitli sosyal ve kültürel faaliyetleri gerçekleştirmemiz için uygundur.	2.67	1.33	3.27	1.42	22.5
Düzenlenirken benim de görüşüm alınır.	2.60	1.59	3.33	1.51	28.1
Teneffüslerde bahçede koşarken başka arkadaşlarımla çarpışma tehlikesi yaşıyorum.	3.14	1.62	2.24	1.37	-28.7
Okul bahçemin mevcut çevre düzenlemesini beğeniyorum.	2.39	1.43	3.52	1.50	47.3
İşlevsellik analizine yönelik sorular					
Sıkılmadan zaman geçireceğim bir yerdir.	2.82	1.42	3.47	1.46	23
Okulumun bahçesi yeni şeyler öğrenmeye katkı sağlar.	2.67	1.50	3.50	1.58	31.1
Okul bahçesinin istediğim gibi bir düzenlemeye sahip olması başarımla etkiler.	2.40	1.38	3.34	1.45	39.2
Okulumuzun bahçesi çevre bilinci (yere çöp atmama, çevreye zarar vermeme gibi alışkanlıklar) kazanmamıza katkı sağlayacak biçimde düzenlenmiştir.	2.78	1.59	3.34	1.48	20.1
Okulumuzun bahçesi psikolojik olarak rahatlamama katkı sağlayacak biçimde düzenlenmiştir.	2.30	1.241	3.21	1.54	39.6
Okul saatleri dışında da sık sık okul bahçesinden yararlanırım.	2.60	1.44	2.84	1.57	9.2
Eğitim süresi içerisinde okul bahçesinden yeteri kadar yararlanıyorum.	3.04	1.46	3.38	1.46	11.2
Derslerde okul bahçesini kullanıyoruz.	3.00	1.57	3.26	1.44	8.7
Çevremde bulunan nesnelerin renkleri motivasyonumu etkiler.	2.85	1.38	3.32	1.34	16.5
Okul bahçesinde göze hoş gelmeyen görünüm dikkatimi dağıtır.	3.56	1.46	3.58	1.45	0.6
Çevremde olup bitenlerle ilgilenmem.	2.42	1.37	2.75	1.50	13.6

Uygulama öncesi ve uygulama sonrası değişim miktarlarının yanında bu değişimin anlamlı olup olmadığının belirlenmesi de önem taşımaktadır. Verilerin normal dağılım göstermemesinden dolayı bağımlı gruplar t-testi yerine parametrik olmayan

Wilcoxon İşaretili Sıralar Testi (Wilcoxon Signed Rank) kullanılmıştır (Büyüköztürk, 2011; Duymuş ve ark., 2012). Buna göre memnuniyet ve işlevsellik analizine yönelik 22 soru için yapılan analizde Çizelge 3'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 3. Tüm sorulara ait Wilcoxon Signed-Rank Testi sonuçları

		N	Sıra Farkları Ortalaması	Sıra Farkları Toplamı	Z	p
Uygulama Sonrası Ortalama/ Uygulama Öncesi Ortalama	Negatif Sıralar	1 ^a	18.00	18.00	-3.52	0.00
	Pozitif Sıralar	21 ^b	11.19	235.00		
	Eşdeğerler	0 ^c				
	Toplam	22				

a. Uygulama Sonrası Ort. < Uygulama Öncesi Ort., b. Uygulama Sonrası Ort.> Uygulama Öncesi Ort., c. Uygulama Sonrası Ort. = Uygulama Öncesi Ort.

Yapılan analiz sonucuna göre; 21 maddede uygulama sonrası ortalamalar uygulama öncesi ortalamalardan daha büyük değerlere, bir maddede ise uygulama sonrası ortalama uygulama öncesi ortalamalardan daha küçük değerlere ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlardan 'Teneffüslerde bahçede koşarken başka arkadaşlarımla çarpışma tehlikesi yaşıyorum.' ifadesinde ortalama değerlerinde azalma görülmüştür. Toplu veriler dikkate alınarak yapılan analiz sonuçlarından; uygulama öncesi ve sonrası fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($z = -3.52$, $p < .05$). Bunun sonucunda ise okulda yapılan peyzaj düzenleme çalışmalarının öğrencilerin okul bahçesinden memnuniyetlerine ve sağladığı işlevlere olumlu katkı sağladığı ve bu katkının önemli/anlamlı olduğu görülmüştür.

Okul bahçelerinin öğrencilere katkılarının belirlenmesine yönelik elde edilen sonuçların karşılaştırılmalı analizinden elde edilen sonuçlar ve benzer araştırmalar şu şekildedir.

1. Eğitim öğretim ortamı olarak düzenlenen bir okul bahçesi öğrencinin yeni şeyler öğrenmesine ve akademik başarısına etki etmektedir. Anket sonucuna göre yapılan peyzaj çalışmalarının öğrencinin yeni şeyler öğrenmesine katkısı %31.1, başarıyı artırmaya etkisi %39.2 olarak hesaplanmıştır. Dymont (2005) Toronto/Kanada'da öğretmenlerle yapılan anket ve görüşmeler sonunda ankete katılanların %90'ı okul bahçelerinde eğitim görmeyen öğrencilere coşku ve heyecan kattığını, %72'si öğrendiği bilgilerin kalıcı

olmasına katkı sağladığını, %77'si öğrencilerin daha yaratıcı olduğunu belirterek bunun sonunda akademik başarılarının arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca iç mekânla karşılaştırıldığında okul bahçelerinde eğitim yapmanın öğretmenlerin motivasyonlarını %72 oranında artırdığı belirtilmiştir. Fiziki çevrenin akademik başarıya etkisi üzerine çalışan Tanner (2008) dört farklı tasarım değişkenleri ile öğrenci başarısı arasında pozitif bir ilişki olduğunu, Yarbrough (2001) fiziki çevrenin 3. sınıf başarısını %14.2, 5. sınıf başarısını ise %9.7 oranında artırdığını, Skelly and Bradly (2000) ise iyi düzenlenmiş bir okul bahçesinin öğrenci öğrenmesini %84.3 oranında artırdığını vurgulamaktadır.

2. Uygun olarak planlanan okul bahçeleri öğrencilerin çevre bilinci kazanmaları için önemli bir fırsattır. Araştırma alanında yapılan peyzaj uygulamalarının çevre bilincine (yere çöp atmama, çevreye zarar vermeme gibi alışkanlıklar) katkısı %20.1 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçtan hareketle fiziki ortamların uygun olması yere çöp atma, tükürme, çevreye zarar verme gibi olumsuz davranışların daha az sergilenmesine neden olduğu, bunun tersine olumsuz fiziki çevre, olumsuz davranışların meydana gelmesine etki etmektedir. Yeşil okul bahçeleri öğrencilerinin çevre yönetimi ve farkındalığını %90, yakın çevresi hakkında bilgi edinmelerini %91 ve çevreye karşı ilgi ve merakını ise %92 oranında artırmaktadır (Dymont, 2005; Dymont and Bell, 2008; Bookout, 2010). Benzer bir araştırmada Skelly and Bradly (2000) iyi düzenlenmiş bir okul bahçesinin çevre eğitimini %92

ve deneysel öğrenmeyi %72.9 oranında artırdığını vurgulamaktadır.

3. Okul bahçelerinin estetik ve fonksiyonel olarak düzenlenmesi öğrencilerin psikolojik olarak kendilerini rahat hissetmelerine katkı sağlamaktadır. Okul bahçesinde her hangi bir peyzaj düzenlemesi yapılmadan önce öğrencilerin sadece %16.6'sı bahçenin kendini psikolojik olarak rahatlamasına katkı sağladığını düşünürken sınırlı peyzaj düzenlemelerine rağmen bu oran %50'ye çıkmıştır. Oyun olanaklarının artışı öğrencilerin boş vakitlerini oyun ve spor aktiviteleri ile geçirerek psikolojik olarak rahatlamasını sağlamaktadır. Dymont and Bell (2007)'ye göre ise iyi düzenlenmiş okul bahçesi oyun içerisinde öğrencilerin negatif ve saldırgan davranışlarının %66 oranında azalma meydana getirdiğini belirtmektedir. Okul bahçesinde oyun olanaklarının artması sadece psikolojik olarak rahatlamanın yanında öğrencilerin fiziksel aktivitelere daha fazla katılmalarını ve sağlıklı gelişimlerini de olumlu etkilemektedir. Teneffüslerde daha aktif olan öğrenciler ile okula yürüyerek gelen öğrencilerin vücut kitle endeksleri düşük çıkmıştır (Özdemir ve Yılmaz, 2008; Özdemir ve Çorakçı, 2010). Dolayısıyla okul bahçelerinin obezite ile mücadelede sistematik bir sorumluluğu vardır.

4. Öğrencilerin istek ve ihtiyaçları doğrultusunda düzenlenen okul bahçeleri kullanımı artırmaktadır. Okul bahçesini sadece eğitim öğretim saatiyle değerlendirmek ekonomik değildir.

5. Araştırma kapsamında alanda gerçekleşen peyzaj uygulamaları doğal olarak öğrenci memnuniyetlerine

yansımaktadır. Uygulama öncesi okul bahçesinden memnuniyet düzeyleri %27.2 olarak hesaplanmışken uygulama sonrasında bu oran %60.3'e yükselmiştir. Memnuniyet oranında %33.1 artış meydana gelmiş ve bu artışın oransal büyüklüğü %121.69 olarak hesaplanmıştır. Ancak tasarım sürecinde önerilen tüm kullanımlar ve düzenlemelerin gerçekleşmesi durumunda yukarıda verilen tüm iyileşmelerde daha olumlu sonuçlar alınması beklenmektedir.

SONUÇ

Okul bahçelerinin öğrenciler üzerine olan farklı katkıları nedeniyle okulun diğer fiziki alanları gibi okul bahçeleri de üzerinde ciddiyetle durulması gereken ve profesyonel çalışma gerektiren bir konu haline gelmiştir. Her şeyden önce bu konularda Milli Eğitim Bakanlığı'nın gerekli yasal ve yönetsel tedbirler başta olmak üzere fiziki tedbirleri ele alması gerekmektedir. Okul bahçesi tasarım ve uygulama sürecinde öğrenci, öğretmen, yönetici ve veli gibi hedef kitlenin katılımının sağlanması gerekmektedir. Bununla beraber okul bahçelerinin planlanması, planın uygulanması, izleme, yönetme ve denetimde farklı meslek grubundan oluşan 'Okul Bahçesi Planlama ve Koordinasyon Ekibi' kurulması önerilmiştir. Planlama ekibinde peyzaj mimarı, mimar, sosyolog, pedagog, yönetici, öğretmenin bulunması gerekmektedir. Planlama esnasında öğrenci ihtiyaçları, eğitim müfredatı, okulun bulunduğu çevrenin sosyal ve çevresel durumu, öğrenci sayısı, teknik faktörler gibi hususlar göz önünde bulundurulmalıdır.

KAYNAKLAR

- Aksu ÖV, Demirel Ö, 2011. Trabzon kenti ilköğretim okul bahçelerinde tasarım ve alan kullanımları. SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, 12-1: 40-46.
- Algan H, Uslu C, 2009. İlköğretim okul bahçelerinin tasarlanmasına paydaş katılımı: Adana örneği. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 22(2): 129-140.
- Anonim, 2014. Milli Eğitim İstatistikleri Örgün Eğitim 2013-2014. MEB Strateji Geliştirme Başkanlığı Yayınları, ISSN / ISBN: 1300-0993 / 978-975-11-3808-8, 262 s, Türkiye.
- Armitage M, 2005. The Influence of school architecture and design on the outdoor play experience within the primary school. Paedagogica Historica, 41 (4): 535-553.
- Bell AC, Dymont JE, 2008. Grounds for health: the intersection of green school grounds and health-promoting schools. Environmental Education Research, 14(1): 77-90.
- Bookout SM, 2010. Elementary schoolyard landscapes as outdoor learning environments: North Texas stakeholders' perceptions of the no child left inside act. The University of Texas at Arlington, Master of Landscape Architecture, 127 p, USA.
- Büyüköztürk Ş, 2011. Veri Analizi El Kitabı (15.Baskı). Pegem Akademi Yayınları, 216s, Türkiye.
- Cengiz C, İnce ML, 2013. Farklı okul ortamlarındaki çocukların okul sonrası fiziksel aktivitelerde algıladıkları öz-yeterlilikleri. Yönetim Bilimleri Dergisi, 11(21): 135-147.
- Duymuş B, Yurtkoru ES, Çinko M, 2012. Sosyal Bilimlerde SPSS'le Veri Analizi. Beta Yayınları, 4.Baskı, 215s, Türkiye.
- Dymont JE, 2005. Gaining Ground: The Power and Potential of School Ground Greening in the Toronto District School Board. National Library of Canada Cataloguing in Publication Data, ISBN 0-9732124-9-7, 53s, Canada.

- Dymont JE, Bell AC, 2007. Active by design: promoting physical activity through school ground greening. *Children's Geographies*, 5(4): 463-477.
- Hodson CB, Sander HA, 2017. Green urban landscapes and school-level academic performance. *Landscape and Urban Planning*, 160: 16-27.
- Karakaya B, Kiper T, 2013. Edirne kent merkezindeki bazı ilköğretim okul bahçelerinin peyzaj tasarım ilkeleri açısından mevcut durumunun belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10 (1): 59-71.
- Karasolak K, 2009. Mimari özellikleri farklı ilköğretim okullarındaki öğrenci ve öğretmenlerin okullarının bina ve bahçeleri hakkındaki görüşlerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 168s.
- Laaksoharju T, Rappe E, Kaivolab T, 2012. Garden affordances for social learning, play and for building nature-child relationship. *Urban Forestry & Urban Greening*, 11: 195- 203.
- Li D, Sullivan WC, 2016. Impact of views to school landscapes on recovery from stress and mental fatigue. *Landscape and Urban Planning*, 148:149-158.
- Mansuroğlu S, Sabancı A, Erdoğan R, 2010. İlköğretim Okulları Bahçelerinin Eğitimsel Etkinlik ve Öğrencilere Katkılarının Değerlendirilmesi: Antalya Örneği. TÜBİTAK-ÇAYDAG, Proje No: 107Y306, Sonuç Raporu (Basılmamış), 159 s., 2010.
- Matsuoka RH, 2010. Student performance and high school landscapes: Examining the links. *Landscape and Urban Planning*, 97: 273-282.
- Özdemir A, Yılmaz O, 2008. Assessment of outdoor school environments and physical activity in Ankara's primary schools. *Journal of Environmental Psychology*, 28(3): 287-300.
- Özdemir A, Corakçı M, 2010. Participation in the greening of schoolyards in the Ankara public school system. *Scientific Research and Essays*, 5 (15): 2065-2077.ö
- Skelly SM Bradley JC, 2000. The Importance of school gardens as perceived by Florida elementary school teachers. *Hort Technology*, 10(1): 229-231.
- Tanner CK, 2008. Explaining relationships among student outcomes and the school's physical environment. *Journal of Advanced Academics*, 19(3): 444-471.
- Veitch J, Salmon J, Ball K, 2007. Children's perceptions of the use of public open spaces for active free-play. *Children's Geographies*, 5(4): 409-422.
- Vural H, 2002. Tarihi çevrelerde peyzaj planlama ve Erzurum kenti örneği. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 127s.
- Yarbrough KA, 2001. The relationship of school design to academic achievement of elementary school children. Department of Educational Leadership University, (Basılmamış) Doktora Tezi, 114s.
- Yılmaz H, Yılmaz S, 2000. Peyzaj Mimarlığında Tasarım Süreci ve Proje Örnekleri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları, No: 218, 106s, Türkiye.

Erzurum İlinde Taze Fasulye Üretimi Yapan İşletmelerin Karlılık Analizi ve Pazarlama Yapısı

Emine AŞKAN¹, Vedat DAĞDEMİR², Serkan TERCAN³

ÖZET: Çalışmada Erzurum ilinde taze fasulye üretimi yapan işletmelerin karlılık analizinin yapılması ve pazarlama marjının hesaplanması amaçlanmıştır. Bu amaçla Erzurum İlinin 5 ilçesinde (İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu) 2015 yılında taze fasulye üretimi yapan 100 tarım işletmesinde anket yapılmıştır. Araştırma bölgesinde ortalama mülk arazi varlığı 31.20 dekar, ortalama işletme arazi büyüklüğü 39.39 dekar, ortalama parsel sayısı 5.65 adet ve mülk arazinin ortalama parsel büyüklüğü 5.52 dekar olarak hesaplanmıştır. Ortalama aile nüfusunun 3.42 kişi, ortalama aile işgücü ise 2.00 EİB olarak belirlenmiştir. Araştırma bölge ortalamasında değişken masraflar toplamı 735.13 ₺ dekar⁻¹, üretim masrafı toplamı 848.03 ₺ dekar⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bölge ortalamasında GSÜD 2 919.38 ₺ dekar⁻¹, üretim masrafları toplamı dikkate alındığında 2 071.34 ₺ dekar⁻¹ net kar ve 2 184.25 ₺ dekar⁻¹ brüt kar elde edildiği hesaplanmıştır. Pazar masrafları toplamı dikkate alındığında ortalama 1 991.18 ₺ dekar⁻¹ net kar ve 2 104.09 ₺ dekar⁻¹ brüt kar elde edildiği hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Brüt kar, Erzurum, net kar, taze fasulye



Profitability Analysis and Marketing Structure of Green Beans Farms in Erzurum

ABSTRACT: The aim of the study is to analyze the profitability of the companies that produce green beans in Erzurum and to calculate the marketing margin. For this purpose, a questionnaire was conducted in 2015 in 100 farms that produce green beans in 5 provinces of Erzurum Province (İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler and Oltu). In the study area, the average land ownership is 31.20 decare, the average land size is 39.39 decare, the average number of parcels is 5.65, and the average parcel size of the property is 5.52 decare. The average family size was 3.42 persons and the average family labor force was 2.00 MBU. The average of the variable costs in the study region was calculated as 735.13 ₺ decare and the cost of production as 848.03 ₺ decare. It is estimated that the average of the region is 2 919.38 ₺ decare, and 2 071.34 ₺ decare net profit and 2 184.25 ₺ decare gross profit when the production costs are taken into account. When the sum of the market costs is taken into consideration, it is calculated that the average profit of 1 991.18 ₺ decare and gross profit of 2 104.09 ₺ decare are obtained.

Key words: Erzurum, green beans, gross profit, net profit

¹ Emine AŞKAN (0000-0002-4052-6598), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, İğdır, Türkiye

² Vedat DAĞDEMİR (0000-0002-2293-9460), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Erzurum, Türkiye

³ Serkan TERCAN 0000-0001-7822-4336), T.C.Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarım Ekonomisi, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Emine AŞKAN, emine_aska@hotmail.com

* Bu çalışma 09-11 October 2017 tarihinde İğdır-Türkiye'da düzenlenen II. International İğdır Symposium'unda sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Dünya nüfusu hızla artmakta fakat tarım alanları genişleyememektedir. Artan nüfusun gıda ihtiyaçları da artmaktadır. Artan gıda ihtiyaçlarını karşılamak için sınırlı tarım alanlarındaki bitkisel üretim verimliliğini artırmak büyük önem taşımaktadır. İnsan beslemesinde önde gelen bitkilerin başında sebzeler gelmektedir. Hızlı nüfus artışına paralel olarak gelişen ihtiyaçlar sebze talebini de hızla artırmıştır. Taze fasulye, beslenmemiz ve sağlığımız için önemli olan ve severek tükettiğimiz bir sebzedir.

Taze fasulye Orta Amerika kökenli sebze türü olup dünyada çok geniş bir yayılım alanı bulmuştur (Madakbaş ve ark., 2004). 2014 yılında taze fasulyenin dünyada üretimi 21 720 588 tondur. Dünya taze fasulye üretiminin %78.41'lik (17 031 702 ton) kısmını Çin oluştururken bunu sırasıyla Endonezya (%3.94), Türkiye (%2.94), Hindistan (%2.93), Tayland (%1.40) ve Mısır (%1.66) takip etmektedir (FAO, 2017).

Taze fasulye Anadolu'ya 250 yıl önce gelmiş ve ekim alanı oldukça genişlemiştir (Anonim, 2012). Türkiye'de açık alanda taze fasulye yetiştiriciliğinin en yaygın olduğu yer Orta Karadeniz Bölgesi'dir. Bodur ve sırk çeşitler açıkta yetiştirilmekte, elde edilen taze fasulye aynı bölgede tüketime sunulmakla birlikte diğer bölgelere de gönderilmekte ve farklı şekillerde (taze, konserve, turşu, kurutulmuş) değerlendirilmektedir. 2015 yılında Erzurum ili taze fasulye üretimde 2 997 tonla 37. sırada olup Türkiye'nin %0.46'sını üretmektedir. Erzurum'da ekim alanı 2 397 dekar olan taze fasulyenin verimi 1 250 kg dekar⁻¹ dir (Anonim, 2016; Anonim, 2017).

Tarım işletmelerinin faaliyetlerini sürdürebilmeleri, büyük ölçüde teknolojik ve ekonomik değişimler sonucunda oluşan yeni koşullara uygun üretim ve pazarlama planlaması yapılmasına bağlıdır. Üreticilerin üretim dalı ile ilgili karar verme sürecinde, üretim faaliyetleri ile ilgili üretim masrafları ve gelirin bilinmesi belirleyici rol oynamaktadır.

Taze fasulye kısa sürede bozulma özelliğine sahiptir. Depolanması diğer tarımsal ürünlere göre daha sınırlı olduğu için ürünün hasat işleminden

hemen sonra pazara sunulması ve tüketiciye ulaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada Erzurum ili İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu ilçelerinde taze fasulye üretimi yapan işletmelerin sosyo demografik ve tarımsal özellikleri ile taze fasulye karlılık durumu ve pazarlama yapısının ortaya konması amaçlanmıştır. İlçeler arasında oransal karın karşılaştırması da amaçlar arasındadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırmanın birincil verileri Erzurum ili İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu ilçelerinde 100 taze fasulye üreticisi ile yüz yüze yürütülen anket çalışmasından elde edilmiştir. Konuyla ilgili yapılmış ulusal ve uluslararası çalışmalar ve raporlar, Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl ve İlçe müdürlüklerinin kayıtları, konuyla ilgili istatistiksel bilgiler ikincil veri kaynaklarını oluşturmuştur. Çalışma, 2015 yılı üretim dönemini kapsamaktadır.

Yöntem

Erzurum ilinde İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu ilçeleri araştırma bölgesini oluşturmuştur. Bu ilçelerin seçilme sebebi;

- Araştırma yöresi Erzurum ilinin toplam taze fasulye ekiliş alanının %82.98'ini, üretim miktarının ise %84.4'ünü oluşturması.

- Çiftçilerin taze fasulye yetiştiriciliğinde uzmanlaşması,

Erzurum Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl ve İlçe Müdürlüklerinden sağlanan bilgiler ışığında, Erzurum ilinde taze fasulye üretiminin yoğun olarak yapıldığı ve Erzurum ilini temsil etme niteliğine sahip 5 ilçe çalışmanın ana popülasyonunu oluşturmuştur. Bu 5 ilçede toplam olarak 6 252 tarım işletmesi mevcut olup 496'sı taze fasulye üretmekte, 96 tanesi 200 m² ve altında alana sahip olduğundan dolayı pazara yönelik üretimde bulunmadıkları varsayılmıştır. Dikkate alınan 400 işletme toplam işletmelerin %6.4'üne denk gelmektedir.

Oransal örnek hacminin belirlenmesinde kullanılan formül 1'de verilmiştir (Miran 2003;

Yıldız, 2015). %95 güven aralığında 91 anket hesaplanmış, %10 yedek anket ilave edilmiş olup toplamda 100 anket yapılmıştır. İlçelerdeki üretici

sayısı birbirine yakın olduğu için her ilçede 20 anket yapılmıştır.

$$n = \frac{Np(1-p)}{(N-1)\sigma_{p_x}^2 + p(1-p)} \quad (1)$$

Burada;

n : Örnek hacmi

N : Erzurum'da taze fasulye üreten işletme sayısı

P : Taze fasulye üretimi yapan işletmelerin seçilme olasılığı (0.064)

$\sigma_{p_x}^2$: Varyans

Taze fasulye üreten işletmelerden anketler ile sağlanan veriler değerlendirilirken işletmelerin arazi varlığı ve diğer özellikleri bakımından homojen bir yapıya sahip olduğu görülmüş işletmeler gruplara ayrılmamıştır. Araştırmada, işletmelerin işletme

arazilerini ortaya koyabilmek için üretim periyodunda işledikleri mülk, kira ve ortakçılıkla kullandıkları arazi miktarlarının toplamından, kira ve ortağa verdikleri arazinin büyüklüğü düşülmüştür. Bunun için kullanılan formül aşağıda verilmiştir (Karagölge, 2001; İnan, 2001).

İşletme Arazisi = Mülk Arazisi + Kiralanan veya Ortağa Tutulan Arazi – Kiraya veya Ortağa Verilen Arazi

Çalışmada tek ürün bütçe analiz yöntemi kullanılmıştır. Bir üretim dönemindeki iktisadi faaliyetler sonucu elde edilen tarımsal çıktılarının değerini ifade eden Gayrisafi Üretim Değerinden (GSÜD)

değişen masrafların çıkarılmasıyla Brüt Kar ve üretim masraflarının çıkarılmasıyla da Net Kar hesaplanmıştır (Topcu, 2004; Aşkan, 2015).

Brüt Kar= GSÜD – DM

Net Kar= GSÜD – ÜM

Bir malın çiftlik avlusu fiyatı ile aynı cins mal için tüketicinin ödediği (perakende) fiyat arasında az veya çok bir fiyat farkı vardır. Oluşan bu fiyat farkına “pazarlama marjı” denmektedir.

Tüketicinin bir mal için ödediği fiyat ile üreticinin eline geçen fiyat oranı her bir mal için farklı olmaktadır. Ayrıca bir tarımsal ürünün işlenmeden direkt gıda olarak tüketicieye ulaştırılmasıyla oluşan pazarlama

marjı işlenerek tüketicieye ulaştırılan bir gıdadan farklı olmaktadır. Genel olarak pazarlama marjı; “Tüketicinin herhangi bir ürünün bir kg’ı için ödediği fiyat ile bir kg nihai ürüne eşdeğer olan ilk ürün için çiftçinin eline geçen fiyat arasındaki fark” olarak tanımlanmaktadır. Pazarlama marjının hepsi kar olmayıp araçların masraflarını da ifade etmektedir (Dağdemir, 2014; Aşkan ve Dağdemir, 2015). Pazarlama marjının fonksiyonel formu aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

Pazarlama Marj = $P_r - P_f$

P_r : Tüketicinin satın aldığı birim ürüne eş değer çiftlik avlusu fiyatı

P_f : Perakende seviyesinde bir birim ürün fiyatı

BULGULAR VE TARTIŞMA**Taze Fasulye Üreten İşletmelerin Tarımsal Yapısı****Çizelge 1.** İşletme Başına Mülk Arazi Varlığı ve Dağılımı

İlçeler	Tarla Arazisi			Çayır Arazisi	Mülk Arazi	Kiraya Tutulan	İşletme Arazisi
	Sulu	Kuru	Toplam				
İspir	12.30	14.30	26.60	6.20	32.80	8.15	40.95
Uzundere	8.75	1.00	9.75	4.72	14.47	5.02	19.49
Tortum	9.20	4.08	13.28	2.50	15.78	2.35	18.13
Pasinler	39.97	10.75	50.72	11.15	61.87	22.51	84.38
Oltu	15.34	5.90	21.24	9.85	31.09	2.90	33.99
Ortalama	17.11	7.21	24.32	6.88	31.20	8.19	39.39

* Araştırma bölgesinde hiçbir işletme arazilerini nadasa bırakmamakta ve kiraya-ortağa arazi vermemektedir.

Araştırma kapsamına alınan işletmelerde mülk arazi varlığı ortalama 31.20 dekadır. Toplam mülk arazi içerisinde tarla arazisinin payı %77.94, çayır arazisinin payı %22.06'dır. Toplam arazi içerisinde tarla arazisinin %54.84'ü sulu arazi, %23.10'u kuru araziden oluşmaktadır (Çizelge 1). Araştırma sonucuna göre hiçbir işletme arazilerini nadasa bırakmamaktadır.

Araştırma bölgesindeki ortalama işletme büyüklüğü 39.39 dekadır. İşletme arazisinin %79.21'ini mülk arazisi ve %20.79'nu kiraya tutulan arazi oluşturmaktadır. Araştırma bölgesi ilçe bazında incelendiğinde 84.38 da ile en fazla işletme arazisine Pasinler ilçesi, 18.13 da alan ile en az işletme arazisine Tortum ilçesinin sahip olduğu görülmektedir. İncelenen işletmelerde arazi; mülk ve kiraya tutulan arazi olmak üzere iki grupta incelenmiştir. Araştırma bölgesinde kiraya tutulan arazi sahiplerinin yurt dışında yaşamlarını sürdüren aileler olduğu belirlenmiştir. Bölgede, işletmeler mülk arazilerini kendileri kullanmaktadır (Çizelge 1). Bu sebepten dolayı çalışma kapsamında yer alan işletmelerde kiraya ve ortağa verilen arazinin olmadığı tespit edilmiştir.

İşletme arazisi içerisinde taze fasulye ekim alanı oranı; İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu ilçelerinde sırası ile %5.18, %4.51, %5.52, %1.41, %5.12 ve bölge ortalamasında %3.53'tür. Tuvanç (2009) Erzurum ili Pasinler ilçesinde silajlık mısır

üreten işletmelerle yapmış olduğu çalışmada mülk arazisini ortalama olarak 116.64 da, kiraya tutulan arazi miktarını 4.44 da, ortağa tutulan arazi miktarını ise 0.76 da olarak hesaplamıştır. Aynı zamanda kiraya ve ortağa verilen arazi miktarını 1.07 da olarak belirlemiştir. Kızıloğlu (2010) Erzurum İli Aziziye, Yakutiye ve Pasinler İlçelerinde Beyaz Lahana Üreten işletmelerle yapmış olduğu çalışmada mülk arazisini ortalama olarak 45.40 da, kiraya tutulan arazi miktarını ise 8.20 da olarak hesaplamıştır. Üçpınar (2016), Konya İli Derbent İlçesinde taze fasulye üreten işletmelerle yapmış olduğu çalışmada mülk arazisini ortalama olarak 33.32 da, kiraya tutulan arazi miktarını ise 21.39 da olarak hesaplamıştır. Bu bölge entansif olarak geniş alanlarda (ortalama 16.05 da) taze fasulye üretimi yapmaktadır.

Literatür incelendiği zaman, bu araştırmada mülk ve işletme arazi miktarının araştırma bölgesinde yapılmış diğer çalışmalara göre düşük olduğu sadece beyaz lahana üreten işletmelere yakın bir miktar olduğu tespit edilmiştir. Bu göstermektedir ki bölgede sebze üreten işletmelerde arazi miktarı diğer işletmelere göre düşüktür. Ayrıca çalışma bölgesine alınan ilçeler Erzurum ilinin kuzey bölgesinde (yani Karadeniz'e doğru) yer almakta olup bu bölgedeki araziler oldukça engebeli, dağlık ve küçük arazi yapısını oluşturmaktadır. Üçpınar (2016) tarafından Konya'da yapılmış çalışma ile de yakın değerler göstermektedir.

Çizelge 2. İşletmelerde Mülk Arazi Ortalama Parsel Sayıları ve Parsel Büyüklüğü

İlçeler	Mülk Arazisi (da)	Ortalama Parsel Sayısı (adet)	Ortalama Parsel Büyüklüğü (da)
İspir	32.80	7.40	4.43
Uzundere	14.47	4.70	3.08
Tortum	15.78	3.60	4.38
Pasinler	61.87	7.70	8.03
Oltu	31.09	4.85	6.41
Ortalama	31.20	5.65	5.52

Bölgede ortalama işletme arazisi 39.39 da, ortalama parsel sayısı 5.65 adet ve mülk arazinin ortalama parsel büyüklüğü de 5.52 dekar olarak hesaplanmıştır. Araştırma bölgesinde mülk arazi ortalama parsel büyüklüğü 8.03 dekar ile Pasinler ilçesi en yüksek miktara sahip iken en düşük miktara 3.08 dekar ile Uzundere ilçesinin sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1 ve 2).

Kumbasaroğlu (2003) ve (2009) yapmış olduğu çalışmalarda sırasıyla ortalama işletme arazisini 110.84 ve 134.93 da, ortalama parsel sayısını 6.32 ve 7.24 adet, ortalama parsel büyüklüğünü ise 19.81 ve 18.52 da olarak hesaplamıştır. Tuvanç (2009) yapmış olduğu çalışmada ortalama işletme arazisini 120.77 da, ortalama parsel sayısını 9.10 adet, ortalama parsel büyüklüğünü ise 13.88 da olarak hesaplamıştır. Kızıloğlu (2010) yaptığı çalışmada ortalama işletme arazisini 53.60

da, ortalama parsel sayısını 3.24 adet, ortalama parsel büyüklüğünü ise 14.38 da olarak hesaplamıştır. Üçpınar (2016) yaptığı çalışmada ortalama işletme arazisini 55.01 da, ortalama parsel sayısını 5.07 adet, ortalama parsel büyüklüğünü ise 10.85 da olarak hesaplamıştır. Araştırmada bulunan sonuçlar literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında bu çalışmada parsel sayısı ve ortalama parsel büyüklüğünün düşük olduğu görülmektedir.

Taze Fasulye Üreten İşletmelerin Demografik ve Sosyo-Ekonomik Yapısı

Araştırma kapsamındaki işletmelerde ortalama nüfus ve cinsiyete göre dağılım incelendiği zaman ortalama nüfusunun 3.42 olduğu tespit edilmiştir. Araştırma bölgesinde nüfusun %51.17'sini kadın, %48.83'ünü erkek oluşturmaktadır (Çizelge 3).

Çizelge 3. İşletmelerde Ortalama Nüfus ve Cinsiyete Göre Dağılım (Kişi)

	İspir	Uzundere	Tortum	Pasinler	Oltu	Ortalama
Kadın	1.75	1.85	1.70	2.00	1.45	1.75
Erkek	1.70	1.65	1.45	2.10	1.45	1.67
Ortalama	3.45	3.50	3.15	4.10	2.90	3.42

Anket verilerine göre araştırma kapsamındaki işletmelerin ekonomik yönden faal nüfus olarak nitelenen 15-49 yaş grubu toplam aile nüfusu içerisinde %47.43 kadın, %44.31 erkek oranı ile en fazla orana

sahip olduğu anlaşılmaktadır. 50-64 yaş grubu %25.14 kadın, %19.77 erkek oranı ile ikinci sırada yer alırken, bu grubu %11.43 kadın, %17.96 erkek oranı ile 65+ ve %10.86 kadın, %7.78 erkek ile 7-14 yaş grubunu sırası

ile oluşturmaktadır. 0-6 yaş gurubu ise %5.14 kadın, %10.18 erkek ile en az orana sahiptir. Çalışabilir nüfus içerisinde, tarımsal faaliyette aktif nüfus olan 15-49 yaş gurubunun toplam nüfusun yarısına yakın olması araştırma bölgesinde büyük bir iş gücü potansiyelinin bulunduğunu göstermektedir (Çizelge 4). Araştırma bölgesi yoğun bir biçimde Türkiye'nin batı illerine göç

vermektedir. Ayrıca bölgede veya kırsalda genç nüfus çok fazla kalmak istememekte, şehirlerde yaşamak istemektedir.

Kumbasaroğlu (2003) ve (2009) yapmış olduğu çalışmalarda sırasıyla ortalama nüfusu 3.36 ve 3.23 erkek, 3.14 ve 3.00 kadın olmak üzere toplam 6.50 ve 6.23 kişi olarak hesaplamıştır.

Çizelge 4. İşletmelerde Nüfusun Yaş Gruplarına ve Cinsiyete Göre Dağılımı (Kişi)

İlçeler		0-6	7-14	15-49	50-64	65+	Toplam
İspir	K	0.05	0.30	0.85	0.35	0.20	1.75
	E	0.20	0.10	0.75	0.25	0.40	1.70
Uzundere	K	0.05	0.15	1.05	0.30	0.30	1.85
	E	0.20	0.00	0.80	0.30	0.35	1.65
Tortum	K	0.05	0.00	0.85	0.65	0.15	1.70
	E	0.05	0.00	0.55	0.50	0.35	0.45
Pasinler	K	0.15	0.45	1.00	0.35	0.05	2.00
	E	0.30	0.40	1.10	0.25	0.05	2.10
Oltu	K	0.15	0.05	0.40	0.55	0.30	1.45
	E	0.10	0.15	0.50	0.35	0.35	1.45
Ortalama	K	0.09	0.19	0.83	0.44	0.20	1.75
	E	0.17	0.13	0.74	0.33	0.30	1.67

Uzundumlu (2005) Erzurum İli Pasinler İlçesinde patates üreten işletmelerle yapmış olduğu çalışmada ortalama nüfusu 3.59 erkek, 3.01 kadın olmak üzere toplam 6.60 kişi olarak hesaplamıştır. Kızıloğlu ve Erem (2008) Erzurum İli Pasinler İlçesinde çerezlik ve yağlık ayçiçeği üreten işletmelerle yapmış oldukları çalışmada ortalama nüfusu 2.77 erkek, 2.59 kadın olmak üzere toplam 5.36 kişi olarak hesaplamışlardır. Tuvanç (2009) yaptığı çalışmada ortalama nüfusu 3.25 erkek, 3.08 kadın olmak üzere toplam 6.33 kişi olarak hesaplamıştır. Kızıloğlu (2010) yaptığı çalışmada ortalama nüfusu 3.64 erkek, 2.88 kadın olmak üzere toplam 6.52 kişi olarak hesaplamıştır. Üçpınar (2016) yapmış olduğu çalışmada ortalama nüfusu 1.82

erkek, 1.89 kadın olmak üzere toplam 3.7 kişi olarak hesaplamıştır.

Araştırma bölgesinde incelenen işletmelerde nüfusun eğitim durumu çizelge 5'de verilmiştir. İncelenen işletmelerde kadın nüfusunun %81.14'nün, erkek nüfusunun ise %82.04'ünün en az bir diploma sahibi olduğu görülmektedir. Yine bu işletmelerde kadın nüfusun %38.86'sının, erkek nüfusun %17.37'sinin ilkokul mezunu olduğu görülmektedir. Çalışma kapsamında İspir ve Pasinler ilçelerinde üniversite mezunu kadın nüfusuna rastlanmamıştır. Tortum ilçesinde ise %11.76 oranında kadın, %10.34 oranında erkek üniversite mezunu nüfusun olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5. İşletmelerde Nüfusun Eğitim Durumu

İlçeler		Okur Yazar Değil	Okur Yazar	İlkokul Mezunu	Orta Okul Mezunu	Lise Mezunu	Yüksek Okul Mezunu	Üniversite	Toplam
İspir	K	0.10	0.00	0.80	0.35	0.30	0.20	0.00	1.75
	E	0.40	0.00	0.50	0.25	0.35	0.00	0.20	1.70
Uzundere	K	0.15	0.20	0.55	0.60	0.20	0.10	0.05	1.85
	E	0.25	0.10	0.25	0.35	0.50	0.05	0.15	1.65
Tortum	K	0.05	0.15	0.75	0.20	0.20	0.15	0.20	1.70
	E	0.05	0.15	0.05	0.30	0.45	0.30	0.15	1.45
Pasinler	K	0.15	0.40	0.70	0.50	0.20	0.05	0.00	2.00
	E	0.35	0.00	0.30	0.65	0.55	0.15	0.10	2.10
Oltu	K	0.25	0.20	0.60	0.35	0.00	0.00	0.05	1.45
	E	0.15	0.05	0.35	0.35	0.30	0.10	0.15	1.45
Ortalama	K	0.14	0.19	0.68	0.40	0.18	0.11	0.05	1.75
	E	0.24	0.06	0.29	0.38	0.43	0.12	0.15	1.67

Uzundumlu (2005) yaptığı çalışmada nüfusun ortalama %7.01'inin okuryazar olmadığı, %56.94'ünün ilkokul, %15.32'sinin ortaokul, %17.07'sinin lise, %2.23'ünün ise yüksekokul mezunu olduğunu hesaplamıştır. Kızıloğlu ve Erem (2008) yaptıkları çalışmada yedi yaş üzeri nüfusun %91.15'inin bir diplomaya sahip olduğu, %64.81'inin ilkokul, %0.77'sinin ise yüksekokul mezunu olduklarını tespit etmişlerdir.

Tuvaç (2009) yaptığı çalışmada nüfusun ortalama %1.07'sinin okuryazar olmadığı, %59.73'ünün ilkokul, %23.68'inin ortaokul, %12.03'ünün lise, %3.54'ünün ise yüksekokul ve üniversite mezunu olduğunu hesaplamıştır.

Kızıloğlu (2010) yaptığı çalışmada nüfusun ortalama %0.84'ünün okuryazar olmadığı, %2.53'ünün okuryazar olduğu, %69.68'inin ilkokul, %17.26'sinin ortaokul, %8.85'inin lise, %0.84'ünün ise yüksekokul mezunu olduğunu hesaplamıştır.

Üçpınar (2016) yapmış olduğu çalışmada nüfusun ortalama %9.82'sinin okuryazar olmadığı, %42.94'ünün ilkokul, %28.22'sinin ortaokul, %14.11'inin lise, %4.91'inin ise üniversite mezunu olduğunu hesaplanmıştır.

Brüt Kar ve Net Kar

Taze fasulye üretim ve pazar maliyetine göre brüt kar ve net kar hesabı Çizelge 6'da hesaplanmıştır. Bir dekar⁻¹ taze fasulye üretiminden İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu ilçelerinde sırası ile 2 808.68, 3 498.59, 2 750.01, 2 712.13, 2 901.32 ₺ dekar⁻¹, bölge ortalamasında ise 2 919.38 ₺ dekar⁻¹ gayrisafı üretim değeri sağlanmaktadır.

Üretim masrafları toplamı dikkate alındığında üretici İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu ilçelerinde sırası ile 2 046.86, 2 740.03, 2 000.15, 2 023.86, 2 198.53 ₺ dekar⁻¹ ve bölge ortalamasında ise 2 184.25 ₺ dekar⁻¹ brüt kar sağlamaktadır (Çizelge 6). Üretim masrafları toplamı dikkate alındığında üretici İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu ilçelerinde sırası ile 1 924.01, 2 632.27, 1 882.65, 1 914.46, 2 091.94 ₺ dekar⁻¹ ve bölge ortalamasında ise 2 071.34 ₺ dekar⁻¹ net kar sağlamaktadır (Çizelge 6).

Pazar masrafları toplamı dikkate alındığında 1 dekardan sağlanan brüt kar İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu ilçelerinde sırası ile 1 965.30, 2 643.32, 1 911.02, 1 957.62, 2 134.48 ₺ ve bölge ortalamasında 2104.09 ₺'dir. Net kar ise ilçelerde sırası ile 1 842.45,

2 535.56, 1 793.52, 1 848.22, 2 027.89 ₺ olup bölge ortalaması 1 991.18 ₺'dir Üretim ve pazar maliyetine göre işletmenin taze fasulyeden elde ettiği toplam net kar bölge ortalamasında sırasıyla 2 879.16 ve 2 767.74 ₺ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 6). Üretim masrafları toplamı dikkate alındığında oransal karın ilçeler bazında İspir, Uzundere, Tortum, Pasinler ve Oltu

ilçelerinde sırası ile 3.18, 4.04, 3.17, 3.40, 3.58, bölge ortalamasında ise 3.44 olduğu belirlenmiştir. Pazar masrafları toplamı dikkate alındığında oransal karın ilçeler bazında sırası ile 2.91, 3.63, 2.87, 3.14, 3.32, bölge ortalamasında ise 3.14 olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6).

Çizelge 6. Taze Fasulye Üretim ve Pazar Maliyetine Göre Oransal Kar, Brüt Kar ve Net Kar

		İspir	Uzundere	Tortum	Pasinler	Oltu	Ortalama
Değişken Masraflar Toplamı	(1)	761.82	758.56	749.86	688.27	702.79	735.13
Üretim Masrafları Toplamı (₺/da)	(2)	884.67	866.32	867.36	797.67	809.38	848.03
Verim (kg/da)	(3)	1 543.23	1 650.28	1 536.32	1 549.79	1 527.01	1 552.86
1 Kg Taze Fasulye Üretim Maliyeti (" /kg)	(4=2/3)	0.573	0.525	0.565	0.515	0.530	0.546
1 Kg Taze Fasulye Satış Fiyatı (₺/kg)	(5)	1.82	2.12	1.79	1.75	1.90	1.88
Üretim Maliyetine Göre Oransal Kar	(6=5/4)	3.18	4.04	3.17	3.40	3.58	3.44
Gayrisafı Üretim Değeri (₺/da)	(7=3*5)	2 808.68	3 498.59	2 750.01	2 712.13	2 901.32	2 919.38
Üretim Maliyetine Göre Net Kar (₺/da)	(8=7-2)	1 924.01	2 632.27	1 882.65	1 914.46	2 091.94	2 071.34
Üretim Maliyetine Göre Brüt Kar (₺/da)	(9=7-1)	2 046.86	2 740.03	2 000.15	2 023.86	2 198.53	2 184.25
Taze Fasulye Taşıma Masrafı (₺/da)	(10)	81.56	96.71	89.13	66.24	64.05	80.16
1 Kg Taze Fasulye Taşıma Maliyeti	(11=10/3)	0.053	0.059	0.058	0.043	0.042	0.052
Pazardaki Toplam Masraf (₺/da)	(12=2+10)	966.23	963.03	956.49	863.91	873.43	928.19
1 Kg Taze Fasulye Pazar Maliyeti (₺/kg)	(13=12/3)	0.626	0.584	0.623	0.557	0.572	0.598
Pazar Maliyetine Göre Oransal Kar	(14=5/13)	2.91	3.63	2.87	3.14	3.32	3.14
Pazar Maliyetine Göre Net Kar (₺/da)	(15=7-12)	1 842.45	2 535.56	1 793.52	1 848.22	2 027.89	1 991.18
Pazar Maliyetine Göre Brüt Kar (₺/da)	(16=7-(1+10))	1 965.30	2 643.32	1 911.02	1 957.62	2 134.48	2 104.09
Taze Fasulye Ortalama Ekim Alanı (da)	(17)	2.12	0.88	1.00	1.19	1.74	1.39
Üretim Maliyetine Göre İşletmenin Toplam Net Karı (₺)	(18=17*8)	4 078.90	2 316.40	1 882.65	2 278.21	3 639.98	2 879.16
Pazar Maliyetine Göre İşletmenin Toplam Net Karı (₺)	(19=17*15)	3 905.99	2 231.29	1 793.52	2 199.38	3 528.53	2 767.74

Kaynak; Orijinal Hesaplamalar

Üçpınar (2016), Konya İli Derbent İlçesinde yapmış olduğu çalışmada taze fasulye değişken masraflar toplamını 949.30 ₺ dekar⁻¹, üretim masraflar toplamını 1 530.12 ₺ dekar⁻¹, verimi 2 008.75 kg dekar⁻¹, brüt karı 1 928.24 ₺ dekar⁻¹, net karı ise 1 347.42 ₺ dekar⁻¹ olarak hesaplamıştır. Çalışmanın yapıldığı bölgede büyük alanlarda (ortalama 16.05 da) entansif taze fasulye üretimi yapılmaktadır. Verim Erzurum bölgesinden yüksek olduğu halde girdi masraflarının da yüksek olması nedeni ile maliyette yüksek çıkmıştır.

Satış fiyatı Erzurum'dan daha düşük olduğu için brüt kar ve net kar Erzurum'dan daha düşük bulunmuştur.

Pazarlama Marjı

Üreticilerin ürün satışı yaptığı yerler çizelge 7'de gösterilmiştir. Pasinler %34.70 oran ile ürününü anayol kenarında en fazla satan ilçedir. Tüm ilçelerde ürünün en az satıldığı yer il pazarıdır. İşletmeler ürünlerini ortalama olarak %31.93 ile en fazla ilçe pazarında satmakta, bunu sırasıyla anayol kenarı (%25.97), tarla (%25.61) ve il pazarı (%16.49) takip etmektedir.

Çizelge 7. İşletmelerin Ürün Satışı Yaptığı Yerler (%)

İlçeler	Anayol Kenarı	İlçe Pazarı	İl Pazarı	Tarla	Toplam
İspir	22.81	33.33	22.81	21.05	100.00
Uzundere	27.59	31.03	20.69	20.69	100.00
Tortum	22.22	31.75	17.46	28.57	100.00
Pasinler	34.70	34.69	4.08	26.53	100.00
Oltu	24.14	29.31	15.52	31.03	100.00
Ortalama	25.97	31.93	16.49	25.61	100.00

Üçpınar (2016) yaptığı çalışmada üreticilerin ürünlerini büyük bir çoğunlukla tarlada tüccara sattıklarını, ikinci olarak tüccara götürerek sattıklarını, üçüncü olarak ise halk pazarına götürerek ürünlerini sattıklarını belirlemiştir. Bölgede büyük alanlarda önemli miktarda üretim yaptığı için daha çok tüccara satımın olduğu, çok az ürünün halk pazarına götürülüp satıldığı tespit edilmiştir.

Erzurum ilinde taze fasulye perakende satış fiyatı 2.42 ₺ kg⁻¹'dir (Anonim 2016). Taze fasulyenin çiftçi satış fiyatı ortalama olarak 1.88 ₺ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Çiftçi taze fasulyeyi çizelge 7'de belirtilen anayol kenarı, ilçe pazarı, il pazarı ve tarlada sattığı için çiftçi beyanları dikkate alınarak ortalama satış fiyatı belirlenmiştir).

Ortalama olarak Erzurum'da taze fasulye pazarlama marjı: $2.42 - 1.88 = 0.54$ ₺ kg⁻¹'dir.

Ortalama olarak tüketicinin 1 kg taze fasulyeye ödediği paranın %77.69'u üretici, %22.31'i ise aracılara geçmektedir. Taze fasulye kısa sürede tüketilmesi gereken bir sebze olduğundan dolayı pazarlama zinciri çok uzun değildir. Araştırma bölgesine satılan taze

fasulye tüketiciye kısa yollardan ulaştırıldığı için tüketicinin ödediği paranın önemli bir kısmı üreticiye ulaşmaktadır.

SONUÇ

Yapılan hesaplamalarda taze fasulye üretiminin yörede karlı bir üretim faaliyeti olduğu belirlenmiştir. Fakat ekim alanı olarak düşük seviyede kalınmaktadır. Yöre çiftçisi daha çok arazilerinin küçük bir kısmında aile işgücünü kullanarak üretim yapmakta, elde edilen üründe il ve ilçede tüketilmektedir. Ekim alanları daha da genişletilerek yöre çiftçisinin bu konuda uzmanlaşması sağlanarak önemli bir alternatif gelir kaynağı meydana getirilebilir.

Taze fasulye ekim alanı ve işletme sayısının artması ile taze fasulye üretim miktarı artırılıp alternatif pazarlama kanalları da geliştirilebilir. Taze fasulye sık sık hasat edilen bir sebze olduğundan ve işletmelerin topladığı taze fasulyenin çok fazla miktarda olmamasından dolayı ilçelerde kurulacak kooperatifler vasıtasıyla ürünlerin toplanıp bir araya getirilmesiyle satışların daha kolay yapılması gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2012. TÜRKTOB. Türkiye Tohumcular Birliği. http://www.turktob.org.tr/taze-fasulye_yetistiriciligi/4888 (Erişim: 18 Nisan, 2017).
- Anonim, 2016. Erzurum Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl ve İlçe Müdürlükleri.
- Anonim, 2017. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr/bitkiselapp> (Erişim tarihi: 15 Nisan, 2017).
- Aşkan E, 2015. TRA1 Düzey 2 bölgesinde destek ve teşvik alan süt sığırcılığı işletmelerinin ekonomik analizi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, (Basılmamış) Doktora Tezi, 61Ss.
- Aşkan E, Dağdemir V, 2015. Türkiye sarımsak piyasasının ekonomik analizi. Alınları Zirai Bilimler Dergisi, 28(B), 19-26.
- Dağdemir V, 2014. Tarımsal Pazarlama (Basılmamış) Ders Notları.
- FAO, 2017. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim tarihi: 18 Nisan, 2017).
- İnan İH, 2001. Tarım Ekonomisi ve İşletmeciliği. Genişletilmiş 6. Baskı, Avcı Ofset, İstanbul.
- Karagölge C, 2001. Tarımsal İşletmecilik-Tarım İşletmelerinin Analizi ve Planlanması. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:153, Erzurum.
- Kızıloğlu S, Erem T, 2008. Erzurum ilinde çerezlik ve yağlık ayçiçeğinin üretim maliyeti; Pasinler ili örneği. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi. 39 (2), s.175-178.
- Kızıloğlu R, 2010. Erzurum İli Aziziye, Yakutiye ve Pasinler ilçelerinde beyaz lahana üretim ve pazarlama ekonomisi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi.
- Kumbasaroğlu H, 2003. Erzurum merkez ilçede tarım arazilerinde parçalanmanın nedenleri ve tarımsal gelire etkisi üzerine bir araştırma. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi.
- Kumbasaroğlu H, 2009. Erzurum ili tarım işletmelerinde tarım makinelerine sahip olmanın işletme geliri ve ürün maliyetleri üzerine etkisi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Doktora Tezi.
- Madakbaş SY, Kar H, Küçükomuzlu B, 2004. Çarşamba ovasında bazı bodur taze fasulye çeşitlerinin verimliliklerinin belirlenmesi. GOÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 21 (2), 1-6.
- Miran, B., 2003. Temel İstatistik. Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova, İzmir.
- Topcu Y, 2004. A study on the meat cost and marketing margings of cattle fattening farms in Erzurum province. Turk J. Vet Anim. Sci., 28(6):1007-1015.
- Tuvaç İA, 2009. Erzurum ili Pasinler ilçesinde silajlık mısır üretim maliyetinin tespiti üzerine bir araştırma. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi.
- Uzundumlu AS, 2005. Erzurum ili Pasinler ilçesinde patates üretim maliyeti ve tarımsal ilaç kullanımının maliyetler üzerine etkisi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi.
- Üçpınar F, 2016. Konya ili Derbent ilçesi taze fasulye üretimi yapılan tarım işletmelerinin ekonomik analizi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi.
- Yıldız Ö 2015. Sakarya ilinde fındık üretimi ve pazarlaması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi.

İğdır İlinde Tüketicilerin Komşu Ülkelerden Gelen Gıda Ürünlerini Ayırt Edip Edememe Durumunun Satın Alma Kararlarına ve Satın Alma Davranışlarına Etkisi

Ayşe KARADAĞ GÜRSOY¹, Bahri KARLI²

ÖZET: Bu çalışmanın amacı, İğdır ili merkez ilçede komşu ülkelerden gelen gıda ürünlerini ayırt edip edememe durumunun tüketicilerin satın alma davranışlarını analiz etmektir. Araştırma kapsamında 198 katılımcıdan yüz yüze anket yöntemiyle elde edilen veriler kullanılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre, tüketicilerin %74.75'i sınır ticareti ya da kaçak yollarla gelen ürünleri diğer ürünlerden ayırt edebilmektedir. Fiyatı aynı olan bir ürünü satın alırken sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürün olmasının satın alma kararlarına olan etkisi incelenmiştir. Bu ürünler hakkında bilgi sahibi olma durumu tüketicilerin %44.45'inin satın alma kararlarını etkilerken, tüketicilerin %44.95'inin satın alma kararlarını etkilememektedir. Bu çalışmayla İğdır ili şehir merkezinde yaşayan tüketicilerin sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri diğer ürünlerden ayırt edebilme durumunun hem satın alma kararlarına hem de satın alma davranışlarına etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İğdır, sınır ticareti, tüketici davranışları

Effects of Consumers Living In Iğdır Central District on Both Purchasing Decisions and Purchasing Behaviours of Distinguish The Border Trade and Products Come From Illegal Ways

ABSTRACT: The aim of this study is to evaluate purchasing behaviors of consumers, being distinguished by consumers for food products coming from neighboring countries to Iğdır central district. As a part of the study, the data from 198 participants with face to face questionnaire method were used. According to the results of the study, 74.75% of consumers could distinguish products coming through border-trade and illegal ways. When buying a product with the same price, the effects of the border trade and illegal ways on the purchasing decisions is examined. The knowledge of these products affects the purchasing decisions of 44.45% of the consumers, while the purchase of 44.95% of the consumers it does not affect decisions. This study examines the effects of consumers living in Iğdır central district on both purchasing decisions and the purchasing behaviours of distinguishing the border trade and products coming from illegal ways from other products.

Keywords: Iğdır, border trade, consumers behaviors

¹ Ayşe KARADAĞ GÜRSOY (0000-0002-1830-5393), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi, Iğdır, Türkiye
² Bahri KARLI (0000-0001-9734-1781), Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi, Isparta, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ayşe Karadağ GÜRSOY, ayse_karadag@yahoo.com

GİRİŞ

Gıda, canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri ve fizyolojik ihtiyaçlarını karşılaması sebebiyle önem arz etmektedir. Fizyolojik ihtiyaçların karşılanması için metabolizmanın ihtiyaç duyduğu bitkisel ve hayvansal gıdaların yeterli miktarda tüketilmesi gerekmektedir (Onurlubaş, 2011). Yeterli ve dengeli beslenmenin sadece kişilerin günlük yaşamsal faaliyetlerini sürdürmek için değil, sağlıklı bir toplumsal yapı oluşmak için de önemlidir (Dölekoğlu ve Yurdakul, 2004). Bunun için gıda ürünlerinin ulaşılabilir olması kadar tüketici tercihlerine uygun olarak temin edilebilmesi gereklidir. Tüketicilerin yaşamları boyunca ürünleri satın alma ve kullanma ile ilgili faaliyet ve işlemlerine satın alma davranışı denilmektedir (Albayrak, 2000). Tüketici davranışlarının incelenmesindeki amaç; tüketicilerin hareket tarzını anlamak, açıklamak ve tahmin etmektir. İnsan davranışları bireyin çevre ile olan etkileşim sürecidir (Ertürk, 2009). Tüketiciler, bir ihtiyacı hissederler ve bunu gidermek için çevrelerinden bilgi toplayarak çaba sarf etmeye başlar ve satış sonrası değerlendirmeye kadar bir dizi karar verirler. Bu kararlar dizisine satın alma karar süreci denir (Anonim, 2014).

Araştırmaya konu olan Iğdır ilinin, 3 ülke (Nahcivan, İran ve Ermenistan) ile sınır olması nedeniyle ilde tüketilen gıda ürünlerinin, iç piyasadan temin edilmesinin yanı sıra komşu ülkelerden gerek yasal gerekse kaçak yollarla alternatif olarak temin edildiği görülmektedir. Gıda ürünlerinin komşu

ülkelerden yasal olarak temininde kullanılan sınır ticareti, bölgeler arası kalkınma farklılıklarını gidermek ve sınır komşularıyla ekonomik ilişkileri geliştirmeye yönelik olarak geliştirilen politikalar çerçevesinde uygulanmaktadır (Karabağ, 2006). Bölgesel ekonomik uyum açısından ticaret önemli bir araçtır. Sınır ticareti sınır illerinde yaşayan halkın ihtiyaçlarını daha ucuz ve kolay şekilde karşılamaları amacıyla düzenlenmiş özel bir dış ticaret şeklidir (Öztürk, 2006; Ertürk, 2013). Yasal yollarla gıda ürünlerinin Iğdır ilinde pazarlanmasında kullanılan diğer yöntem ise yolcu yanında getirilen gıda maddelerinin pazarlanması şeklinde gerçekleşmektedir. Bu çalışmanın amacı Iğdır il merkezinde yaşayan tüketicilerin komşu ülkelerden çeşitli yollarla gelen gıda ürünlerine yönelik satın alma davranışlarını ve bu ürünleri tercih nedenlerini analiz etmektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu araştırmanın ana materyalini, Iğdır ili kent merkezinde komşu ülkelerden gelen gıda ürünlerini satın alan tüketicilerle yapılacak yüz yüze anket çalışması oluşturacaktır. Konu ile ilgili yerli ve yabancı literatürden sağlanan bilgiler araştırmanın ikincil bilgilerini oluşturmuştur. Araştırmanın Örnek hacminin belirlenmesinde “Ana Kitle Oranlarına Dayalı Kümelendirilmemiş Tek Aşamalı Tesadüfi Olasılık Örnekleme” yöntemi kullanılmıştır (Collins, 1986).

$$n = \left[\frac{z^2 \cdot p \cdot q}{e^2} \right]$$

n: Örnek sayısı

z: % 99 önem derecesine karşılık gelen standart tablo değeri

p: Komşu ülkelerden gelen gıda maddelerini satın almayı tercih eden tüketicilerin oranı (bu çalışmada bu konuda herhangi bir ön bilgi bulunmadığından 0.50 alınmıştır.)

q: Komşu ülkelerden gelen gıda maddelerini satın almayı tercih etmeyen tüketicilerin oranı (q=1-p)

e: Örneklemede kabul edilen hata payı (bu çalışmada % 10’lik hata kabul edilmiştir.)

Buna göre örnek hacmi;

$$n = \left[\frac{2.576^2 \cdot 0.5 \cdot 0.5}{0.01} \right] \cong 166$$

Tahmini örnek büyüklüğü 166 olarak hesaplanmıştır. Toplamda 198 anket yapılmıştır. Anket formlarının hazırlanmasında tüketicilerin yaş, cinsiyet, eğitim seviyesi, gelir seviyesi gibi tanımlayıcı özellikleri dikkate alınmış, tüketicilerin satın alma ve tüketim davranışlarının hangi faktörlerin etkilemekte olduğu tespit edilmiştir. Anket formunda Iğdır iline

komşu ülkelerden çeşitli yollarla getirilen ve satışı yapılan gıda ürünlerinin, özellikle tüketicilerin satın alma davranışlarını ne ölçüde etkilediğini belirlemeye yönelik soruları içermektedir. Anketlerin hazırlanmasında ve değerlendirilmesinde uygun ölçekleme yöntemleri kullanılmış ve istatistikî analizler yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırma bölgesi olan Iğdır ilinde yüz yüze anket yöntemiyle yapılan çalışmaya merkez ilçeden katılan tüketicilerin %25.25'i kadın, %74.75'i erkek olmak üzere toplam 198 kişi cevap vermiştir. Ankete katılan kişilerin medeni durumları incelendiğinde %55.56'sının evli, %44.44'ünün bekâr olduğu görülmüştür. Ankete cevap veren tüketicilerin yaş aralığına bakıldığında

katılımcıların yaşlarının 17-80 yaş aralığında değiştiği ve ortalama yaşın 34.61 olduğu tespit edilmiştir. Ankete katılan 198 kişinin yaş aralığına göre dağılımı incelendiğinde %32.83'nün 15-25 yaş aralığında, %27.78'inin 26-35 yaş aralığında, %17.17'sinin 36-45 yaş aralığında, %15.15'inin 46-55 yaş aralığında ve %7.07'sinin 56 yaş ve üstünde olduğu görülmüştür (Çizelge 1).

Çizelge 1. Tüketicilerin cinsiyetlerine, medeni durumlarına ve yaşlarına göre dağılımları

		Sayı (n)	Yüzde (%)
Cinsiyet	Kadın	50	25.25
	Erkek	148	74.75
Medeni Durum	Evli	110	55.56
	Bekâr	88	44.44
Yaş	15-25 yaş arası	65	32.83
	26-35 yaş arası	55	27.78
	36-45 yaş arası	34	17.17
	46-55 yaş arası	30	15.15
	56 yaş ve üstü	14	7.07

Ankete cevap veren 198 tüketicinin %0.51'inin okuryazar olmadığı, %2.53'ünün okuryazar olduğu, %14.65'inin ilkokul, %11.11'inin ortaokul, %30.30'unun lise, %9.60'ının ön lisans, %23.23'ünün lisans ve %8.08'inin yüksek lisans derecesine sahip olduğu belirlenmiştir. Ankete katılan tüketicilerin mesleki dağılımları incelendiğinde %9.60'ının kamu sektöründe çalışan memur, %1.52'sinin kamu sektöründe çalışan işçi, %31.31'inin özel sektörde çalışan personel, %19.19'unun uzmanlık gerektiren meslekler grubunda olduğu, %15.15'inin küçük/

orta ölçekli ticaretle uğraştığı, %5.05'inin emekli, %4.55'inin ev hanımı, %10.10'unun öğrenci ve %3.54'ünün işsiz olduğu görülmüştür. Ankete katılan 198 tüketicinin kişisel gelirleri incelendiğinde %37.37'sinin düşük gelir grubunda, %53.03'ünün orta gelir grubunda, %9.60'ının yüksek gelir grubunda olduğu tespit edilmiştir. Tüketicilerin aile gelir durumlarına bakıldığında %19.70'inin düşük gelir grubunda, %52.53'ünün orta gelir grubunda, %27.28'inin düşük gelir grubunda olduğu görülmüştür (Çizelge 2).

Çizelge 2. Tüketicilerin eğitim seviyesine, mesleklerine ve gelirlerine göre dağılımları

		Sayı (n)	Yüzde (%)
Tüketicilerin Eğitim Seviyeleri	Okuryazar değil	1	0.51
	Okuryazar	5	2.53
	İlkokul	29	14.65
	Ortaokul	22	11.11
	Lise	60	30.30
	Ön Lisans	19	9.60
	Lisans	46	23.23
	Yüksek Lisans	16	8.08
Tüketicilerin Meslekleri	Kamu sektöründe çalışan memur	19	9.60
	Kamu sektöründe çalışan işçi	3	1.52
	Özel sektörde çalışan	62	31.31
	Uzmanlık gerektiren meslekler	38	19.19
	Küçük/orta ölçekli ticaret	30	15.15
	Emekli	10	5.05
	Ev hanımı	9	4.55
	Öğrenci	20	10.10
	İşsiz	7	3.54
Tüketicilerin Kişisel Gelir Aralığı	Düşük Gelir Grubu	74	37.37
	Orta Gelir Grubu	105	53.03
	Yüksek Gelir Grubu	19	9.60
Tüketicilerin Aile Gelir Aralığı	Düşük Gelir Grubu	39	19.70
	Orta Gelir Grubu	104	52.53
	Yüksek Gelir Grubu	55	27.28

Ankete cevap veren tüketicilerin hane halkı genişliği iki gruba ayrılmıştır. Birinci grup “Çekirdek Aile” şeklinde adlandırılmakta 1-4 kişiden, ikinci grup “Geniş Aile” şeklinde adlandırılmakta 5-20 kişiden oluşmaktadır. Birinci grup aile genişliğine sahip olanlar %44.95 iken ikinci grup aile genişliğine sahip olanlar %55.05’dir. Ankete katılan tüketicilerin ailelerinde

çalışan fert sayısı ortalama 1.88 kişi (Standart Hata: 1.312) olarak hesaplanmıştır. Hanede çalışan kişi sayısının dağılımı incelendiğinde; en fazla payın %44.95 ile bir kişinin çalıştığı hanelere ait olduğu görülmektedir. Ailelerdeki ortalama çocuk sayısı 3.04 (Standart Sapma: 2.423) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3. Tüketicilerin hane halkı büyüklüğü, çalışan ve çocuk sayısına göre dağılımı

		Sayı (n)	Yüzde (%)
Hane Halkı Grupları	Çekirdek Aile (1-4)	89	44.95
	Geniş Aile (5-20)	109	55.05
Ailede Çalışan Fert Sayısı	0	4	2.02
	1	89	44.95
	2	70	35.35
	3	19	9.60
	4	6	3.03
	5+ (5-8)	10	5.07
	Ailedeki Çocuk Sayısı	0	29
1		30	15.15
2		37	18.69
3		29	14.65
4		29	14.65
5		12	6.06
6		12	6.06
7		10	5.05
8+ (8-10)	10	5.05	

Araştırma bölgesinde görüşülen tüketiciler yaş gruplarına göre üç gruba ayrılmıştır. Yaşları 15-35 arasında olanlar “Genç Tüketiciler”, 36-55 yaş arasında olanlar “Orta Yaşlı Tüketiciler” ve 56 yaş üstü olanlar

ise “Yaşlı Tüketiciler” olarak gruplandırılmıştır. Tüketicilerin %60.6’sı birinci grup, %32.3’ünü ikinci grup ve %7.1’i ise üçüncü grupta yer almaktadır (Çizelge 4).

Çizelge 4. Yaş gruplarına göre tüketicilerin dağılımı

Yaş Grupları	Yaş Aralığı	Sayı (n)	Oran (%)	Kadın	Oran (%)	Erkek	Oran (%)
I. Grup	Genç Tüketiciler	120	60.6	36	72.0	84	56.8
II. Grup	Orta Yaşlı Tüketiciler	64	32.3	12	24.0	52	35.1
III. Grup	Yaşlı Tüketiciler	14	7.1	2	4.0	12	8.1
Toplam		198	100.00	50	100.00	148	100.00

Tüketicilerin yaş gruplarına göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri iç piyasada üretilen ürünler arasından ayırt etme durumları Çizelge 5’de verilmiştir. Genç tüketicilerin %69.17’si ayırt edebilir iken %30.83’ü ayırt edemediğini belirtmiştir. Orta yaşlı tüketicilerin %87.50’si ayırt edebilir iken %12.50’si

ayırt edemediğini belirtmiştir. Yaşlı tüketicilerde bu oranlar ise sırasıyla %64.29 ve %35.71’dir. Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri ayırt etme ile tüketicilerin yaş grupları arasında istatistiki olarak anlamlı bir ilişki vardır ($P<0,05$ $P=0,016$).

Çizelge 5. Tüketicilerin Yaş Gruplarına Göre Sınır Ticareti ve Kaçak Yollarla Gelen Ürünleri Ayırt Etme

Tüketicilerin Yaş Grupları	Evet, ediyorum	%	Hayır, edemiyorum	%	Toplam	%
Genç Tüketiciler	83	69.17	37	30.83	120	100
Orta Yaşlı Tüketiciler	56	87.50	8	12.50	64	100
Yaşlı Tüketiciler	9	64.29	5	35.71	14	100
Toplam	148	74.75	50	25.25	198	100

($P<0,05$, $P=0,016$, İstatistiksel olarak anlamlı)

Tüketicilerin aile genişlik gruplarına göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri ayırt etme durumları Çizelge 6’da verilmiştir. 4 kişi ve altı hane halkı sayısına sahip olan çekirdek ailelerin %66.29’u ayırt edebiliyor iken, %33.71’i ayırt edememektedir. 5 kişi ve üstü hane halkına sahip olan geniş ailelerde

ayırt etme oranı %81.65 iken, ayırt edememe oranı %18.35’dir.

Tüketicilerin aile genişlik grupları ile sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri ayırt etme arasında istatistiki olarak anlamlı bir ilişki vardır ($P<0,05$ $P=0,013$).

Çizelge 6. Tüketicilerin Aile Genişliklerine Göre Sınır Ticareti ve Kaçak Yollarla Gelen Ürünleri Ayırt Etme

Tüketicilerin Aile Genişlikleri	Evet, ediyorum	%	Hayır, edemiyorum	%	Toplam	%
Çekirdek Aile	59	66.29	30	33.71	89	100
Geniş Aile	89	81.65	20	18.35	109	100
Toplam	148	74.75	50	25.25	198	100

($P<0,05$, $P=0,013$, İstatistiksel olarak anlamlı)

Fiyatı aynı olan bir ürünü satın alırken sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürün olmasının tüketicilerin satın alma kararlarına olan etkisi sorulduğunda tüketicilerin %44.45'inin bu ürünlere yönelik farkındalığın satın

alma kararını etkilediğini, %30.30'unu bazen etkilediği %25.25'inin bu ürünleri satın alma kararını etkilemediği görülmüştür (Çizelge 7).

Çizelge 7. Fiyatı aynı olan bir ürünü satın alırken sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürün olmasının tüketicilerin satın alma kararlarına olan etkisi

	Sayı (n)	Yüzde (%)
Evet, etkiliyor	88	44.45
Hayır, etkilemiyor	50	25.25
Bazen	60	30.30
Toplam	198	100.00

Tüketicilerin yaş gruplarına göre fiyatı aynı olan bir ürünü satın alırken sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürün olmasının tüketicilerin satın alma kararlarına olan etkisi incelendiğinde genç tüketicilerden 51 kişi, orta yaşlı tüketicilerden 33 kişi ve yaşlı tüketicilerden 4 kişi evet, almıyorum cevabını vermiştir. Bazen alıyorum cevabı veren genç tüketicilerin sayısı 43 kişi, orta yaşlı tüketicilerin sayısı 15 kişi ve yaşlı tüketicilerin sayısı 2 kişidir. Hayır, alıyorum cevabını veren genç

tüketicilerin sayısı 26 kişi, orta yaşlı tüketicilerin sayısı 16 kişi ve yaşlı tüketicilerin sayısı 8 kişidir. Ki Kare değerine ilişkin anlamlılık düzeyi 0.05'ten küçük olduğu için anketi cevaplayanların fiyatı aynı olan bir ürünü satın alırken sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürün olmasının tüketicilerin satın alma kararlarına olan etkisiyle tüketicilerin yaş grupları arasında anlamlı bir istatistiksel fark vardır (Çizelge 8).

Çizelge 8. Tüketicilerin yaş gruplarına göre fiyatı aynı olan bir ürünü satın alırken sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürün olmasının tüketicilerin satın alma kararlarına olan etkisi

Tüketicilerin Yaş Grupları				
	Genç Tüketiciler	Orta Yaşlı Tüketiciler	Yaşlı Tüketiciler	Toplam
Evet, etkiliyor	51	33	4	88
Hayır, etkilemiyor	26	16	8	50
Bazen	43	15	2	60
Toplam	120	64	14	198

($P < 0.05$, $P = 0.024$, İstatistiksel olarak anlamlı)

Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin satın alma sıklığı sorulduğunda tüketicilerin %12.63'ünün bu ürünleri sıklıkla satın aldığı, %44.95'inin bu ürünleri

sık sık satın almadığını ve %42.42'inin de bu ürünleri bazen satın aldığı tespit edilmiştir (Çizelge 9).

Çizelge 9. Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin satın alma sıklığı

	Sayı (n)	Yüzde (%)
Evet	25	12.63
Hayır	89	44.95
Bazen	84	42.42
Toplam	198	100.00

Tüketicilerin cinsiyetlerine göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin satın alma sıklığı karşılaştırıldığında erkek tüketicilerden 23 kişi bu ürünleri sıklıkla, 60 kişinin bu ürünleri sık sık ve 65 kişi bazen satın alırken, kadın tüketicilerden 2 kişi bu ürünleri sıklıkla, 29 kişi sık sık ve 19 kişi bazen satın aldığını

bildirmiştir. Ki Kare değerine ilişkin anlamlılık düzeyi 0.05'ten küçük olduğu için anketi cevaplayanların sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri satın sıklığıyla tüketicilerin cinsiyetleri arasında anlamlı bir fark vardır (Çizelge 10).

Çizelge 10. Tüketicilerin cinsiyetlerine göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin satın alma sıklığı

	Tüketicilerin Cinsiyetleri		
	Kadın	Erkek	Toplam
Evet	2	23	25
Hayır	29	60	89
Bazen	19	65	84
Toplam	50	148	198

($P < 0.05$, $P = 0.034$, İstatistiksel olarak anlamlı)

Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin satın alma kararına etkisine göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri ayırt etme durumu incelendiğinde ayırt edebilenlerden 70 kişi, ayırt edemeyenlerden de 18 kişi bilinçli olarak satın alma kararını olumsuz yönde etkilediğini bildirmiştir.

Ayırt edebilenlerden 39 kişi, ayırt edemediğini söyleyenlerden 11 kişi satın alma kararını etkilemediğini belirtmiştir. Ayırt edebilenlerden 39 kişi, ayırt edemediğini söyleyenlerden 21 kişi satın alma kararını satın alma kararını bazen etkilediğini belirtmiştir (Çizelge 11).

Çizelge 11. Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin satın alma kararına etkisine göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri ayırt etme

	Sınır Ticareti ve Kaçak Yollarla Gelen Ürünlerin Satın Alma Kararına Etkisi			
	Evet, etkiliyor	Hayır, etkilemiyor	Bazen	Toplam
Evet	70	39	39	148
Hayır	18	11	21	50
Toplam	88	50	60	198

($P < 0.05$, $P = 0.112$, İstatistiksel olarak anlamsız)

Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin satın alma durumuna göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri ayırt etme durumu incelendiğinde ayırt edebilenlerden 64 kişi, ayırt edemeyenlerden de 25 kişi bilinçli olarak satın almadığını bildirmiştir.

Ayırt edebilenlerden 64 kişi, ayırt edemeyenlerden de 20 kişi bazen satın almaktadır. Buna karşılık ayırt edebilenlerden 20 kişi, ayırt edemeyenlerden de 5 kişi bilinçli olarak satın almaktadır (Çizelge 12).

Çizelge 12. Sınır ticareti yoluyla gelen ürünleri satın alma durumu göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünleri ayırt etme

	Sınır Ticareti Yoluyla Gelen Ürünleri Satın Alma Durumu			
	Evet	Hayır	Bazen	Toplam
Evet	20	64	64	148
Hayır	5	25	20	50
Toplam	25	89	84	198

($P < 0.05$, $P = 0.658$, İstatistiksel olarak anlamsız)

SONUÇ

Bölgede sınır ticareti ya da kaçak yollarla gelen ürünlerin ticareti Iğdır ili ekonomisinde önemli bir role sahiptir. Görüşülen tüketicilerin %74.75'i sınır ticareti ya da kaçak yollarla gelen ürünleri diğer ürünlerden ayırt edebilmektedir. Fiyatı aynı olan bir ürünü satın alırken sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürün olmasının tüketicilerin satın alma kararlarına olan etkisi sorulduğunda tüketicilerin %44.45'inin bu ürünlere yönelik farkındalığın satın alma kararını etkilediğini, %30.30'unu bazen etkilediği %25.25'inin bu ürünleri satın alma kararını etkilemediği görülmüştür. Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin satın alma sıklığı sorulduğunda tüketicilerin %12.63'ünün bu ürünleri sıklıkla satın aldığı, %44.95'inin bu ürünleri sık sık satın almadığını ve %42.42'inin de bu ürünleri bazen satın aldığı tespit edilmiştir. Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin diğer ürünlerden ayırt edebildiğini belirten 148 kişiden %47.29'u bu durumun satın alma

kararını etkilediğini belirtirken ayırt edemiyorum diyen 50 kişinin %36'sının satın alma kararını etkilemektedir. Sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin diğer ürünlerden ayırt edebildiğini belirten 148 kişiden %43.24'ü bilinçli olarak satın almadığını bildirirken, ayırt edemiyorum diyen 50 kişinin %50'si bilinçli olarak satın almadığını belirtmiştir. Araştırmamızın bulgularına göre sınır ticareti ve kaçak yollarla gelen ürünlerin diğer ürünlerden ayırt edebilme durumu Iğdır ili şehir merkezinde yaşayan tüketicilerin hem satın alma kararlarını hem de satın alma davranışlarını etkilemektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ayşe Karadağ Gürsoy'un Yüksek Lisans Tezinin bir bölümüdür. 4878-YL1-17 No'lu proje ile Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akat Ö, Taşkın Ç, Özdemir A, 2006. Uluslararası Alışveriş Merkezi Tüketicilerinin Satın Alma Davranışı: Bursa İlinde Bir Uygulama. *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 6(2), 13-30.
- Albayrak M, Dölekoğlu C, 2006. Gıda Perakendeciliğinde Market Markalı Ürün Stratejisi. *Akdeniz İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 11, 204-218.
- Baştürk F, Yıldız S, İnan P, 2014. Hazır Gıda Ürünleri Satın Alma Davranışını Etkileyen Pazarlama Faktörlerinin İncelenmesi: Iğdır İlinde Bir Araştırma. *Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 4(1), 223-236.
- Collins M, 1986. *Sampling. Consumer Market Research Handbook*. (Ed.) R. Worcester, Elsevier Science Publishing Company Inc., Amsterdam.
- Çınar R, Çubukcu İ, 2009. Tüketim Toplumunun Şekillenmesi ve Tüketici Davranışları Karşılaştırmalı Bir Uygulama. *Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 13 (1), 277-300.
- Deniz A, Batu Ağırkaya M, 2015. Sınır Ticareti Yapan Firmaların Iğdır İli Sosyo-Ekonomik Yapısı Üzerindeki Etkileri. *Kafkas Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi*, 6(9), 01-30.
- Ertürk YE, Deniz A, Batu Ağırkaya, M, 2013. Bölgeler Arasındaki Dengesizliklerin Giderilmesinde Güçlü Bir Dış Ticaret Aracı: Sınır Ticareti. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(4), 79-88.
- Hair J, Joseph FJR, Rolph E, Andreson Ronald L, Tahtam RL and William CB, 1998. *Multivariate Data Analysis, Fifth Edition* Prentice-Hall International Inc., New Jersey, USA.
- Joseph F, Hair R, Ronald LT, William CB, 1992. *Multivariate Data Analysis* (3. Baskı) New York: . Macmillan Publishing Company.
- Kızılaslan N, Kızılaslan H, 2008. Tüketicilerin Satın Aldıkları Gıda Maddeleri ile İlgili Bilgi Düzeyleri ve Tutumları (Tokat İli Örneği). *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22(2), 67-74.
- Köseoğlu M, Yamak R, 2008. *Uygulamalı İstatistik* (3. Baskı), Trabzon: Celepler Matbaacılık.
- Mardia KV, Kent JT, Bibby JM, 1989. *Multivariate Analysis* (7. Basım), London: Academic Press.
- Onurlubaş E, Çakırlar H, 2016. Tüketicilerin Süt ve Süt Ürünleri Tüketimini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. *Çankırı Karatekin Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 7(1), 217-242.
- Onurlubaş E, 2011. Tüketicilerin Gıda Güvenliği Konusunda Bilinç Düzeylerinin Ölçülmesi: Tokat İli Örneği. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 196s, Tokat.
- Özmen A, 2009, *İstatistik*, TC Anadolu Üniversitesi Yayını No:1448, Eskişehir, Kırsal Kalkınma, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, s.239-242.
- Örücü E, Tavşancı S, 2001. Gıda Ürünlerinde Tüketicinin Satın Alma Eğilimini Etkileyen Faktörler ve Ambalajlama. *Muğla Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 3, Bahar.
- Uzkurt C, 2007. Tüketicilerin Yenilikleri Benimseme Eğilimleri Üzerinde Kişisel Değerlerin Etkisi. *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 7(2), 241-260.

Evaluation of Some Forage Pea (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.) Lines and Cultivars in Terms of Seed Yield and Straw Quality

Erdal ÇAÇAN¹, Mahmut KAPLAN², Kağan KÖKTEN³, Halit TUTAR⁴

ABSTRACT: This study was conducted to determine the seed yield, straw yield and straw quality parameters of forage pea lines and cultivars in the years 2014 and 2015. As the plant material, 14 different forage pea genotypes including 6 lines and 8 cultivars were used. Experiments were conducted in randomized complete blocks design with three replications. Seed yield, straw yield, thousand seed weight, crude ash ratio, crude protein ratio, crude protein yield, acid detergent fiber (ADF), neutral detergent fiber (NDF), digestible dry matter (DDM), dry matter intake (DMI) and relative feed value (RFV) were investigated. Seed yields varied between 33.8-180.2 kg da⁻¹, straw yields between 160.3-887.0 kg da⁻¹, thousand seed weights between 99.1-150.2 g, crude ash ratios between 9.42-11.19%, crude protein ratios between 6.54-11.91%, crude protein yields between 11.9-104.9 kg da⁻¹, ADF ratios between 29.5-39.8%, NDF ratios between 39.1-51.2%, DDM between 57.9-65.9%, DMI between 2.35-3.08% and RFV between 105.5-157.4. In terms of the examined parameters; Gatem, Ürünlü, Gölyazı and Spring Pea 3-638 genotypes were found to be superior over the others under Bingöl ecological conditions.

Keywords: Correlation, forage pea, straw yield, straw quality



Bazı Yem Bezelyesi Hat ve Çeşitlerinin (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.) Tohum Verimi ve Kes Kalitesi Açısından Değerlendirilmesi

ÖZET: Bu çalışma, bazı yem bezelyesi hat ve çeşitlerinin tohum verimi, kes verimi ve kes kalitesini belirlemek amacıyla 2014-2015 yılları arasında iki yıl süreyle yürütülmüştür. Çalışmada materyal olarak 6 adet yem bezelyesi hattı ve 8 adet yem bezelyesi çeşidi olmak üzere toplam 14 genotip kullanılmıştır. Araştırma tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekerrürlü olarak kurulmuştur. Araştırmada; tohum verimi, kes verimi, bin tane ağırlığı, keste ham kül, ham protein oranı, ham protein verimi, asit çözücülerde çözünmeyen lif (ADF), nötr çözücülerde çözünmeyen lif (NDF), sindirilebilir kuru madde (SKM), kuru madde tüketimi (KMT) ve nispi yem değerlerine (NYD) ilişkin veriler ele alınmıştır. Araştırma sonucunda; tohum verimi 33.8-180.2 kg da⁻¹, kes verimi 160.3-887.0 kg da⁻¹, bin tane ağırlığı 99.1-150.2 g, ham kül oranı %9.42-11.19, ham protein oranı %6.54-11.91, ham protein verimi 11.9-104.9 kg da⁻¹, ADF %29.5-39.8, NDF %39.1-51.2, SKM %57.9-65.9, KMT %2.35-3.08 ve NYD 105.5-157.4 arasında değişmiştir. İncelenen parametreler açısından; Gatem, Ürünlü, Gölyazı ve Spring Pea 3-638 genotiplerinin Bingöl ekolojik koşullarında üstün özellikler göstererek öne çıktığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kes verimi, kes kalitesi, korelasyon, yem bezelyesi

¹ Erdal ÇAÇAN (0000-0002-9469-2495), Bingöl Üniversitesi, Genç Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Bingöl, Türkiye

² Mahmut KAPLAN (0000-0002-6717-4115), Erciyes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Kayseri, Türkiye

³ Kağan KÖKTEN (0000-0001-5403-5629), Bingöl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bingöl, Türkiye

⁴ Halit TUTAR (0000-0002-9341-3503), Bingöl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bingöl, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Erdal ÇAÇAN, erdalcacan@gmail.com

* Bu çalışma 09-11 Ekim 2017 tarihinde İğdır-Türkiye’de düzenlenen II. International İğdır Symposium’unda sunulmuş ve kongre özet kitabında yayımlanmıştır.

INTRODUCTION

Forage pea is an annual leguminous forage crop. It is cultivated in various regions of Turkey with the local names of “külür” or “kürül”. It is primarily cultivated for hay and seeds. Forage pea hay is delicious and has quite high nutritional values. It can successfully be used in feeding all farm animals. Seeds are perfect source of protein. They are quite rich in protein and the ground seeds are usually mixed into roughage. Seeds can also be used in feeding of all animals (Açıköz, 2001; Açıköz, 2013). Forage pea seeds are used as a source of protein in European Union countries as an alternative to soybean. Forage pea seeds contain about 20-30% crude protein (Açıköz, 2001; Avcioglu ve ark., 2009).

Seed yield of peas varies significantly. Yield levels drop down to 60-70 kg da⁻¹ in less developed countries. However, it can reach up to 160 kg da⁻¹ in the USA and Canada. The average seed yields in Western European countries are around 400-500 kg da⁻¹. In Turkey, seed yields are about 100-150 kg under dry conditions. The yields in coastal regions vary between 150-300 kg da⁻¹. Forage pea hay contains around 8.4% crude protein (Açıköz 2001; Avcioglu ve ark., 2009; Açıköz, 2013).

In a study carried out by Bilgili ve Açıköz (1999), they reported that dry hay yield of forage pea lines varied between 332-430 kg da⁻¹ and 15-92 kg da⁻¹ for seed yields. Significant amount of straw is produced during the seed production practices. Forage pea straw is more valuable than cereal straw and it is commonly used in animal feeding (Açıköz, 2001; Manga ve ark., 2003; Acar ve Ayan, 2012). In this study, seed yield, straw yield and straw quality parameters of 14 different forage pea lines were investigated.

MATERIAL AND METHOD

Experiments were conducted over the experimental fields of Bingöl University under dry conditions (rain-fed) for two years (2014-2015). As the plant material, 6 different forage pea lines (88 PO38-4-3-683, Spring Pea 3-638, P57B, P51, P101, P104) and 8 forage pea cultivars (Atos, Özkaynak, Retna, Gatem, Spring, Bolero, Ürünlü and Gölyazı) were used.

Field experiments were established in April of both years in randomized blocks design with 3 replications. Experimental plots were 5 m long and each plot had 6 rows with 30 cm row spacing. Sowing was performed with a hand marker. Sowing rate was 15 kg da⁻¹. Before

sowing, 4 kg da⁻¹ pure nitrogen (N) and 10 kg da⁻¹ phosphorus (P₂O₅) were applied to experimental plots. Harvest for seed was performed in the first week of July of both years.

Meteorological data for Bingöl province were supplied from the nearest directorate of meteorology. Long-term (1990-2015) monthly average temperature of the research site was 12.3 °C, annual total precipitation was 950.8 mm and average relative humidity was 56.9%. Monthly average temperature of the experimental years (13.1 °C) and relative humidity values (54.2%) were close to long-term averages. However, annual precipitation of experimental years (2014-2015) (832.6 mm) was lower than the long-term average of Bingöl province.

Soil samples were taken from 0-30 cm soil profile of 10 different locations and they were mixed together. This representative sample was then analyzed at Soil-Plant analysis laboratory of Bingöl University Agricultural Faculty. Analyses results were assessed through comparisons with the limit values specified in Sezen (1995) and Karaman (2012). Experimental soils were loamy in texture (43.31% saturation), slightly acidic (pH = 6.37), unsaline (0.0066%), low in organic matter (1.26%), loam (0.15%) and potassium (24.45 kg da⁻¹) and medium in phosphorus (7.91 kg da⁻¹).

Harvested plots were then threshed to get seed and straw yield. From each cultivar, 400 seeds were weighted to get thousand-seed weight. Following the seed harvest, remaining straw was ground in a mill with 1 mm sieve and used in quality analyses. Crude ash content of the samples was determined through ashing the samples in an ash oven at 550 °C for 8 hours. Nitrogen (N) content was determined with Kjeldahl method. Resultant nitrogen content was multiplied by 6.25 to get crude protein content (AOAC, 1990). Neutral Detergent Fiber (NDF) and Acid Detergent Fiber (ADF) values were determined with an ANKOM 200 Fiber Analyzer (ANKOM Technology Corp. Fairport, NY, USA) device (Van Soest et al., 1991). Then by using ADF and NDF values, digestible dry matter (DDM=88.9 - (0.779 x ADF%)), dry matter intake (DMI=120 / NDF%) and relative feed value (RFV=(DDM x DMI) / 1.29) were calculated (Morrison, 2003).

Experimental data were subjected to variance analysis (with SAS software) in accordance with randomized blocks design with 3 replications. Significant factor means were compared with Duncan's

multiple range test. Basic correlation coefficients were calculated to identify the relationships among investigated parameters.

RESULTS AND DISCUSSION

Seed and straw yield (kg da⁻¹)

Seed and straw yield of forage pea lines and cultivars and mean values are provided in Table 1. The differences in seed and straw yields of the genotypes and years were found to be significant ($p < 0.01$). The differences within the same year were also found to be significant ($p < 0.01$).

As the average of two years, the highest seed yield (180.2 kg da⁻¹) was obtained from Gatem cultivar. It was followed by Retna cultivar (104.8 kg da⁻¹) and

the lowest seed yield (33.8 kg da⁻¹) was obtained from Bolero cultivar. Considering the seed yields of the years, the highest average value (81.3 kg da⁻¹) was observed in 2014 and the lowest average yield (77.3 kg da⁻¹) was observed in 2015. Two-year average seed yield of the genotypes was calculated as 79.3 kg da⁻¹.

As the average of two years, the highest straw yield (887.0 kg da⁻¹) was obtained from Gatem cultivar. It was followed by P101 genotype (761.2 kg da⁻¹) and the lowest straw yields were obtained from Bolero (160.3 kg da⁻¹) and Spring (181.3 kg da⁻¹) cultivars. Considering the straw yields of the years, the highest average straw yield (532.9 kg da⁻¹) was observed in 2014 and the lowest average straw yield (510.8 kg da⁻¹) was observed in 2015. Two-year average straw yield of the genotypes was calculated as 521.9 kg da⁻¹ (Table 1).

Table 1. Seed and straw yields of forage pea genotypes

No	Genotypes	Seed Yield (kg da ⁻¹)			Straw Yield (kg da ⁻¹)		
		2014	2015	Average	2014	2015	Average
1	88 PO38-4-3-683	88.5 c	94.0 c	91.2 c	556.7 ef	537.7 fg	547.2 f
2	Spring PEA 3-638	77.6 c-f	74.0 e	75.8 def	541.0 f	524.7 g	532.8 fg
3	P57B	59.7 gh	53.3 g	56.5 i	468.7 g	460.7 h	464.7 h
4	P51	81.0 cd	83.3 d	82.2 d	588.7 de	561.0 ef	574.8 e
5	P101	80.7 cde	75.3 e	78.0 de	763.3 b	759.0 b	761.2 b
6	P104	80.1 cde	74.0 e	77.1 def	613.0 d	572.7 e	592.8 e
7	Atos	71.8 def	71.0 ef	71.4 fgh	343.0 h	331.3 i	337.2 i
8	Özkaynak	76.8 def	69.7 ef	73.2 efg	518.7 f	518.0 g	518.3 g
9	Retna	106.9 b	102.7 b	104.8 b	348.3 h	341.3 i	344.8 i
10	Gatem 101	185.7 a	174.7 a	180.2 a	917.7 a	856.3 a	887.0 a
11	Spring	67.9 fg	64.0 f	66.0 h	193.7 i	169.0 j	181.3 j
12	Bolero	36.3 i	31.3 h	33.8 j	169.7 i	151.0 j	160.3 j
13	Ürünlü	55.1 h	50.7 g	52.9 i	700.7 c	639.3 d	670.0 d
14	Gölyazı	70.0 efg	64.3 f	67.2 gh	737.7 bc	729.3 c	733.5 c
Average		81.3 A	77.3 B	79.3	532.9 A	510.8 B	521.9
** = 1% significant		**	**	**	**	**	**
CV (%)		7.96	5.97	6.98	4.66	3.12	4.12

Seed yields of forage pea genotypes were reported as between 64.0-118.6 kg da⁻¹ by Toğay ve ark. (2006); as between 71.7-246.3 kg da⁻¹ by Sayar ve Anlarsal (2008) and as between 8.67-348.7 kg da⁻¹ by Karaköy ve ark. (2016). Present findings on seed yield comply with those earlier ones. However, seed yields were reported as between 115.5-210.5 kg da⁻¹ by Sayar ve ark. (2009); as between 156-190 kg da⁻¹ by Tan et al. (2012); as between 285.6-316.1 kg da⁻¹ by Uzun ve ark. (2012) and as between 158-180 kg da⁻¹ by Timurağaoğlu ve ark. (2004). Present findings were lower than those earlier ones just because of different ecological conditions of growing sites.

Straw yields of the present study were higher than the values reported by Tan et al. (2012) (377-407 kg da⁻¹). Present seed yields were lower than the seed yields of that study, therefore straw yields of the present study were higher than the straw yields of that study.

Thousand seed weight (g) and crude ash ratio (%)

Thousand seed weight and crude ash ratios of forage pea genotypes are provided in Table 2. The differences in thousand seed weights of the genotypes and the differences within the same year were found to be significant ($p<0.01$). The differences in crude ash ratios of the genotypes and the years were found to be significant ($p<0.01$).

As the average of two years, the highest thousand seed weight (150.2 g) was obtained from Atos cultivar. It was followed by P101 genotype (142.4 g) which was placed in the same statistical group.

There were not significant differences between thousand seed weight of the years and two-year average of thousand seed weight was calculated as 118.0 g.

Table 2. Thousand seed weight and crude ash ratios of forage pea genotypes

No	Genotypes	Thousand Seed Weight (g)			Crude Ash Ratio (%)		
		2014	2015	Average	2014	2015	Average
1	88 PO38-4-3-683	106.1 f	102.4 fg	104.3 ef	9.37	9.97 hi	9.67 cd
2	Spring PEA 3-638	109.3 ef	105.7 efg	107.5 ef	9.50	12.87 a	11.19 a
3	P57B	107.4 ef	106.1 d-g	106.7 ef	8.42	10.43 gh	9.42 d
4	P51	115.3 c-f	117.6 b-e	116.5 cd	9.31	10.36 gh	9.84 bcd
5	P101	141.5 ab	143.3 a	142.4 a	9.88	11.77 cd	10.83 ab
6	P104	128.4 bcd	127.6 b	128.0 b	9.84	12.36 b	11.10 a
7	Atos	150.9 a	149.4 a	150.2 a	10.04	10.48 g	10.26 a-d
8	Özkaynak	115.9 c-f	118.2 bcd	117.1 cd	10.50	8.92 j	9.71 bcd
9	Retna	112.8 def	110.4 c-f	111.6 de	8.05	11.34 de	9.69 bcd
10	Gatem 101	131.3 bc	127.6 b	129.4 b	9.37	9.74 i	9.56 cd
11	Spring	101.0 f	97.1 g	99.1 f	10.32	11.96 bc	11.14 a
12	Bolero	108.3 ef	110.9 c-f	109.6 de	10.37	11.77 cd	11.07 a
13	Ürünlü	107.0 ef	107.4 d-g	107.2 ef	10.43	10.81 fg	10.62 abc
14	Gölyazı	122.8 cde	121.7 bc	122.3 bc	9.23	11.18 ef	10.21 a-d
	Average	118.4	117.5	118.0	9.62 B	11.00 A	10.31
	** = 1% significant	**	**	**	NS	**	**
	CV (%)	8.16	6.21	6.59	10.44	2.52	9.61

As the average of two years, the lowest crude ash ratios were obtained from P57B, Gatem and 88 PO38-4-3-683 genotypes. Considering the crude ash ratios of the years, the highest average value (11.00%) was observed in 2015 and the lowest average value (9.62%) was observed in 2014. Two-year average crude ash ratio of the genotypes was calculated as 10.31%.

Thousand seed weights of forage pea genotypes were reported as between 93.5-234.2 g by Sayar ve Anlarsal (2008); as between 96.8-248.6 g by Sayar ve ark. (2009); as between 84.5-99.3 g by Tan et al. (2012)

and as between 58-299 g by Karaköy ve ark. (2016). Present findings on thousand seed weight comply with those earlier ones.

Crude protein ratio (%) and crude protein yield (kg da⁻¹)

Crude protein ratios and yields of forage pea genotypes are provided in Table 3. The differences in crude protein ratios and yields within the same year and the differences among the genotypes were found to be significant ($p < 0.01$).

Table 3. Crude protein ratio and crude protein yields of forage pea genotypes

No	Genotypes	Crude Protein Ratio (%)			Crude Protein Yield (kg da ⁻¹)		
		2014	2015	Average	2014	2015	Average
1	88 PO38-4-3-683	11.44 a	10.49 d	10.97 a	64.1 cd	56.5 d	60.3 cd
2	Spring PEA 3-638	10.89 ab	11.31 ab	11.10 a	58.8 cde	59.4 d	59.1 cd
3	P57B	8.29 cd	10.68 cd	9.48 b	38.9 fg	49.2 e	44.0 e
4	P51	8.94 cd	9.28 f	9.11 bc	52.9 de	52.0 e	52.4 d
5	P101	8.86 cd	7.57 h	8.22 cde	67.6 c	57.5 d	62.6 c
6	P104	8.12 cd	9.93 e	9.02 b-d	49.8 ef	56.9 d	53.3 d
7	Atos	8.28 cd	6.93 i	7.60 ef	28.3 g	23.0 h	25.7 f
8	Özkaynak	9.66 bc	7.16 i	8.41 b-e	50.1 ef	37.1 f	43.6 e
9	Retna	8.02 cd	7.84 h	7.93 de	28.0 g	26.8 g	27.4 f
10	Gatem 101	12.54 a	11.02 bc	11.78 a	115.4 a	94.4 a	104.9 a
11	Spring	7.29 d	5.79 j	6.54 f	14.1 h	9.8 i	11.9 g
12	Bolero	7.29 d	8.79 g	8.04 cde	12.4 h	13.3 i	12.8 g
13	Ürünlü	12.45 a	11.37 ab	11.91 a	87.4 b	72.7 c	80.0 b
14	Gölyazı	11.75 a	11.51 a	11.63 a	86.7 b	83.9 b	85.3 b
Average		9.56	9.26	9.41	53.9 A	49.5 B	51.7
** = 1% significant		**	**	**	**	**	**
CV (%)		10.57	2.34	10.76	14.46	4.55	13.29

As the average of two years, the highest crude protein ratio (11.91%) was obtained from Ürünlü cultivar and it was respectively followed by Gatem (11.78%), Gölyazı (11.635), Spring Pea 3-638 (11.10%) and 88 PO38-4-3-683 (10.97%) genotypes. The lowest

crude protein ratio (6.54%) was obtained from Spring cultivar. There were not any significant differences in crude protein ratios of the years and two-year average crude protein ratio was calculated as 9.41%.

As the average of two years, the highest crude protein yield (104.9 kg da⁻¹) was obtained from Gatem cultivar and the lowest crude protein yields were obtained from Atos (25.7 kg da⁻¹) and Retna (27.4 kg da⁻¹) cultivars. Considering the crude protein yields of the years, the highest average value (53.9 kg da⁻¹) was observed in 2014 and the lowest average value (49.5 kg da⁻¹) was observed in 2015. Two-year average crude protein yield of the genotypes was calculated as 51.7 kg da⁻¹.

Acid detergent fiber (ADF) and neutral detergent fiber (NDF) ratios (%)

ADF and NDF ratios of the forage pea genotypes are provided in Table 4. The differences in ADF and NDF ratios of the genotypes, years and the differences within the same year were all found to be significant ($p < 0.01$).

As the average of two years, the lowest ADF ratio (29.5%) was obtained from Gatem cultivar and it was

followed by Spring Pea 3-638 (30.2%), Ürünlü and Gölyazı (30.6%) genotypes.

The highest ADF ratio (39.8%) was obtained from Spring cultivar. Considering the ADF ratios of the years, the highest average value (35.6%) was observed in 2014 and the lowest average value (33.7%) was observed in 2015. Two-year average ADF ratio of the genotypes was calculated as 34.6%.

As the average of two years, the lowest NDF ratios were obtained from Gatem (39.1%) and Gölyazı (41.2%) cultivars. They were followed by Ürünlü (42.3%) and Spring Pea 3-638 (42.3%) genotypes which were placed in the same statistical group.

The highest NDF ratio (51.2%) was obtained from Spring cultivar. Considering the NDF ratios of the years, the highest average value (47.4%) was observed in 2014 and the lowest average value (45.0%) was observed in 2015. Two-year average NDF ratio of the genotypes was calculated as 46.2%.

Table 4. ADF and NDF ratios of forage pea genotypes

No	Genotypes	ADF (%)			NDF (%)		
		2014	2015	Average	2014	2015	Average
1	88 PO38-4-3-683	38.0 bcd	33.4 ef	35.7 bc	52.5 a	44.5 de	48.5 abc
2	Spring PEA 3-638	33.7 e	26.7 h	30.2 d	46.0 c	38.5 h	42.3 de
3	P57B	38.7 abc	33.9 e	36.3 ab	50.8 ab	44.0 e	47.4 bc
4	P51	37.4 cd	34.1 de	35.8 bc	47.7 bc	45.6 cd	46.6 bc
5	P101	36.1 cde	35.6 c	35.9 bc	46.1 c	45.4 cde	45.7 cd
6	P104	37.4 cd	27.6 h	32.5 cd	49.3 abc	44.4 de	46.9 bc
7	Atos	37.9 bcd	32.6 f	35.2 bc	52.0 a	44.4 de	48.2 abc
8	Özkaynak	34.9 de	42.0 a	38.5 ab	47.9 bc	52.5 a	50.2 ab
9	Retna	37.1 cde	35.0 cd	36.1 bc	50.7 ab	45.3 cde	48.0 abc
10	Gatem 101	28.3 f	30.7 g	29.5 d	37.7 d	40.5 g	39.1 e
11	Spring	41.1 ab	38.5 b	39.8 a	53.0 a	49.4 b	51.2 a
12	Bolero	41.7 a	34.4 de	38.0 ab	51.7 a	46.0 c	48.9 abc
13	Ürünlü	27.0 f	34.1 de	30.6 d	37.8 d	46.7 c	42.3 de
14	Gölyazı	28.5 f	32.7 f	30.6 d	40.2 d	42.1 f	41.2 e
Average		35.6 A	33.7 B	34.6	47.4 A	45.0 B	46.2
** = 1% significant		**	**	**	**	**	**
CV (%)		6.00	1.89	9.20	4.85	1.94	6.96

Digestible dry matter and dry matter intake (%)

Digestible dry matter (DDM) and dry matter intake (DMI) values of forage pea genotypes are provided in Table 5. The differences in DDM and DMI values of the genotypes and the years and the differences within the same year were all found to be significant ($p < 0.01$).

As the average of two years, the highest DDM ratios were obtained from Gatem (65.9%), Spring Pea

3-638 (65.4%), Ürünü (65.1%) and Gölyazı (65.0) genotypes. They were followed by P104 (63.6%) genotype which was placed in the same statistical group. The lowest DDM ratio (57.9%) was obtained from Spring cultivar. Considering the DDM ratios of the years, the highest average value (62.7%) was observed in 2015 and the lowest average value (61.2%) was observed in 2014. Two-year average DDM ratio of the forage pea genotypes was calculated as 61.9%.

Table 5. DDM and DMI ratios of forage pea genotypes

No	Genotypes	DDM (%)			DMI (%)		
		2014	2015	Average	2014	2015	Average
1	88 PO38-4-3-683	59.3 cde	62.9 cd	61.1 bc	2.29 f	2.70 de	2.50 bcd
2	Spring PEA 3-638	62.7 b	68.1 a	65.4 a	2.61 c	3.12 a	2.86 a
3	P57B	58.7 def	62.5 d	60.6 cd	2.36 def	2.72 d	2.54 bcd
4	P51	59.7 cd	62.3 de	61.0 bc	2.52 cd	2.63 def	2.58 bc
5	P101	60.8 bcd	61.1 f	61.0 bc	2.61 c	2.65 def	2.63 b
6	P104	59.8 cd	67.4 a	63.6 ab	2.43 c-f	2.71 d	2.57 bc
7	Atos	59.4 cde	63.5 c	61.5 bc	2.31 ef	2.71 d	2.51 bcd
8	Özkaynak	61.7 bc	56.2 h	58.9 cd	2.51 cde	2.29 h	2.40 cd
9	Retna	60.0 bcd	61.6 ef	60.8 bc	2.37 def	2.65 def	2.51 bcd
10	Gatem 101	66.9 a	65.0 b	65.9 a	3.19 a	2.96 b	3.08 a
11	Spring	56.9 ef	58.9 g	57.9 d	2.27 f	2.43 g	2.35 d
12	Bolero	56.4 f	62.1	59.3 cd	2.32 ef	2.61 ef	2.47 bcd
13	Ürünü	67.8 a	62.3 de	65.1 a	3.17 ab	2.57 f	2.87 a
14	Gölyazı	66.7 a	63.4 c	65.0 a	2.98 b	2.85 c	2.92 a
Average		61.2 B	62.7 A	61.9	2.57 B	2.68 A	2.63
** = 1% significant		**	**	**	**	**	**
CV (%)		2.72	0.79	4.00	4.66	2.04	7.15

As the average of two years, the highest DMI ratios were obtained from Gatem (3.08%), Gölyazı (2.92%), Ürünü (2.87%) and Spring Pea 3-638 (2.86%) genotypes. The lowest DMI ratio (2.35%) was obtained from Spring cultivar. Considering

the DMI ratios of the years, the highest average value (2.68%) was observed in 2015 and the lowest average value (2.57%) was observed in 2014. Two-year average DMI value of the forage pea genotypes was calculated as 2.63%.

Relative feed value (RFV)

Relative feed values of forage pea genotypes are provided in Table 6. The differences in RFV of the genotypes and the years and the differences within the same year were found to be significant ($p < 0.01$).

The highest RFV was obtained from Gatem (157.4), Gölyazı (147.2), Ürünlü and Spring Pea 3-638 (145.6)

genotypes. The lowest RFV (105.5) was obtained from Spring cultivar.

Considering the RFV of the years, the highest average RFV (130.8) was observed in 2015 and the lowest average RFV (122.7) was observed in 2014. Two-year average RFV of the forage pea genotypes was calculated as 126.8.

Table 6. Relative feed value of forage pea genotypes

No	Genotypes	Relative feed value		
		2014	2015	Average
1	88 PO38-4-3-683	105.5 ef	131.7 de	118.6 bcd
2	Spring PEA 3-638	126.7 b	164.6 a	145.6 a
3	P57B	107.7 def	132.0 de	119.8 bcd
4	P51	117.1 b-e	127.2 ef	122.2 bc
5	P101	122.9 bc	125.3 f	124.1 bc
6	P104	112.8 c-f	141.3 c	127.1 b
7	Atos	106.7 def	133.2 d	120.0 bcd
8	Özkaynak	120.0 bcd	99.5 h	109.7 cd
9	Retna	110.5 c-f	126.4 f	118.5 bcd
10	Gatem 101	165.5 a	149.3 b	157.4 a
11	Spring	100.1 f	110.9 g	105.5 d
12	Bolero	101.7 f	125.6 f	113.6 bcd
13	Ürünlü	166.9 a	124.2 f	145.6 a
14	Gölyazı	154.3 a	140.1 c	147.2 a
	Average	122.7 B	130.8 A	126.8
	** = 1%	**	**	**
	CV (%)	6.65	2.22	10.81

Correlations among the investigated traits

Simple correlations identified among the investigated traits of forage pea genotypes are provided in Table 7. As it can be seen from Table 7, seed yield had highly significant positive correlations with straw yield, crude protein yield, DDM, DMI and RFV; significant positive correlations with thousand seed weight and crude protein ratio; significant negative correlations with crude ash and highly significant negative correlations with ADF and NDF.

Straw yield had highly significant positive correlations with thousand seed weight, crude protein ratio, crude protein yield, DDM, DMI and RFV; highly significant negative correlations with ADF and NDF. Crude protein ratio had highly significant positive correlations with crude protein yield, DDM, DMI and RFV; highly significant negative correlations with ADF and NDF. Crude protein yield had highly significant negative correlations with ADF and NDF; highly significant positive correlations with DDM,

DMI and RFV. Crude ash ratio had highly significant positive correlations with DDM; significant positive correlations with DMI and RFV; highly significant

negative correlations with ADF and significant negative correlations with NDF.

Table 7. Correlation coefficients among the investigated traits ⁺

	SWY	TSW	CPR	CPY	CA	ADF	NDF	DDM	DMI	RFV
SY	0.528 **	0.231 *	0.277 *	0.522 **	-0.253 *	-0.288 **	-0.334 **	0.288 **	0.360 **	0.347 **
SWY		0.316 **	0.644 **	0.937 **	-0.158	-0.522 **	-0.577 **	0.522 **	0.584 **	0.575 **
TSW			-0.063	0.189	0.003	-0.142	-0.118	0.142	0.114	0.122
CPR				0.846 **	-0.034	-0.702 **	-0.658 **	0.702 **	0.675 **	0.703 **
CPY					-0.125	-0.654 **	-0.686 **	0.654 **	0.706 **	0.707 **
CA						-0.298 **	-0.269 *	0.298 **	0.246 *	0.264 *
ADF							0.898 **	-1.000 **	-0.893 **	-0.949 **
NDF								-0.898 **	-0.992 **	-0.980 **
DDM									0.893 **	0.949 **
DMI										0.988 **

⁺) Correlation coefficients for the years 2014 and 2015, * = significant at 5% level, ** = Significant at 1% level, SY: Seed Yield, SWY: Straw Yield, TSW: Thousand Seed Weight, CPR: Crude Protein Ratio, CPY: Crude Protein Yield, CA: Crude Ash

ADF had highly significant positive correlations with NDF; highly significant negative correlations with DDM, DMI and RFV. NDF had highly significant negative correlations with DDM, DMI and RFV. DDM had highly significant positive correlations with DMI and RFV and DMI had highly significant positive correlations with RFV.

CONCLUSION

As the average of two years, the highest seed and straw yield was obtained from Gatem, the highest thousand seed weight was obtained from Atos and P101, the lowest crude ash ratio was obtained from P57B, Gatem, 88 PO38-4-3-683, the highest crude protein ratio was obtained from Gatem, Ürünlü, Gölyazı, Spring Pea 3-638 and 88 PO38-4-3-683, the highest crude

protein yield was obtained from Gatem genotypes. The lowest ADF and NDF ratios and the highest digestible dry matter content, dry matter intake and relative feed value were obtained from Gatem, Ürnlü, Gölyazı and Spring Pea 3-638 genotypes. Considering the above given outcomes, it was concluded that Gatem,

Ürnlü, Gölyazı and Spring Pea 3-638 genotypes were prominent with their superior characteristics. They had low ADF and NDF ratios and high crude protein, digestible dry matter, dry matter intake and relative feed values.

REFERENCES

- Acar Z, Ayan İ, 2012. Yem Bitkileri Kültürü. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Kitabı No:2.
- Açıkgöz E, 2001. Yem Bitkileri. Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı, No: 182, 95 s.
- Açıkgöz E, 2013. Yem Bitkileri Yetiştiriciliği. Süt Hayvancılığı Eğitim Merkezi Yayınları Hayvancılık Serisi, Yayın No:8.
- AOAC, 1990. Association of Official Analytical Chemists. Official Method of Analysis. 15th.ed. Washington, DC. USA. 66 p.
- Avcıoğlu R, Hatipoğlu R, Karadağ Y, 2009. Baklagil Yem Bitkileri, Cilt II. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarımsal Üretim ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, İzmir.
- Bilgili U, Açıkgöz E, 1999. Değişik yaprak özelliklerine sahip yakın izogenik yem bezelyesi hatlarının önemli morfolojik ve tarımsal özellikleri üzerinde araştırmalar. Türkiye 3. Tarla Bitkileri Kongresi, 15-18 Kasım 1999, Adana.
- Karaköy T, Demirbaş A, Yörük V, Toklu F, Baloch FS, Ton A, Anlarsal AE, Özkan H, 2016. Sivas ekolojik koşullarında soğuga dayanıklı bezelye (*Pisum sativum* ssp. *sativum* L. and ssp. *arvense* L.) genotiplerinin belirlenmesi. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25(Özel sayı): 171-176.
- 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.
- Manga İ, Acar Z, Ayan İ, 2003. Baklagil Yem Bitkileri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Ders Kitabı No:7.
- Morrison JA, 2003. Hay and Pasture Management, Chapter 6. Illinois Agronomy Handbook, 72 p.
- Sayar MS, Anlarsal AE, 2008. Diyarbakır ekolojik koşullarında bazı yem bezelyesi (*Pisum arvense* L.) hat ve çeşitlerinin verim ve verim öğelerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 17 (4): 78-88.
- Sayar MS, Anlarsal AE, Açıkgöz E, Başbağ M, Gül İ, 2009. Diyarbakır koşullarında bazı yem bezelyesi (*Pisum arvense* L.) hatlarının verim ve verim unsurlarının belirlenmesi. Türkiye VIII. Tarla Bitkileri Kongresi, 19-22 Ekim 2009, Hatay.
- Sezen Y, 1995. Gübreler ve Gübreleme. Atatürk Üniversitesi yayınları No: 679, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 303, Erzurum, 15 s.
- Tan M, Koc A, Dumlu Gul Z, 2012. Morphological characteristics and seed yield of East Anatolian local forage pea (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.) ecotypes. Turkish Journal of Field Crops, 17(1): 24-30.
- Timurağaoğlu KA, Genç A, Altınok S, 2004. Ankara koşullarında yem bezelyesi hatlarında yem ve tane verimleri. Tarım Bilimleri Dergisi, 10(4): 457-461.
- Toğay N, Toğay Y, Erman M, Yıldırım B, 2006. Kışlık iki bezelye hattı (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.)'nda farklı bitki sıklıklarının bazı tarımsal özellikler üzerine etkisi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi, 16 (2): 97-103.
- Uzun A, Gün H, Açıkgöz E, 2012. Farklı gelişme dönemlerinde biçilen bazı yem bezelyesi (*Pisum sativum* L.) çeşitlerinin ot, tohum ve ham protein verimlerinin belirlenmesi. U.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 26(1): 27-38.
- Van Soest PJ, Robertson JB, Lewis BA, 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. J. Dairy Sci., 74: 3583-3597.

Sera Koşullarında İleri Patates Hatları ve Çeşitlerinin Mini Yumru Performanslarının Belirlenmesi

Ercan ÖZKAYNAK¹, Tuğba ŞİMŞEK¹

ÖZET: İleri patates hatları ve çeşitlerinde doğrudan üretimde kullanılabilir büyüklükte mini yumru (35mm'den büyük mini yumru büyüklüğü) elde edilmesine geniş sıra üzeri mesafenin (40cm) etkisini belirlemek amacıyla sera koşullarında mini yumru denemesi kurulmuştur. Araştırma Antalya'da sera koşullarında tesadüf blokları deneme desene göre yapılmıştır. İleri patates ıslah hatlarından, çeşitlere göre bitki başına mini yumru ağırlığı, ortalama mini yumru ağırlığı ve dekara doğrudan dikilebilir mini yumru ağırlığı değerleri bakımından daha yüksek değerler alınmıştır. Dekara doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı en yüksek Concordia çeşidinde (517 24.52 adet) ve iki ileri hatta 12-16-104 (506 89.64 adet) ve 12-217-03 (496 55.70 adet) saptanmıştır. Bitki başına toplam mini yumru sayısı ve bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı değerleri tüm ortalama değerlere göre sırasıyla 12.03 adet ve 7.94 adet olarak bulunmuştur. Hatlar ve çeşitler ortalaması olarak doğrudan dikilebilir mini yumru oranı yaklaşık %70 olarak bulunmuştur. Genel olarak bitki başına mini yumru sayısı ile bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı, dekara doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı ve verimi arasında önemli pozitif ilişkiler bulunmuştur. Araştırmanın sonuçlarına göre sera koşullarında ileri ıslah hatları ve çeşitlerine ait in vitro şartlarda gelişen patates bitkileri geniş sıra üzeri mesafede etkili bir şekilde büyük boyutta tohumluk patates üretiminde kullanılabilirliği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Korelasyon, mini yumru, *Solanum tuberosum* L., verim



Determination of Minituber Performance of Advanced Potato Lines and Cultivars in Greenhouse Conditions

ABSTRACT: Potato minituber experiment was conducted in greenhouse conditions to determine the influence of wide in-row distance (40 cm) on directly planted seed size (minitubers bigger than 35 mm in size) minituber production in advanced potato breeding lines and cultivars. The research was carried out in Randomized Block Design in greenhouse conditions in Antalya. Advanced potato breeding genotypes gave a higher minituber weight per plant, average minituber weight and directly planted minituber weight per decare values than cultivars. The highest directly planted minituber number per decare were obtained from Concordia cultivar (517 24.52) and two advanced lines 12-16-104 (506 89.64) and 12-217-03 (496 55.70). For total minituber number per plant and directly planted minituber number per plant were found 12.03 and 7.94 respectively, all average values. The percentage of directly usable minitubers as a seed was found approximately 70 % in average over the genotypes and cultivars. In general, significantly positive relationships were found between minituber number per plant and directly planted minituber number per plant, directly planted minituber number and yield per decare. These results of this study demonstrated that potato transplants of improved breeding genotypes and cultivars growing in wide row distance can be used effectively to expand production of big size potato seed stocks in greenhouse.

Keywords: Correlation, minituber, *Solanum tuberosum* L., yield

¹ Ercan ÖZKAYNAK (0000-0002-4793-7963), Tuğba ŞİMŞEK (0000-0002-5947-2796), Yüksel Tohum Tarım San.. Tic. A.Ş., Ar-Ge Merkezi, Antalya, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ercan ÖZKAYNAK, eozkaynak@yukseltohum.com

GİRİŞ

Bitki doku kültürü teknikleri yaklaşık 30 yıldır kültür bitkilerinde farklı amaçlar için etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle patates gibi vejetatif olarak çoğaltılan bitkilerde doku kültürü tekniklerinden mikro çoğaltma ile çok sayıda hastaliksız bitki ve bu bitkilerden de tohumluk yumrular elde edilmektedir.

Patateste *in vitro* koşullarda geliştirilen bitkilerden üretilen mini yumrular tarla koşullarında 1-2 generasyon çoğaltılarak üretiminde kullanılabilir tohumluk yumrular elde edilmektedir.

In vitro koşullarda mini yumru üretiminde; kültür süresi, bitki sayısı, eksplant büyüklüğü ve bitki büyüme düzenleyicileri gibi faktörler etkin rol oynamaktadır (Ahloowalia, 1994). *In vivo* koşullarda ise bitki yaşı, fidelikte gelişme koşulları, dikim zamanı, sezonu ve yöntemi, bitki sıklığı, büyüme süresi, sulama, gübreleme, hasat sıklığı ve zamanı gibi faktörler etkilemektedir (Farran and Mingo-Castel, 2006; Van der Veeke and Lommen, 2009; Sharma and Pandey, 2013).

Mini yumru üretimde 100-200 bitki m⁻² sıklığı gibi yüksek sıklıkta dikim ile hasat edilebilir seviyede az sayıda yumru elde edilmektedir. Patateste tekrarlamalı hasatlarda küçük mini yumrular elde edilmekte ve yoğun bir iş gücü gerekmektedir. Bu tip üretim şekli ticari üretimde pek kullanılmamakla birlikte küçük mini (3-9g) yumrular depolama aşamasında büyük yumrulara göre daha fazla ağırlık kaybı yaşamakta ve tarlaya dikimden sonra düşük performans göstermektedirler (Karafyllidis et al., 1997).

Son yıllarda ticari üretimlerde büyük mini yumruların (10g ve üstü) üretimi tercih edilmektedir. (Van der Veeke and Lommen, 2009). Patateste mini yumru sayısı ve büyüklüğünü etkileyen bitki sıklığı mekanizmaları ile ilgili bilgilerin sınırlı olduğu ve yeni araştırmaların yapılması gerektiği bildirilmiştir (Van der Veeke and Lommen, 2009).

Araştırma üstün özelliklere sahip çeşit adayları ıslah hatları ve bazı çeşitlerin *in vitro* koşullarda geliştirilen bitkilerinin sera koşullarında geniş bitki sıklığında tarlada doğrudan ticari üretimde

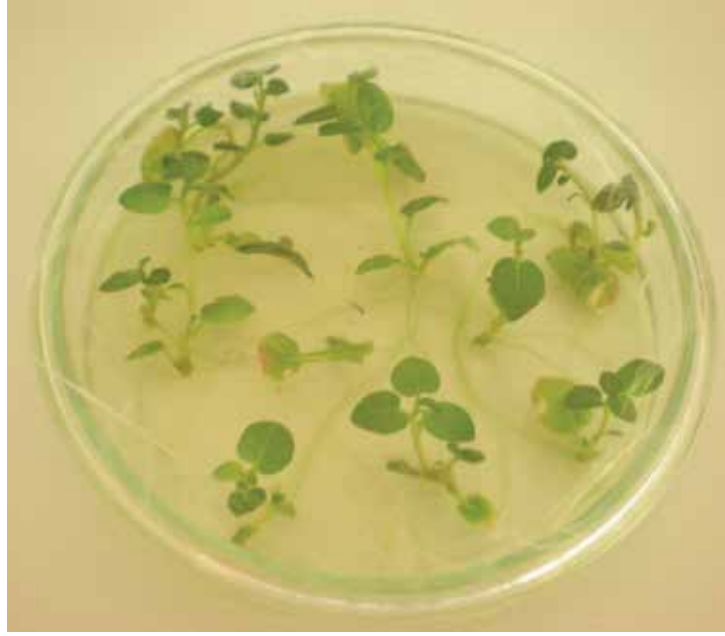
kullanılabilecek büyüklükte mini yumru üretim kapasitesini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma kapsamında 2008-2014 tarihleri arasında patateste Türkiye koşullarına uygun erkenci yemeklik patates çeşitleri geliştirmek amacıyla Antalya bölgesinde ve koşullarında ıslah çalışmaları başlatılmış ve adaptasyon çalışmaları farklı bölgelerde (Adana, Antalya, Afyonkarahisar, İzmir ve Niğde) yürütülmüştür. Islah çalışmaları sonucunda erkenci ve orta erkenci olum grubunda, bitki, yumru, verim ve kalite özellikleri yönünden üstün özellik gösteren 15 ileri patates hattı seçilmiştir. 15 ileri patates hattı ve 8 patates çeşidi (BIW, Concordia, Georgine, Milva, Obama, Saline, Synergy ve Volimia) araştırmada materyal olarak kullanılmıştır. *In vitro* koşullarda geliştirilmiş ileri patates hatları ve patates çeşitlerine ait stok bitkilerden alınan tek boğum eksplantları MS (Murashige and Skoog, 1962) besin ortamında petri kutularında 2 hafta süreyle geliştirilmiştir. Bitkiler % 3 sukroz ve % 0.7 agar içeren besin ortamında büyütülmüştür (Şekil 1).

Besin ortamında bitki büyüme düzenleyicileri kullanılmamıştır. Kültürler doku kültürü büyüme odasında 16 saat ışık (25±1 °C) ve 8 saat karanlık (23±1 °C) ortamda büyütülmüştür. *In vitro* koşullarda 5-7 cm boyundaki bitkiler % 10 vermikulit, % 25 perlit ve % 65 torf karışımı içeren viyollere şaşırtılarak fide yetiştirme serasına aktarılmıştır. Bitkiler kademeli olarak az sulanarak ilk 1-2 gün gölge, sonrasında az ışıklı koşullarda büyütülerek alıştırma aşaması tamamlanmıştır. Bitkiler alıştırma aşaması ile birlikte 20 gün süreyle fide yetiştirme serasında viyollerde geliştirildikten sonra seraya dikilmiştir. Seraya 50 cm sıra arası ve 40 cm sıra üzeri mesafede dikilmiştir.

Araştırmada Antalya koşullarında seraya bitki dikimleri 28 Ağustos 2013 tarihinde yapılmış, hasat ise 25 Kasım 2013 tarihinde gerçekleştirilmiştir. Araştırma elde edilecek mini yumruların dormansi kırıldıktan sonra bahar üretimlerinde kullanılabilmesi için özellikle sonbahar döneminde yapılmıştır. Sulama damlama sulama sistemi ile yapılmıştır.



Şekil 1. In vitro koşullarda gelişmiş bitkiler

Dikimden önce 15:15:15 dengeli gübre kullanılmıştır. Yetiştirme süresince çiçeklenme dönemine kadar dengeli gübre, çiçeklenmeden sonraki aşamada 1:2:1 (N:P:K) içerikli gübre ve yumru büyüme döneminde de 1:1:3 içerikli gübreleme ile patates bitkileri yetiştirilmiştir. Araştırma sera koşullarında tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekerrürlü olarak yürütülmüş ve her ileri patates hattı ve çeşitten her tekerrürde karşılıklı ikişer sıra olacak şekilde 250'şer bitki dikilmiştir. Hasattan sonra her tekerrürde rastgele seçilen 20 bitkiden veriler alınmıştır. Araştırma süresince sera içinde herhangi bir suni ışıklandırma veya ısıtma yapılmamıştır. Bitkiler 18-32 °C sıcaklık aralığında büyümüşlerdir. Gece sıcaklığı 8 °C'nin altına düşmemiştir. Nem oranı % 60-80 seviyelerinde seyretmiştir. Gün uzunluğu seraya dikimde başlangıçta 15-17 saat iken hasat dönemine yakın zamanda 12-14 saat arasında değişim göstermiştir.

Araştırmada hasattan sonra bitki başına toplam mini yumru sayısı, bitki başına toplam mini yumru ağırlığı, bitki başına ortalama mini yumru ağırlığı, bitki başına doğrudan dikilebilir (35-45mm iriliğinde mini yumru büyüklüğü) mini yumru sayısı, bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması, dekara dikilebilir mini yumru sayısı ve mini yumru verimi özellikleri belirlenmiştir. Dekara verim hesaplamaları 1000m⁻²'ye 5000 adet bitki dikimine göre yapılmıştır. Araştırmada elde edilen veriler MCTAT_C istatistik programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuş, ortalama değerler LSD testi ile değerlendirilmiş ve

özellikler arasında korelasyon katsayıları hesaplanmıştır (Freed et al., 1989).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada ıslah çalışmaları sonucunda geliştirilen 15 ileri çeşit adayı patates hattı ve çeşitlere ait mini yumru özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde bitki başına toplam mini yumru sayısı bakımından en yüksek değerler 17.6 adet ile Concordia ve Obama çeşitlerinde bulunmuştur. Bu çeşitleri Milva çeşidi, 12-217-03, 12-16-104 ve 12-01-128 hatları izlemiştir. Bitki başına en az yumru sayısı ise BIW, Synergy çeşitleri ve 12-40-08 hattında elde edilmiştir. Ortalama değer ise 12.03 adet olarak bulunmuştur. Bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı bakımından en yüksek değer 11.8 adet ile 12-16-104 hattında bulunmuş, bu hattı 10 adet ile Concordia çeşidi ve 9.6 adet ile 12-217-03 hattı takip etmiştir. En düşük değerler ise sırasıyla 5.0 ve 5.8 adet ile BIW ve Synergy çeşitlerinde elde edilmiştir. İleri çeşit adayları hatlar 6-9 adet arasında dikilebilir mini yumru sayısı verirken ortalama 7.94 adet olarak bulunmuştur.

Bitki başına toplam mini yumru ağırlığı ortalaması 822.10g olarak bulunmuştur. En yüksek değerler 1082.80g ile 12-01-128 hattında bulunmuş, bu hattı 12-41-22, 12-40-08 ve 12-221-14 hatları izlemiştir. Çeşitlerden ise en yüksek değeri 965.6g ile Concordia çeşidi vermiştir. En düşük değerler ise Synergy, Saline ve BIW çeşitlerinde elde edilmiştir. İleri çeşit adayları

hatlar bitki başına toplam mini yumru ağırlığı olarak yaklaşık 750g ve üstünde değerler vermişlerdir. Bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması bakımından en yüksek değerler Georgine çeşidinde ve 12-40-08 hattında bulunmuştur. Ortalama değer 109.05g olarak belirlenmiş, en düşük değerler ise Milva, Volimia, 12-16-104 ve Synergy çeşitlerinde elde edilmiştir. Ortalama mini yumru ağırlığı bakımından en yüksek değer 112.20g ile 12-40-08 hattında saptanmıştır. En düşük değerler ise Milva, Saline ve Obama çeşitlerinde bulunmuştur. İleri patates hatlarında ortalama mini yumru ağırlığı 60g ve üstünde bulunurken genel ortalama 73.57g olarak saptanmıştır.

Vosatka and Gryndler (2000) yaptıkları araştırmada 100x40 cm'lik tohum yataklarında (tohum yatağı başına 8 bitki) in vitro bitkilerden bitki başına 48.10-64.45g mini yumru ağırlığı, 7.63-9.63 adet mini yumru sayısı ve 5.60-8.45g ortalama mini yumru ağırlığı değerleri saptamışlardır. Pruski et al., (2003) patates bitkilerini tohum yatağına 9x9 cm sıra aralığı ile dikerek mini yumru gelişimini incelemişlerdir. Araştırmada bitki başına mini yumru sayısı 2.22-3.95 adet, yumru ağırlığı 53.35-169.35g arasında değişmiştir. Araştırmada bitki başına elde edilen mini yumru sayısı, ağırlığı ve ortalama mini yumru sayısı yönünden Vosatka and Gryndler (2000); Pruski et al., (2003)'a göre daha yüksek değerler elde edilmiştir.

Çizelge 1. 40 cm bitki sıklığında ileri patates hatları ve çeşitlerde mini yumru özellikleri

	İleri Hatlar- Çeşitler	BBTMYS (adet)	BBTMYA (g)	OMYA (g)	BBDDMYS (adet)	BBDDMYAO (g)	DDMYS (adet)	DDMYV (kg)
1	12-16-104	14.40	751.60	61.07	11.8	80.19	506 89.64	3887.58
2	12-52-96	11.20	799.60	73.68	9.0	91.66	465 51.68	4163.79
3	12-123-03	10.20	693.60	68.88	7.40	99.62	382 75.86	3587.58
4	12-41-22	11.60	1064.20	92.37	8.40	126.30	434 48.23	5503.45
5	12-40-08	9.0	1004.80	112.20	7.60	150.70	393 10.30	5197.24
6	11-05-29	12.0	791.60	66.76	6.80	121.80	351 72.29	4094.48
7	12-01-128	14.0	1082.80	82.19	8.20	132.10	424 13.58	5600.69
8	12-60-27	12.20	767.20	65.97	7.60	101.80	393 10.33	3968.28
9	12-221-14	11.20	1004.80	90.44	8.60	122.0	444 82.71	5197.24
10	12-224-03	9.4	742.0	78.57	6.60	103.40	372 41.32	3717.93
11	12-03-85	12.60	936.80	77.47	8.40	113.10	434 48.23	4845.51
12	12-217-03	14.6	979.60	67.28	9.60	102.10	496 55.02	5081.38
13	12-55-07	12.60	924.80	73.79	8.60	109.40	444 82.70	4783.45
14	12-55-16	9.60	899.20	99.17	6.80	133.70	351 72.37	4651.04
15	12-189-06	9.80	861.60	90.09	7.80	110.20	403 44.78	4456.55
16	BIW	7.80	566.80	82.23	5.0	113.10	258 62.04	2931.73
17	OBAMA	17.60	819.2	48.47	8.60	94.72	444 82.70	4239.31
18	VOLIMIA	13.20	710.0	55.32	9.0	83.28	465 51.68	3672.42
19	SYNERGY	6.80	488.0	74.19	5.80	86.69	299 99.97	2524.14
20	MILVA	15.2	594.0	38.90	8.0	74.81	413 79.28	3084.00
21	SALINE	13.80	512.40	40.73	6.40	89.54	331 03.42	2650.35
22	GEORGINE	10.20	948.0	95.11	6.60	168.69	362 06.82	4903.44
23	CONCORDIA	17.60	965.60	55.14	10.0	99.43	517 24.09	4994.48
	Ortalama	12.03	822.10	73.57	7.94	109.05	408 39.52	4249.39
	LSD (0.01)	2.483	102.60	12.72	1.20	18.49	3799.25	276.48

BBTMYS: bitki başına toplam mini yumru sayısı, BBTMYA: bitki başına toplam mini yumru ağırlığı, OMYA: ortalama mini yumru ağırlığı, BBDDMYS: bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı, BBDDMYAO: bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması, DDMYS: dekara dikilebilir mini yumru verimi, DDMYV: dekara dikilebilir mini yumru sayısı

Dekara doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı bakımından en yüksek değerler Concordia çeşidinde (517 24.09 adet), 12-16-104 (506 89.64 adet) ve 12-217-03 (496 55.02 adet) hatlarında saptanmıştır. En düşük değerler BIW, Snergy ve Saline çeşitlerinde belirlenmiştir. Ortalama olarak dekara yaklaşık 41 000 adet doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı değeri saptanmıştır. Dekara doğrudan dikilebilir mini yumru verimi en yüksek 560 0.69 kg ile 12-01-128 hattında elde edilmiş, bu hattı 12-41-22, 12-40-08 ve 12-221-14 hatları izlemiştir. Dekara doğrudan dikilebilir mini yumru verimi çeşitlere göre 2500kg ile 5200kg arasında değişmiştir. En düşük değerler Synergy ve Saline çeşitlerinde elde edilmiştir. Ortalama olarak dekara doğrudan dikilebilir mini yumru verimi yaklaşık 4300kg olarak saptanmıştır.

Santos and Rodriguez (2008) patatesteki mikro yumruların filizlendirilen bitkileri açık tarlada 20, 25, 30, 35 ve 40 cm sıra üzeri mesafelere dikerek mini yumru verimlerini değerlendirmişlerdir. Bitki başına mini yumru ağırlığı 20 cm'de 195 g bitki⁻¹ iken 40 cm'de 269 g bitki⁻¹ olarak gerçekleşmiştir. Hektara mini yumru sayısı ise 20 cm'de 425 000 adet iken 40 cm'de 119 000 adet olarak elde edilmiştir. Bitki başına mini yumru sayısı ise 20 ve 25 cm sıra üzeri mesafelerde 6.5 adet ortalama ile en yüksek bulunmuş ve en uygun sıra üzeri mesafeler bu aralıklar olarak tavsiye edilmiştir. Araştırmada sera koşullarında Santos and Rodriguez (2008)'e göre dekardan daha yüksek mini yumru sayısı ve bitki başına mini yumru sayısı elde edilmiştir.

Patatesteki düşük bitki sıklığında mini yumru sayısı, verimi ve ortalama yumru ağırlığı daha yüksek bulunurken, toplam yumru sayısı ve m⁻²'ye yumru sayısının bitki sıklığı arttıkça arttığı belirlenmiştir (Gupta et al., 2003). Patatesteki 48 bitki m⁻² bitki sıklığında m⁻²'ye 24 bitki dikimine göre daha yüksek verim, daha yüksek çoğalma oranı ve daha yüksek mini yumru oranları elde edilmiştir (Wiersema et al., 1987). Hindistan'da kısa gün koşullarında serada 45x10 cm bitki sıklığında bitki başına maksimum mini yumru sayısı ve verimi elde edilirken; 30x10 cm bitki sıklığında birim alan başına daha yüksek verim elde edilmiştir (Sharma and Pandey, 2013). Araştırmada 50x40cm bitki sıklığında araştırmacıların bulgularına benzer şekilde yumru sayısı ve ağırlığı artış göstermiş, dekardan elde edilen iri mini yumru sayısı da yüksek bulunmuştur.

Van der Veen and Lommen (2009) ticari üretim koşullarında farklı bitki sıklıklarının mini

yumru verim ve sayısına etkilerini araştırmışlardır. Araştırmada 3 farklı bitki sıklığı uygulaması (25, 62.5 ve 145.8 bitki m⁻²) incelenmiştir. Araştırmada düşük bitki sıklığı (seyrek dikim şartlarında) tüm mini yumru büyüklüklerinde bitki başına elde edilen yumru sayısını artırmıştır. Düşük bitki sıklığında m⁻²'den daha az sayıda mini yumru elde edilmesine rağmen yumru başına daha yüksek ağırlık elde edildiği için m⁻²'den elde edilen toplam yumru ağırlığında artış görülmüştür. Bu araştırmada da benzer şekilde seyrek dikimde (50x40cm) bitki başına daha az, ama doğrudan üretimde kullanılacak büyüklükte daha fazla mini yumru elde edilmiştir. Seyrek dikimlerde ışık, su ve besin elementleri yönünden bitkiler arasında daha az rekabet olduğundan bitki büyüme ve gelişmesi daha iyi olmaktadır.

Van der Veen and Lommen (2009) yaptıkları çalışmada genel olarak serada yetiştirilen mini yumruların, yumru ağırlığına göre değil yumru sayısına göre satıldığı ve çapları 9mm'den büyük yumruların satılabilecek kadar büyük yumrular olduğu belirtilmiştir. Fakat 17mm'den büyük yumruların 9mm olanlara göre daha iyi performans gösterdikleri için daha fazla tercih edildikleri de bildirilmiştir. Araştırma sonucunda düşük bitki sıklığında (seyrek dikimlerde) mini yumru üretiminin ticari derecede (> 9 mm) daha fazla sayıda mini yumru üretimi için iyi bir uygulama olduğu ve bu yolla aynı zamanda daha yüksek ortalama yumru ağırlığı elde edildiği bildirilmiştir. Bitki sıklığının birim alanda 145.8'den 25'e düşürülmesi ile bitki başına iki kat daha fazla hasat edilebilir yumru elde edilirken aynı zamanda in vitro üretiminde kullanılan iş gücü-zaman ve alet-ekipman ihtiyacı da yarı yarıya düşmüştür. Buna rağmen bitki sıklığının 145.8'den 25'e düşürülmesi m⁻² başına elde edilen mini yumru sayısını 3'te bir oranına düşürmüştür. Böylece m⁻²'ye 25 bitki dikildiğinde aynı sayıda mini yumru elde edebilmek için gerekli üretim alanının 3 kat daha fazla olması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu durum da mini yumru üretim maliyeti tekrar artıracaktır. Yaptığımız araştırmada olduğu gibi geniş bitki sıklığında in vitro bitki üretiminde daha az iş yoğunluğu kullanılarak ve fazla sayıda mini yumruyu elde etmek için daha fazla üretim alanında daha kaliteli, doğrudan dikilebilecek irilikte mini yumrular elde edilebilecek ve ticari olarak daha yüksek fiyatla satılarak denge sağlanabilecektir.

Araştırmada 15 ileri çeşit adayları patates hattı ve 8 ticari çeşit kullanılmıştır. Üstün hatlardan ve çeşitlerden elde edilen mini yumru sayı, ağırlık ve verimleri farklılık

göstermiştir. Araştırma bulguları ile uyumlu olarak mini yumru üretiminin genotipe önemli derecede bağlı olduğu ve çeşitlerin mini yumru üretim kapasitelerinin farklılıklar gösterdiği belirtilmiştir (Venkatasalam et al., 2011; Sharma et al., 2013). Yüksek ve düşük verimli çeşitler arasında mini yumru verimi bakımından 10 kata kadar farklılıkların olabileceği bildirilmiştir (Ahloowalia, 1994). Patates çeşitleri arasında serada in vitro bitkilerin gelişmesi, bitkilerin kapladığı alan, mini yumru sayısı ve verimi yönünden önemli farklılıkların olabileceği bildirilmiştir (Kumar et al., 2011).

Araştırmada mini yumru özellikleri arasındaki korelasyon katsayıları Çizelge 2’de verilmiştir. Korelasyonlar incelendiğinde bitki başına toplam mini yumru sayısı ile bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı, bitki başına toplam mini yumru ağırlığı, dekara dikilebilir mini yumru sayısı ve verimi arasında pozitif, ortalama mini yumru ağırlığı ve dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması arasında ise negatif yönde önemli ilişkiler bulunmuştur. Araştırmada elde edilen sonuçlarla uyumlu şekilde, Mojaradpour et al.,

(2012) patatesten bitki başına mini yumru sayısı ile bitki başına mini yumru ağırlığı, m^{-2} ’ye mini yumru sayısı ve ağırlığı arasında pozitif yönde, ortalama mini yumru ağırlığı arasında ise negatif yönde önemli korelasyonlar bulunmuşlardır.

Doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı ile ortalama ve dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması arasında negatif, toplam mini yumru ağırlığı, dekara dikilebilir mini yumru sayısı ve verimi arasında ise pozitif ilişki bulunmuştur. Ortalama mini yumru ağırlığı ile bitki başına, doğrudan ve dekara mini yumru sayısı arasında negatif yönde önemli korelasyonlar bulunurken; doğrudan dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması, bitki başına toplam mini yumru ağırlığı ve dekara dikilebilir mini yumru verimi arasında pozitif yönde önemli korelasyonlar elde edilmiştir. Benzer şekilde Khodadadi et al., (2011); Mojaradpour et al., (2012) patatesten ortalama mini yumru ağırlığı ile m^{-2} ’ye mini yumru sayısı arasında negatif yönde önemli ilişkiler elde etmişlerdir.

Çizelge 2. Mini yumru özellikleri arasındaki korelasyon katsayıları

	BBDDMYS	OMYA	BBDDMYAO	BBTMYA	DDMYV	DDMYS
BBTMYA	0.640**	-0.654**	-0.237**	0.324**	0.328**	0.604**
BBDDMYS		-0.243**	-0.427**	0.413**	0.416**	0.921**
OMYA			0.573**	0.402**	0.397**	-0.215*
BBDDMYAO				0.425**	0.425**	-0.425**
BBTMYA					0.996**	0.501**
DDMYV						0.504**

BBTMYA: bitki başına toplam mini yumru sayısı, BBTMYA: bitki başına toplam mini yumru ağırlığı, OMYA: ortalama mini yumru ağırlığı, BBDDMYS: bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı, BBDDMYAO: bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması, DDMYV: dekara dikilebilir mini yumru verimi, DDMYS: dekara dikilebilir mini yumru sayısı

Bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması, bitki başına mini yumru ağırlığı ve dekara mini yumru verimi ile olumlu, dekara mini yumru sayısı ile olumsuz yönde önemli korelasyonlar göstermiştir.

Bitki başına toplam mini yumru ağırlığı ile dekara mini yumru verimi arasında pozitif yönde önemli korelasyonlar gösterirken; dekara dikilebilir mini

yumru verimi de beklenildiği gibi, dekara dikilebilir mini yumru sayısı ile önemli ve olumlu korelasyon göstermiştir. Araştırma sonuçları ile uyumlu şekilde Khodadadi et al., (2011) mini yumru ile ilgili yaptıkları araştırmada m^{-2} ’ye mini yumru sayısı ile 3-7g ve >7g mini yumru sayısı ve ağırlığı arasında pozitif yönde önemli korelasyonlar bulunmuşlardır. M^{-2} ’ye mini yumru sayısı ile ağırlığı arasında pozitif yönde önemli korelasyonlar bulunmuştur.

SONUÇLAR

Araştırmada ileri patates hatları arasında bitki başına toplam mini yumru sayısı bakımından 12-217-03, 12-16-104 ve 12-01-128 hatları, bitki başına toplam mini yumru ağırlığı bakımından 12-41-22, 12-40-08, 12-221-12 ve 12-217-03 hatları, bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru sayısı bakımından 12-16-104, 12-217-03 ve 12-52-96 hatları, bitki başına doğrudan dikilebilir mini yumru ağırlığı ortalaması yönünden 12-40-08, 12-55-16, 12-01-128 hatları dekara dikilebilir mini yumru sayısı yönünden 12-16-104 ve 12-217-03 hatları; dekara dikilebilir mini yumru verimi bakımından ise 12-01-128, 12-41-22, 12-221-14 ve 12-217-03 hatları ilk sıralarda yer almışlardır. Mini yumru özellikleri yönünden genel olarak yüksek değerleri Georgine ve Concordia çeşitleri vermiş ve birçok özellik yönünden üstün performans göstermişlerdir. Çeşitler arasında mini yumru özellikleri bakımından en düşük değerler Saline ve Synergy çeşitlerinde elde edilmiştir. Çeşit adayları üstün hatlar arasında 12-217-03, 12-40-08 ve 12-16-104 hatları mini yumru özellikleri yönünden üstün performans gösteren ticari olarak seçilebilecek çeşitler olarak değerlendirilmiştir.

Tohumluk patates üretiminde kullanılan mini yumrunun büyüklüğü, birim alandan elde edilecek yumrunun verim ve kalitesi bakımından çok önemlidir. Üretimde eğer küçük mini yumrular kullanılacaksa, tarla koşullarında mini yumru büyüklüğü küçük olduğu için bitkilerde çıkışta ve ilk gelişme dönemlerinde zayıf

büyüme ve gelişmeden dolayı bazı problemler ortaya çıkabilmektedir. Serada 40 cm sıra üzeri mesafede doğrudan üretimde kullanılacak mini yumru elde etmek amacıyla yapılan bu çalışmada çeşit ve hatlar ortalaması yaklaşık olarak bitki başına toplam 12 yumru ve bunun da 8'i doğrudan tarlaya dikilebilecek büyüklükte olan mini yumru elde edilmiştir. Bir dekarlık bir sera alanından ortalama olarak 410 00 adet civarında iri ve kaliteli mini yumru elde edilebilmektedir. Türkiye'de tohumluk patates ihtiyacı her geçen gün artmakta yeni çeşitlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu araştırmanın amacı, Türkiye koşullarına uygun, erkenci, verimli ve kaliteli üstün çeşit adaylarının geniş sıra aralığında mini yumru performanslarının değerlendirilmesi olmuştur. Bu amaç doğrultusunda geliştirilen ileri çeşit adaylarının ve çeşitlerin doğrudan tarlaya dikilebilecek büyüklükte mini yumru oluşturma potansiyeli belirlenmiştir. Araştırma sonucunda ileri patates hatlarında in vitro bitkilerden gelişen fidelerde sera koşullarında geniş sıra üzeri mesafede (40 cm) mini yumru üretimi yapılarak yaklaşık %70 oranında doğrudan tarlaya dikilebilecek büyüklükte mini yumru üretimi yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı 3110172 nolu proje olarak destekleyen TÜBİTAK Teknoloji ve Yenilik Destek Programları Başkanlığı (TEYDEB)'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Ahloowalia BS, 1994. Production and performance of potato mini-tubers. *Euphytica*, 75(3): 163-172.
- Farran I, Mingo Castel AM, 2006. Potato minituber production using aeroponics: effect of plant density and harvesting intervals. *American Journal of Potato Research*, 83: 47-53.
- Freed R, Einensmith SP, Guetz S, Reicosky D, Smail VW, Wolberg P, 1989. User's Guide to MSTAT-C Analysis of Agronomic Research Experiments. Michigan State University, USA.
- Gupta VK, Kumar S, Baishya LK, Kumar M, 2003. Effect of planting density on mini-tuber production from micro-propagated plants. *Potato Journal*, 30: 43-44.
- Karafyllidis DI, Georgakis DN, Stavropoulos NI, Vezyroglou IA, Nianiou EX, 1997. Effect of planting density and size of potato minitubers on their yielding capacity. *Acta Horticulturae*, 462: 943-949.
- Khodadadi M, Hassanpanah D, Pirovatlo SP, Masoumi H, 2011. Evaluation of different planting beds effects on mini-tuber production of potato cultivars under greenhouse condition. *American Eurasian Journal of Agriculture and Environment Science*, 11(3): 365-370.
- Kumar D, Singh V, Singh BP, 2011. Growth and yield of potato plants developed from in vitro plantlets in nethouse. *Potato Journal*, 38(2): 143-148.
- Mojaradpour R, Valizadeh M, Alizadeh B, Hassanpanah D, 2012. Evaluation of year and cultivar on mini-tuber production of potato (*Solanum tuberosum* L.) under destructive and non-destructive harvesting methods at greenhouse conditions. *International Journal of Agronomy and Plant Production*, 3(11): 550-556.

- Pruski K, Astatkie T, Duplessis P, Lewis T, Nowak J, Struik PC, 2003. Use of jasmonate for conditioning of potato plantlets and microtubers in greenhouse production of minitubers. *American Journal of Potato Research*, 80: 183-193.
- Santos BM, Rodriguez PR, 2008. Optimum in-row distances for potato minituber production. *HortTechnology*, 18(3):403-406.
- Sharma AK, Pandey KK, 2013. Potato mini-tuber production through direct transplanting of in vitro plantlets in green or screen houses. *Potato Journal*, 40(2): 95-103.
- Sharma AK, Venkatasalam EP, Kumar V, 2013. Potato mini-tuber production during main and off crop seasons in high hills of north-western Himalaya. *Potato Journal*, 40(1): 29-37.
- Van der Veen AJH, Lommen WJM, 2009. How planting density affects number and yield of potato minitubers in a commercial glasshouse production system. *Potato Research*, 52: 105-119.
- Venkatasalam EP, Latawa J, Sharma S, Sharma S, Sharma AK, Sharma S, Patial R, Singh S, 2011. In vitro and in vivo performance of potato cultivars for different seed production systems. *Potato Journal*, 38(2): 149-154.
- Vosatka M, Gryndler M, 2000. Response of micropropagated potatoes transplanted to peat media to post-citro inoculation with arbuscular mycorrhizal fungi and soil bacteria. *Applied Soil Ecology*, 15: 145-152.
- Wiersema SG, Cabello R, Tovar P, Dodds JH, 1987. Rapid seed multiplication by planting into beds micro-tubers and in vitro plants. *Potato Research*, 30(1): 117-120.

Mineral and Heavy Metal Constituents of Three Edible Wild Plants Growing in Van Province

Murat TUNÇTÜRK¹, Ruveyde TUNÇTÜRK², Tamer ERYİĞİT³, Ali Rahmi KAYA⁴

ABSTRACT: *Malva sylvestris*, *Falcaria vulgaris* Bernh and *Chenopodium botrys* L. are of the usually expended wild palatable plants as nourishment and therapeutic purposes by residents in Eastern Anatolia Region of Turkey. In this manner, the assurance of dietary esteem and minerals of eatable wild plants are basic for nourishment security and human health. Hence, in the present examination nutritional esteem and minerals of chose plant species were researched. Additionally, this study presents useful data (mineral constituents, total ash, dry matter, % N, crude protein, pH and crude fiber) to show the knowledge of the nutritional value of three wild plants traditionally consumed in many areas in Eastern Anatolia. According to the results obtained from laboratory analysis, *Malva sylvestris* is high in crude fiber (44.64%) compared with *Falcaria vulgaris* Bernh (18.34%) and *Chenopodium botrys* L. (36.04%). Crude protein content of *Falcaria vulgaris* and *Chenopodium botrys* L. were calculated as 21.69% and 12.25%, respectively, while that of *Malva sylvestris* was 8.57%. In terms of total ash content, it was observed that *Chenopodium botrys* L. has higher value (20.84%) than the others. The higher values of mineral elements were observed in *Chenopodium botrys* L. such as sodium (1.24g kg⁻¹), potassium (28.22g kg⁻¹), calcium (46.87g kg⁻¹), phosphor (3.95g kg⁻¹), magnesium (10.61 g kg⁻¹), iron (580.53mg kg⁻¹), manganese (79.54mg kg⁻¹), while the higher values of Sulphur (1.91g kg⁻¹), zinc (43.14mg g⁻¹) and total ash (20.84%) rate were determined in *Malva sylvestris* species.

Key words: Edible wild plant, Heavy metal, mineral composition

Van İlinde Yenilebilir Üç Yabani Bitkinin Mineral ve Ağır Metal Bileşenleri

ÖZET: *Malva sylvestris*, *Falcaria vulgaris* Bernh ve *Chenopodium botrys* L, Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi sakinleri tarafından besin ve tıbbi amaçla yaygın olarak tüketilen yabancı yenilebilir bitkilerdir. Yabancı yenilebilir bitkilerin besin değeri ve mineral bileşimlerinin belirlenmesi gıda güvenliği ve insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada seçilen bitki türlerinin besin değeri ve mineral bileşimi araştırılmıştır. Bu çalışma, Doğu Anadolu'daki birçok alanda geleneksel olarak tüketilen üç yabancı bitki türünün besin değeri bilgisini ortaya koymak için faydalı veriler de (kuru madde, toplam kül, % N, ham protein, ham lif, pH ve mineral içeriği) sunmaktadır. Laboratuvar analiz sonuçlarına göre *Malva sylvestris* (% 44.64), *Falcaria vulgaris* (%18.34) ve *Chenopodium botrys* L. (%36.04) ile kıyasla yüksek ham lif oranı sahiptir. *Falcaria vulgaris* Bernh ve *Chenopodium botrys* L'nin ham protein içeriği sırasıyla %21.69 ve % 12.25, *Malva sylvestris*'in ham protein içeriği ise %8.57 olarak hesaplandı. Toplam kül içeriği açısından, *Chenopodium botrys* L'nin diğerlerine kıyasla daha yüksek bir değere (% 20.84) sahip olduğu görülmüştür. Sodyum (1.24g kg⁻¹), potasyum (28.22g kg⁻¹), kalsiyum (46.87g kg⁻¹), fosfor (3.95g kg⁻¹), magnezyum (10.61 g kg⁻¹), demir (580.53 mg kg⁻¹), manganese (79.54mg kg⁻¹) gibi elementlerin en yüksek değerleri *Chenopodium botrys* L'de gözlenirken, en yüksek kükürt (1.91g kg⁻¹), çinko (43.14mg g⁻¹) ve toplam kül oranı değerleri (% 20.84) *Malva sylvestris* türünde tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, mineral kompozisyon, yenilebilir yabancı bitki

¹ Murat TUNÇTÜRK (0000-0002-7995-0599), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Agriculture, Field Crops, Van, Türkiye

² Ruveyde TUNÇTÜRK (0000-0002-3759-8232), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Agriculture, Field Crops, Van, Türkiye

³ Tamer ERYİĞİT (0000-0001-5069-8206), Van Yüzüncü Yıl University, Gevas Vocational School, Plant and Animal Production, Van, Türkiye

⁴ Ali Rahmi KAYA (0000-0003-0318-6034), Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Faculty of Agriculture, Field Crops, Kahramanmaraş, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Tamer ERYİĞİT, tamiyigit@hotmail.com

* JATUSPAB-2 (The Second Japan – Turkey International Symposium on Pharmaceutical and Biomedical Sciences) September 11th - 12th, 2017 / Trabzon – Turkey

INTRODUCTION

Anatolia has very rich genetic resources. Contingent upon various atmospheres and societies various plant species have been collected from nature and utilized for various purposes. From past to today, humans have been used wild edible plants. Due to increase in hazardous chemical, fertilizers, pesticides etc., in conventionally produced products have lost their natural taste, nutritive values etc. (Ismail and Cheah 2003). Also, these crops may carry some healthy risk for humans such as cancer etc. For the reason, humans prefer to consume wild edible plants and organic products.

Malva sylvestris L. known as regular mallow, is native to North Africa, Asia and Europe. Its traditional consumption has been reported since 3000 BC. It's generally utilized as a part of European and Mediterranean conventional medicine and vegetable. Traditional phytotherapy uses include the treatment of cough, inflammatory diseases of mucous membranes, nonspecific dermatitis, stomach ache, and sore throat (Scherrer, Motti and Weckerle 2005, Kultur 2007). *Falcaria vulgaris* Bernh. is native to Eastern Europe and Western Asia where it is here and there utilized as a nourishment plant and there is some enthusiasm for potential restorative and antifungal properties (Qasem and Aau-Blan 1996, Turan et al. 2003, Khazaei and

Salehi 2006). It has been reported that it was utilized for traditionally in the society prescription for recuperating of stomach issue including peptic ulcer, skin ulcer, liver ailments and stones of kidney and bladder (Khazaei and Salehi 2006). *Chenopodium* species have been used for a long time in folk medicine.

These plants are of the most gathered and utilized palatable wild plants as nourishment and therapeutic purposes in Eastern Anatolia Region of Turkey. Researches on chemical constituents and nutritious value of wild consumable plants have been popular everywhere throughout the world. The point of this investigation was to determine some nutritious value and minerals of three wild eatable plants of the Eastern Anatolia in Turkey.

MATERIAL AND METHODS

Malva sylvestris, *Falcaria vulgaris* Bernh and *Chenopodium botrys* L were the plant species, which were investigated for their chemical constituents. The botanical identifications of the plants collected around Van Lake in 2013 were done according to Flora of Turkey (Davis 1972) by Assoc. Dr. Fevzi OZGOKCE at Department of Biology in Yuzuncu Yıl University. The identifying properties of the collected plant species are shown in Table 1.

Table 1. The properties of three wild eatable plants of Eastern Anatolia

Plants' Scientific Name	Family	Local Name	Used Parts	Usage	Locality	Col. No.
<i>Malva sylvestris</i>	Malvaceae	Ebegümeçi, Tolik	Above ground parts	Meal, roasted, food	L1	F 9673
<i>Falcaria vulgaris</i> Bernh.	Apiaceae	Pikask, Kaz Ayağı	Above ground parts	Meal, roasted, food	L2	F 12798
<i>Chenopodium botrys</i> L.	Chenopodiaceae	Sirken, Kızılbacak	Above ground parts	food	L3	F 10559

L1:Van, Gevaş, steppe (2800 m) of north inclines of Mountain Alacabük, east of Altınsaç church

L2:Bitlis, Tatvan, steppe (2400 m) of north inclines of Mountain Alacabük

L3:Van, Gevaş, steppe (2800 m) of north inclines of Mountain Alacabük, east of Altınsaç Church

The gathered plant samples were isolated from contaminants, divided into utilized parts and washed by deionized water. In the wake of drying in an airy place under the shade in the laboratory, plant samples were ground and kept in plastic packs for analyses.

The nutritious value was investigated such as total ash, dry matter, %N, crude protein, crude fiber and pH, minerals (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S and Zn) and some heavy metals (Cd, Co, Cr and Pb) were additionally determined in the observed plant parts. Dry

matter was determined with the drying of the samples at 105 °C for 24 hours in laboratorial oven. For the total ash (inorganic matter) determination, an Electrical Muffle furnace set at 550 °C was used. The total N content of samples was analyzed by Kjeldahl apparatus and method, the crude protein ratio was computed by formula from the total N content (AOAC 2000). A pH-meter was used to monitor the pH of the samples. The crude fiber observations were performed according to AOAC (2000) . The mineral constituents of the plant samples were investigated as follows: at the first, the dried samples were ashed in a furnace with hydrochloric acid and nitric acid (AR) (AOAC 2000). After then, the samples were being added with distilled water (50 ml) in a volumetric flask. All assays were performed triplicate and the standard materials were being utilized for chemical analyses. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) was used to determinate the mineral constituents. Phosphorus (P) and sulphur (S) were investigated according to the molybdate–vanadate method with a

UV-Visible spectrophotometer (Shimadzu UV-1201 V; Shimadzu, Kyoto, Japan). The results and standard deviations (Sd) of chemical analyses have been shown in Table 2.

RESULTS and DISCUSSION

Eastern Anatolia shows some differences from many regions in terms of climate and topographical conditions. So, due to this diversity, it has many different species of wild plants most of which are endemic. The residents of the region use most of these wild plants in their daily lives. In this study, some nutrient contents of three edible plants that mostly consumed as vegetable were studied and some of their properties were shown in Table 2. The values of total ash, dry matter, nitrogen (N), crude protein, crude fiber contents and pH were shown in Table 2, and the mineral constituents in Table 3. The means were documented as mean ± Sd (Standard deviation).

Table 2. Means and Sd values of chemical constituents of three edible wild plants

Parameters	<i>Malva sylvestris</i>	<i>Falcaria vulgaris</i> Bernh	<i>Chenopodium botrys</i> L.
Dry matter (%)	19.26 ± 0.86	23.18 ± 0.99	18.32 ± 1.16
Total ash (%)	13.0 ± 1.41	7.00 ± 1.36	20.84 ± 1.57
N (%)	1.37 ± 0.11	2.75 ± 0.16	1.96 ± 0.04
Crude protein (%)	8.57 ± 0.26	21.69 ± 0.42	12.25 ± 0.27
pH	7.22 ± 0.31	5.27 ± 0.33	6.78 ± 0.74
Crude Fiber (%)	44.64 ± 3.16	18.34 ± 1.96	36.04 ± 0.88

The lowest and highest means values of dry matter, total ash, N, crude protein, pH and crude fiber of the plant samples were determined as 18.32–23.18 %, 7.00–20.84 %, 1.37–2.75 %, 8.57– 21.69 %, 5.27–7.22 and 18.34–44.64%, respectively. García-Herrera et al. (2014) recorded that the crude protein, fiber and total ash values of some eatable wild plants consumed in the Iberian Peninsula were ranged between 0.34–6.13 g/100g, 2.34–12.26 g/100g and 1.03–4.35 g/100g, respectively, and Sekeroglu et al. (2006) declared the lower total nitrogen values than ours that ranged between 0.2–0.7%. Tunçtürk, Eryiğit and Kaya (2017) reported that the dry matter, ash, protein and crude fiber content of ten wild plants growing in Eastern Anatolia were 11.23–20.80 %, 4.33–20.7 %, 6.63–10.05 %, 20.72–40.41 %, respectively. Our results were found higher than the researcher's findings.

These differences among different plant species may be due to environmental and growth conditions.

According to the analyses results, the chemical constituents of the analysed samples show high variations (Table 3). In general, *Malva sylvestris* and *Chenopodium botrys* L. have the maximum chemical composition, and the minimum values were obtained from *Falcaria vulgaris* Bernh.

In the study, the highest sodium (1.24 g kg⁻¹), magnesium (10.61 g kg⁻¹), calcium (46.87 g kg⁻¹) and manganese (79.54 mg kg⁻¹) levels were determined in *Malva sylvestris* samples and the highest potassium (28.22 g kg⁻¹), phosphorus (3.95 g kg⁻¹) and iron (480.53 mg kg⁻¹) contents were observed in *Chenopodium botrys* L. (Table 2).

Some edible wild vegetables and medicinal plants were evaluated for their chemical compositions, previously. In these researches, Na, magnesium, potassium and calcium concentrations were reported between 0.19 - 8.88 g kg⁻¹ (Renna et al. 2015, Tuncturk et al. 2015, Kibar and Temel 2016), 0.14 - 12.28 g kg⁻¹ (Ranfa et al. 2015, Renna et al. 2015), 1.08 - 33.9 g kg⁻¹ in (Phillips et al. 2014, Tuncturk et al. 2015) and 0.11 - 27.44 g kg⁻¹ (Phillips et al. 2014, Renna et al. 2015, Tunçtürk, Eryiğit and Kaya 2017), respectively. Additionally, phosphorus and sulphur contents varied from 0.21 to 35.69 g kg⁻¹ (Phillips et al. 2014, Tunçtürk, Eryiğit and Kaya 2017) and 0.31 to 3.38 g kg⁻¹ (Tuncturk et al. 2015, Kibar and Temel 2016), respectively. Considering previous investigations on macro chemical constituents of some medicinal and edible wild plants, our findings are in accordance with results of these studies. It is well known that among the number of factors, climate conditions, available water in the soil, characteristics of soil, etc. considerably affect chemical composition of plants species (Sekeroglu et al. 2012). In this study, it was concluded that there is likewise a wide variety for macro components among the observed plant species.

Among the analyzed plant species, while the highest Cu, Zn and Cr concentrations were obtained from *Malva sylvestris* samples, *Falcaria vulgaris* Bernh gave the highest Cd, Co and Pb levels (Table 2). In the previously proposed data, the Mn levels of the medicinal plants and edible wild vegetables were in the ranges of 5 – 244 mg kg⁻¹ (Sekeroglu et al. 2008, Jabeen et al. 2010). With regard to the iron (Fe) contents, the mean values ranges were observed to range from 25.0 to 1732.2 mg kg⁻¹ (Turan et al. 2003, Renna et al. 2015, Tunctürk and Özgökçe 2015). In the previous studies, mean contents of Cu vary from 1.8 – 46.3 mg kg⁻¹ for edible plants (Turan et al. 2003, Indrayan et al. 2005), and also zinc levels reported for edible plants were 6.78 – 68.65 mg kg⁻¹ (Renna et al. 2015, Tunctürk and Özgökçe 2015, Kibar and Temel 2016). The aforementioned elements are considered that they are useful for human health and run in a number of physiological functions in living organisms. In this study, determined concentrations of the chemical constituents are in harmony with the previous studies results. Cr, Cd, Co and Pb contents are limited and at trace amount in the analyzed samples (Table 2).

Table 3. Means of chemical constituents of three edible wild plants

Minerals	<i>Malva sylvestris</i>	<i>Falcaria vulgaris</i> Bernh	<i>Chenopodium botrys</i> L.
Na (g kg ⁻¹)	1.24 ± 0.08	1.10 ± 0.01	1.04 ± 0.02
Mg (g kg ⁻¹)	10.61 ± 1.08	4.90 ± 0.80	1.67 ± 0.12
K (g kg ⁻¹)	21.17 ± 1.14	27.21 ± 1.57	28.22 ± 1.11
Ca (g kg ⁻¹)	46.87 ± 1.16	19.78 ± 0.14	6.48 ± 0.12
P (g kg ⁻¹)	2.50 ± 0.25	3.14 ± 0.06	3.95 ± 0.09
S (g kg ⁻¹)	1.55 ± 0.11	1.91 ± 0.07	1.31 ± 0.07
Mn (mg kg ⁻¹)	79.54 ± 4.77	33.73 ± 1.90	28.00 ± 1.40
Fe (mg kg ⁻¹)	366.26 ± 1.12	305.87 ± 1.97	480.53 ± 12.60
Cu (mg kg ⁻¹)	59.24 ± 2.55	25.30 ± 1.04	24.67 ± 1.23
Zn (mg kg ⁻¹)	45.86 ± 6.05	43.14 ± 4.63	30.32 ± 0.70
Cr (mg kg ⁻¹)	1.22 ± 0.16	0.77 ± 0.17	0.10 ± 0.02
Cd (mg kg ⁻¹)	0.18 ± 0.06	0.22 ± 0.06	0.21 ± 0.02
Co (mg kg ⁻¹)	0.77 ± 0.14	1.41 ± 0.07	1.13 ± 0.03
Pb (mg kg ⁻¹)	0.30 ± 0.05	0.44 ± 0.13	0.38 ± 0.04

The concentrations Chromium in some edible and medicinal wild plants have been reported as 0.35 – 96.15 mg kg⁻¹ (Divrikli et al. 2006, Ayessou et al. 2014, Tunctürk and Özgökçe 2015). The amounts of Cadmium were declared between 0.03 – 0.82 mg kg⁻¹ for some other medicinal plants and edible wild vegetables (Ayessou et al. 2014, Akgunlu et al. 2016). Cobalt levels of some edible plants were observed in previous studies as 0.12 – 2.18 mg kg⁻¹ (Ayessou et al. 2014, Akgunlu et al. 2016), and also Pb levels of edible wild plants screened between 0.04 – 1.40 mg kg⁻¹ (Akgunlu et al. 2016). The heavy metal concentrations result of this study are lower than the previous studies.

CONCLUSION

Turkey has a big diversity of plant genetic resources, and diverse plant families normally grow in

various parts of the country with different topographical, geological and climatic properties.

Plants are a decent wellspring of valuable chemicals, for example, minerals, vitamins, proteins, filaments and so forth. In spite of the fact that purposes of utilization of edible wild plants are essentially similar, a few diversities might be occurring by local social preferences.

This article, endeavors to contribute in learning of the healthful properties of wild eatable plants. In the present investigation, we observed that *Malva sylvestris* has the richest chemical composition than *Falcaria vulgaris* Bernh and *Chenopodium botrys* L. plant species. In conclusion, it was monitored that all the carried out plant analyses had close mineral and nutritious values in harmony with past studies outcomes.

REFERENCES

- Akgunlu, S. B., Sekeroglu, N., Koca-Caliskan, U., Ozkutlu, F., Ozcelik, B., Kulak, M. and Gezici, S. 2016. Research on selected wild edible vegetables: Mineral content and antimicrobial potentials. *Annals of Phytomedicine-An International Journal* 5(2): 50-57.
- AOAC. 2000. Official methods of analysis. Maryland, USA., Association of Official Analytical Chemists, Inc.,.
- Ayessou, N. C., Ndiaye, C., Cissé, M., Gueye, M., Sakho, M. and Dornier, M. 2014. Nutrient composition and nutritional potential of wild fruit *Dialium guineense*. *Journal of Food Composition and Analysis* 34(2): 186-191.
- Davis, P. H. 1972. *Flora of Turkey and The East Aegean Islands*. Edinburgh, University Press.
- Divrikli, U., Horzum, N., Soylak, M. and Elci, L. 2006. Trace Heavy Metal Contents of Some Spices and Herbal Plants from Western Anatolia, Turkey. *International Journal of Food Science & Technology* 41(6): 712-716.
- García-Herrera, P., Sánchez-Mata, M. C., Cámara, M., Fernández-Ruiz, V., Díez-Marqués, C., Molina, M. and Tardío, J. 2014. Nutrient composition of six wild edible Mediterranean Asteraceae plants of dietary interest. *Journal of Food Composition and Analysis* 34(2): 163-170.
- Indrayan, A., Sharma, S., Durgapal, D., Kumar, N. and Kumar, M. 2005. Determination of Nutritive Value and Analysis of Mineral Elements for Some Medicinally Valued Plants From Uttaranchal. *Current Science-Bangalore* 89(7): 1252.
- Ismail, A. and Cheah, S. F. 2003. Determination of Vitamin C, b-carotene and Riboflavin Contents in Five Green Vegetables Organically and Conventionally Grown. *Malays J Nutr* 9(1): 31-39.
- Jabeen, S., Shah, M. T., Khan, S. and Hayat, M. Q. 2010. Determination of Major and Trace Elements in Ten Important Folk Therapeutic Plants of Haripur Basin, Pakistan. *Journal of Medicinal Plants Research* 4(7): 559-566.
- Khazaei, M. and Salehi, H. 2006. Protective effect of *Falcaria vulgaris* extract on ethanol induced gastric ulcer in rat. *Iranian Journal of Pharmacology and Therapeutics* 5(1): 43-46.
- Kibar, B. and Temel, S. 2016. Evaluation of Mineral Composition of Some Wild Edible Plants Growing in the Eastern Anatolia Region Grasslands of Turkey and Consumed as Vegetable. *Journal of food processing and preservation* 40(1): 56-66.
- Kultur, S. 2007. Medicinal plants used in Kirklareli Province (Turkey). *J Ethnopharmacol* 111(2): 341-364.
- Phillips, K. M., Pehrsson, P. R., Agnew, W. W., Scheett, A. J., Follett, J. R., Lukaski, H. C. and Patterson, K. Y. 2014. Nutrient composition of selected traditional United States Northern plains native American plant foods. *Journal of Food Composition and Analysis* 34(2): 136-152.
- Qasem, J. and Aau-Blan, H. 1996. Fungicidal activity of some common weed extracts against different plant pathogenic fungi. *Journal of phytopathology* 144(3): 157-161.
- Ranfa, A., Orlandi, F., Maurizi, A. and Bodesmo, M. 2015. Ethnobotanical knowledge and nutritional properties of two edible wild plants from Central Italy: *Tordylium apulum* L. and *Urospermum dalechampii* (L.) FW Schmid. *Journal of Applied Botany and Food Quality* 88(1).
- Renna, M., Coccozza, C., Gonnella, M., Abdelrahman, H. and Santamaria, P. 2015. Elemental characterization of wild edible plants from countryside and urban areas. *Food chemistry* 177: 29-36.
- Scherrer, A. M., Motti, R. and Weckerle, C. S. 2005. Traditional plant use in the areas of Monte Vesole and Ascea, Cilento National Park (Campania, Southern Italy). *J Ethnopharmacol* 97(1): 129-143.

- Sekeroglu, N., Meraler, S. A., Ozkutlu, F. and Kulak, M. 2012. Variation of Mineral Composition in Different Parts of Mahaleb. *Asian Journal of Chemistry* 24(12): 5824-5828.
- Sekeroglu, N., Ozkutlu, F., Deveci, M., Dede, O. and Yilmaz, N. 2006. Evaluation of some Wild Plants Aspect of Their Nutritional Values Used as Vegetable in Eastern Black Sea Region of Turkey. *Asian Journal of Plant Sciences* 5(2): 185-189.
- Sekeroglu, N., Ozkutlu, F., Kara, S. M. and Ozguven, M. 2008. Determining of Cadmium and micronutrients in medicinal plants from Turkey *Journal of the Science of Food and Agriculture* 88: 86-89.
- Tuncturk, M., Eryigit, T., Sekeroglu, N. and Ozgokce, F. 2015. Chemical composition of some edible wild plants grown in Eastern Anatolia. *American Journal of Essential Oils and Natural Products* 2(3): 31-34.
- Tunctürk, M. and Özgökçe, F. 2015. Chemical composition of some Apiaceae plants commonly used in herby cheese in Eastern Anatolia. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* 39: 55-62.
- Tunçtürk, M., Eryiğit, T. and Kaya, A. R. 2017. Nutritional properties, minerals, and selected heavy metal contents in herby cheese plants of Lamiaceae. *Applied Biological Chemistry*: 1-7.
- Turan, M., Kordali, S., Zengin, H., Dursun, A. and Sezen, Y. 2003. Macro and Micro Mineral Content of Some Wild Edible Leaves Consumed in Eastern Anatolia. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science* 53(3): 129-137.

Dünya’da ve Türkiye’de Organik Hayvancılığa Genel Bir Bakış*

Hasan ÇELİKÜREK¹, Kadir KARAKUŞ¹

ÖZET: Son yıllarda dünya ülkelerinde organik üretim için gereken faaliyetler hız kazanmıştır. Dünya da dönüşüm alanları dâhil 50,9 milyon hektar organik tarım arazisi bulunmaktadır. En büyük tarım alanına sahip Okyanusya % 45 (22,8 milyon hektar)’lik bir pay ile birinci sırada gelmektedir. 2015 yılı verilerine göre organik tarım yapan üretici sayısı Avrupa’da 350 000; Avrupa Birliği’nde ise 270 000’dir. AB’de en çok üreticiye sahip ülke İtalya (52 609 üretici); Avrupa’da ise Türkiye (69 967 üretici)’dir. Türkiye bu sayı ile Avrupa ve Avrupa Birliği ülkeleri içinde birinci sırada yer almaktadır. Türkiye organik tarım alanı bakımından, Avrupa ülkeleri arasında (486 069 hektarlık) 9’uncu sırada yer almaktadır. 2014 ve 2015 yıllarında organik üretim yapılan hayvan sayısında % 11,6, et toplamında % 47,6 ve süt toplamında % 64 oranında bir azalma olurken, organik yumurta toplamında % 22,7 oranında bir artış gözlenmiştir. Organik bal üretimi yapan çiftçi sayısında % 25,2 ve kovan sayısında ise % 25,4 oranında bir azalma görülmektedir. Buna karşın toplam bal üretiminde % 96,1’lik bir artış söz konusudur. Türkiye’de son üç yıl içerisinde organik üretimdeki hayvan sayılarında büyük bir azalma olsa da, 2007 ile 2015 yılları karşılaştırıldığında Avrupa ülkeleri arasında büyük bir artış payına sahiptir. Türkiye organik tarımda çok büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak bu potansiyel doğru politikalarla değerlendirilmezse, sektörde sürdürülebilirliğin sağlanması çok zor olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Dünya, organik hayvancılık, Türkiye

An Overview of Organic Livestock in the World and in Turkey

ABSTRACT: In recent years, the activities required for organic productions in the world countries have accelerated. There are 50.9 million hectares of organic agricultural land in the world, including conversion areas. Oceania, with its largest agricultural area, ranks first with a share of 45% (22.8 million hectares). According to the 2015 data, the number of organic agriculture producers is 350 000 in Europe; in the European Union it is 270 000. Italy has the most producers (52 609 producers) in the EU countries; In Europe, Turkey (69 967 producers) is. With this number, Turkey ranks first in the European and European Union countries. Turkey is ranked 9th among European countries (486 069 hectares) in terms of organic farming area. In the years 2014 and 2015, there was a decrease of 11.6% in the number of organic reared animals, 47.6% in the meat and 64% in the milk productions while an increase of 22.7% in the organic egg production was observed. Also, there was a 25.2% decrease in the number of organic honey producing farmers and a 25.4% decrease in the number of hives. However, there was a 96.1% increase in total honey production. Although there is a large decrease in the number of animals in organic production in Turkey in the last three years, it has a large share of increase between European countries compared to 2007 and 2015. Turkey has a great potential in organic agriculture. However, if these potentials are not evaluated with the right policies, sustainability in the sector will be very difficult to achieve.

Key words: World, Organic livestock, Turkey

¹ Hasan ÇELİKÜREK (0000-0001-5154-7979), Kadir KARAKUŞ (0000-0002-8936-1851), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Gevaş Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim, Van, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hasan ÇELİKÜREK, hasancy@yyu.edu.tr

* Bu çalışma 27-29 Eylül 2017 tarihinde Bayburt-Türkiye’de I.Uluslararası Organik Tarım ve Biyoçeşitlilik Sempozyumu’nda sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Dünya’da insan nüfusu diğer canlılar aleyhine sürekli artış gösterirken, insanın neden olduğu olumsuz faktörler organik dengeyi bozmakta, uzun yıllar seleksiyon sonucu günümüze kadar ulaşan birçok bitki ve hayvan türü her geçen gün azalırken bazı türler ise yok olma tehlikesiyle karşı karşıya kalmaktadır. Aşırı kirlenme dünyanın geleceğini tehdit etmekte ve canlılar için her geçen gün yaşanması daha zor bir hale dönüşmektedir (Ak, 2002).

Dünyanın geleceğini tehdit eden bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak, toprak, bitki, hayvan ve insanın da içinde bulunduğu ekolojik dengeyi korumak ve iyileştirmek gerekmektedir. Bunun için organik tarımın yaygınlaştırılması ve özendirilmesi önemlidir. Dünya genelinde ve ülkemizde yapılan tarım ve gıda üretiminin bu beklentileri karşılayabilmesi için gelişmelere bağlı olarak son bilgi teknolojilerinin kullanılması gerekmektedir. Günümüzde son teknolojik gelişmeler ülkemiz tarımında özellikle hayvansal üretim alanında kullanılmaya başlanmış olmasına rağmen, henüz istenilen seviyede değildir.

Organik yetiştiricilik; tarımsal üretimde artan kimyasal gübre ve ilaç kullanımının, doğa ve insan sağlığı üzerinde yarattığı olumsuz etkiler ile ticari problemlerin aşılması için bir alternatif yöntem olarak doğmuştur (Ersun ve Arslan, 2011). Bununla birlikte, yetiştiricilikte, insana ve çevreye zararlı sentetik kimyasal ilaç, hormon ve gübrenin kullanılmadığı, canlılara ve çevreye dost üretim sistemlerini içeren bir tarım yöntemidir. Böyle bir üretim şekli doğal dengeyi koruyarak, hava ve su gibi yaşamsal kaynakların ve doğal hayatın korunmasını sağlamaktadır (GTHB, 2017a).

Organik tarım yöntemleri dünyanın birçok ülkesinde yasa ve kurallar çerçevesinde uygulanmaktadır. Organik tarım konusundaki standartların büyük bölümü bir şemsiye organizasyonu tarafından oluşturulmuştur. Bu şemsiye organizasyonu 1972’de kurulan IFOAM (International Federation of Organic Agriculture Movements - Uluslararası Organik Tarım Hareketleri Federasyonu) organizasyonudur.

IFOAM, organik tarımın amaç ve kapsamını kısaca şöyle tanımlamıştır; “Organik tarım toprakların, ekosistemin ve insanların sağlığının sürdürülmesini sağlayan bir üretim sistemidir. Olumsuz etkilere yol açan girdilerin kullanımına karşı organik süreç, biyoçeşitlilik ve bölgesel koşullara adapte olmuş döngüye dayanmaktadır. Organik tarımın hedefi; gelenek, yenilik ve bilimi birleştirerek, paylaştığımız çevreye faydada bulunmak ve adil ilişkilerle yaşamın içinde yer alan herkes için iyi bir hayat sağlamaktır.” (IFOAM, 2014; Anonim, 2017a)

DÜNYA VE TÜRKİYE’DE ORGANİK TARIMIN DURUMU

Son yıllarda dünya gıda piyasasında, organik üretim metotlarıyla yetiştirilmiş ürünlere talebin hızla artmakta olduğu gözlenmektedir. Günümüze kadar uygulanan sistemler, tüketicilerin besin güvenliği konusunda giderek artan hassasiyetleri ve dünyadaki çevre tahribatına ilişkin endişelerin etkisiyle terk edilmektedir (Bakırcı, 2005). Bu amaçla dünyanın her tarafında bu amaca hizmet için kurulan organik tarım ve sertifikasyon kuruluşları faaliyetlerini sürdürmektedirler. Organik tarımda, tüketiciye ulaşıncaya kadar tüm aşamalar (yetiştiricilik, işleme, paketlenme, etiketlenme, depolama vb.), Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı’nın yetkilendirdiği Kontrol ve Sertifikasyon Kuruluşları (KSK) tarafından yapılmaktadır (GTHB, 2017b).

IFOAM, uluslararası düzeyde organik tarımın yaygınlaştırılması için çalışan bir kuruluştur. Bu amaçla çalışan kuruluşlara destek ve bilgi sağlamaktadır. FIBL (Forschung Institute für Biologischen Landbau; Research Institute of Organic Agriculture; Organik Tarım Araştırmaları Enstitüsü) ise; organik tarım araştırmaları yaparak, uluslararası organik tarımın gelişmesine katkı sağlamaktadır. IFOAM ile yakın çalışan kuruluşlardandır.

IFOAM, 1972 yılından bu yana ve FIBL ise 1973 yılından bu yana faaliyet göstermektedir. IFOAM ve FIBL kuruluşlarının genel amaçları, organik tarım konusundaki çabaları ile Dünya’ya organik tarımın genel kabulüne bir adım daha

yaklaştırmaktır (Willer and Lernoud, 2017). Çizelge 1’de IFOAM ve FIBL’in yaptığı araştırma

ve incelemelerden elde edilen, Dünya’da organik tarım için kullanılan alanlar gösterilmiştir.

Çizelge 1. Dünya: Organik tarım için kullanılan tarım arazileri (dönüşüm alanları dâhil) ve bölgelerin toplamdaki payları (2015)

Bölge	Organik Tarım Arazisi (ha)	Organik tarım arazisinin toplamdaki payı (%)
Afrika	1 683 482	3
Asya	3 965 289	8
Avrupa	12 716 969	25
Latin Amerika	6 744 722	13
Kuzey Amerika	2 973 886	6
Okyanusya	22 838 513	45
Toplam	50 919 006	100

Kaynak: Willer and Lernoud, 2017

Çizelge 2’de FIBL’in 2015 yılı sonunda 179 ülkede (2014 yılında; 172 ülkede) yapmış olduğu “Dünya çapında sertifikalı organik tarım” anketine göre elde edilen veriler bulunmaktadır.

Buna göre, dönüşüm alanları dâhil 50,9 milyon hektar organik tarım arazisi bulunmaktadır. En büyük

tarım alanına sahip Okyanusya, % 45 (22,8 milyon hektar)’lık bir pay ile birinci sırada gelmektedir. Ardından, sırasıyla Avrupa (12,7 milyon hektar, % 25), Latin Amerika (6,7 milyon hektar, % 13), Asya (4 milyon hektar, % 8), Kuzey Amerika (3 milyon hektar, % 6) ve Afrika (1,7 milyon hektar, % 3) gelmektedir.

Çizelge 2. Yıllara göre organik üretim yapan ülkelere göre Türkiye’nin bulunduğu sıralama ve organik tarım için kullandığı tarım arazisi (doğal toplama alanları hariç; geçiş dönemi dâhil)

Yıllar	Türkiye’nin Dünya ülkeleri sıralamasındaki yeri	Organik tarım için kullanılan alan (ha)
2012 (164 ülke arasında)	15	523 627
2013 (171 ülke arasında)	19	461 396
2014 (172 ülke arasında)	18	491 977
2015 (179 ülke arasında)	18	486 069

Kaynak: Willer and Lernoud, 2014; 2015; 2016; 2017

Türkiye’nin organik üretim yapan dünya ülkeleri sıralamasındaki, son dört yıllık arazi verileri Çizelge 2’de verilmiştir. Buna göre, Türkiye 2012 yılında 164 ülke arasında 523.627 hektar ile 15’inci sırada yer

alırken, 2015 yılı verilerine göre sertifikalı organik tarım yapan 179 ülke arasında Türkiye 486.069 hektar alan ile 18’inci sırada yer almaktadır.

Çizelge 3. Türkiye’de Organik Tarım verileri (Geçiş dönemi dâhil) (2006 - 2015)

Yıllar	Çiftçi Sayısı	Yetiştiricilik Yapılan Alan (ha)	Doğal Toplama Alanı (ha)	Toplam Üretim Alanı (ha)	Üretim Miktarı (ton)	Ürün Sayısı
2006	14 256	100 275	92 514	192 789	458 095	203
2007	16 276	124 263	50 020	174 283	568 128	201
2008	14 926	109 387	57 496	166 883	530 224	247
2009	35 565	325 831	175 810	501 641	983 715	212
2010	42 097	383 782	126 251	510 033	1 343 737	216
2011	42 460	442 581	172 037	614 618	1 659 543	225
2012	54 635	523 627	179 282	702 909	1 750 126	204
2013	60 797	461 395	307 619	769 014	1 620 466	213
2014	71 472	491 977	350 239	842 216	1 642 235	208
2015	69 967	486 069	29 199	515 268	1 829 291	197

Kaynak: Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Organik Tarım İstatistikleri, (GTHB, 2017c)

Çizelge 3’te verilen bilgilere göre 2006 - 2015 yılları arasındaki organik tarım yapan çiftçi sayısı 2006 yılında 14 256 iken, 2015 yılında 69 967 (yaklaşık % 390 artış) çiftçiye yükselmiştir. 2015 yılı verilerine göre organik tarım yapan üretici sayısı Avrupa’da 350 000; Avrupa Birliği’nde ise 270 000’dir. AB’de en çok üreticiye sahip ülke İtalya (52 609 üretici); Avrupa’da ise Türkiye (69 967 üretici)’dir. Türkiye bu sayı ile Avrupa ve Avrupa Birliği ülkeleri içinde birinci sırada yer almaktadır.

2015 yılı verilerine göre Türkiye organik tarım alanı bakımından Avrupa ülkeleri arasında (486 069

hektarlık) 9’uncu sırada yer almaktadır. Dönüşüm sürecindeki alan bakımından Avrupa % 56, AB’de % 66 (900 000 hektar) olarak dikkate değer bir artış görülmektedir.

Dönüşüm sürecindeki alanlar bakımından en büyük alanlar; İspanya (558 041 hektar), İtalya (398 933 hektar), Fransa (312 406 hektar) ve Türkiye (515 268 hektarlık toplam üretim alanı içerisinde geçiş dönemine ait 166 205 hektar alan ile) olmak üzere Avrupa’nın önde gelen organik tarıma destek veren ülkeleridir (Willer and Lernoud, 2017; GTHB, 2017c).

Çizelge 4. Dünya ve Türkiye’de Organik Tarım Üreticileri, İthalatçı ve İhracatçı verileri (Geçiş dönemi dâhil) (2012 - 2015)

Yıl	Ülke / Genel	Üreticiler	İşlem Sürecinde	İthalatçılar	İhracatçılar
2012	Türkiye	57 259	113	32	34
	Dünya	1 927 018	44 444	1 817	2 081
2013	Türkiye	65 042	118	35	39
	Dünya	1 998 592	50 936	6 213	2 114
2014	Türkiye	71 472	839	34	37
	Dünya	2 260 361	61 977	2 190	4 227
2015	Türkiye	69 967	1 064	44	42
	Dünya	2 417 414	72 131	4 097	5 778

Kaynak: Willer and Lernoud, 2014; 2015; 2016; 2017; GTHB, 2017c

Çizelge 4’te verilen bilgilere göre 2012 - 2015 yılları arasında organik üretim yapan çiftçi sayısı 2012 yılında 57 259 iken yaklaşık %22,19 gibi bir artışla

2015 yılında 69 967 çiftçiye yükselmiştir. Bu rakam ile Türkiye, Avrupa ve Avrupa Birliği ülkeleri içerisinde birinci sırada yer almaktadır. Bunlara paralel olarak

%37,5 gibi bir oranla organik ürün ithal eden ithalatçı sayısı ve %23,52 gibi bir oranla artış gösteren organik ürün ihraç eden ihracatçı olduğu anlaşılmaktadır. Dünya ülkeleri ile kıyaslandığında Türkiye bu artışların gerisinde olduğu fakat varolan potansiyeli ile bu

rakamları yakalamasının muhtemel olduğu bilinen bir gerçektir.

Türkiye’deki organik hayvancılık ile ilgili 2006 - 2015 yılları arasındaki hayvansal üretim verileri Çizelge 5’te verilmiştir.

Çizelge 5. Türkiye’de organik hayvancılık verileri (Geçiş dönemi dâhil) (2006 - 2015)

Yıllar	Çiftçi Sayısı	Hayvan Sayısı	Et (ton)	Süt (ton)	Yumurta (adet)
2006	12	19 296	12 39	2 875 00	241 940
2007	27	33 965	0.00	0 00	0
2008	37	39 186	554 42	8 711 00	4 424 000
2009	150	135 341	376 58	12 994 00	11 767 400
2010	174	401 215	6 803 01	11 604 75	17 889 808
2011	225	477 734	1 358 78	14 793 55	26 236 920
2012	1 587	371 321	480 69	17 627 06	36 105 556
2013	3 270	1 168 818	4 970 07	54 780 93	48 040 778
2014	374	1 159 552	2 107 08	15 509 72	64 898 912
2015	255	1 032 769	2 605 10	19 739 37	58 938 769

Kaynak: Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Organik Tarım İstatistikleri, (GTHB, 2017c)

Çizelge 5’ten de anlaşılacağı üzere 2006 - 2013 yılları arasında organik hayvancılık yapan çiftçi sayısında düzenli bir artış gözlemlenirken, 2014 ve 2015 yıllarında devam eden azalmalar görülmektedir. Çiftçi sayısındaki azalma hayvan sayısı, et ve süt miktarındaki azalmayı da beraberinde getirmiştir. Buna

göre çiftçi sayısında % 92,2; organik üretim yapılan hayvan sayısında % 11,6; et toplamında % 47,6 ve süt toplamında % 64 oranında bir azalma olurken, organik yumurta toplamında % 22,7 oranında bir artış gözlenmiştir.

Çizelge 6. Türkiye’de organik bal üretimi verileri (Geçiş dönemi dâhil) (2006 - 2015)

Yıllar	Çiftçi sayısı	Kovan Sayısı	Üretim Miktarı (Ton)
2006	188	33 278	640 32
2007	241	31 183	497 38
2008	281	27 380	181 21
2009	465	25 531	206 54
2010	416	27 957	208 15
2011	754	72 659	221 31
2012	750	92 142	516 84
2013	750	95 178	344 04
2014	534	59 025	280 00
2015	561	70 976	674 54

Kaynak: Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Organik Tarım İstatistikleri, (GTHB, 2017c)

Organik hayvancılık verilerine benzer bir durum, bal üretim verilerinde de görülmektedir (Çizelge 6). Organik bal üretimi yapan çiftçi sayısında % 25,2

ve kovan sayısında % 25,4 oranında bir azalma görülmektedir. Buna karşın toplam bal üretiminde % 96,1'lik bir artış söz konusudur.

Çizelge 7: Avrupa ve Avrupa Birliği ülkelerinde organik hayvancılık verileri (2015 Yılı)

Hayvan Tipi	Avrupa			Avrupa Birliği	
	Hayvan sayısı (Baş)	Toplam içindeki payı (%)	Değişim 2007-2015 (%)	Hayvan (Baş)	Toplam içindeki payı (%)
Sığır *	3 635 812	2,9	58	3 418 552	4,2
Koyun	4 631 992	3,0	35	4 402 401	4,5
Keçi	758 592	4,6	15	718 127	5,7
Kanatlı Hayvan	41 082 017	1,7	108	38 987 429	2,8

Kaynak: Willer and Lernoud, 2017

* Süt sığırı ve manda dâhildir.

Avrupa ve Avrupa birliği ülkelerinin 2015 yılı toplam organik hayvancılık verileri Çizelge 7'de,

Türkiye için değerleri ise Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8: Türkiye organik hayvancılık verileri (2015 Yılı)

Hayvan Tipi	Türkiye			
	Hayvan sayısı (Baş)	Toplam içindeki payı (%)	Değişim 2007-2015 (%)	Koyun ve Keçi birlikte değişimi 2007-2015
Sığır *	8 867	0,063	97	
Koyun	27 767	0,088	66	
Keçi	15 129	0,145	1 512 900	157 %
Kanatlı Hayvan	981 006	0,310	7 592	

Kaynak: Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Organik Tarım İstatistikleri, (GTHB, 2017c)

* Süt sığırı ve manda dâhildir.

Çizelge 7 ve Çizelge 8 incelendiğinde; Avrupa'da sığır varlığı için toplam hayvan içindeki payı % 2,9 iken Türkiye'de % 0,063; koyun varlığı % 3,0 iken Türkiye'de % 0,088; keçi varlığı % 4,6 iken Türkiye'de % 0,145; kanatlı hayvan varlığı % 1,7 iken Türkiye'de % 0,310'dur.

2007 ile 2015 yılları arasındaki % değişim oranı ise şöyledir: Avrupa'da organik hayvancılıkta sığır sayısında % 58'lik bir artış gözlenirken Türkiye'de % 97; Avrupa'da koyunlarda % 33, keçide %15 artış gözlenirken (Türkiye'de 2007 yılında keçi varlığı

yokken 2015 yılında 15 129 baş olarak kayda girmiştir. Kayıtlar, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Organik Tarım İstatistiklerinde mevcuttur.) Türkiye'de koyun ve keçilerin toplamı üzerinden yapılan değişim oranı % 157 olarak hesaplanmıştır. Avrupa'da kanatlı hayvanlar için 2007 - 2015 yılları karşılaştırıldığında değişim oranı % 108 artış sağlanırken Türkiye'de bu artış % 7 592 olarak hesaplanmıştır.

Buradan yola çıkarak 2007-2015 yılları mukayesesinde organik olarak yetiştirilen hayvan sayılarının artışı bakımından Türkiye'deki artış büyük

bir önem taşımaktadır. Her ne kadar Türkiye’de son üç yıl içerisinde organik üretimdeki hayvan sayılarında büyük bir azalma olsa da, 2007 ile 2015 yılları karşılaştırıldığında Avrupa ülkeleri arasında büyük bir artış payına sahiptir.

Organik tarım konusundaki yasal düzenlemelere 1999 yılında hayvancılık da dâhil edildi. Yasal düzenlemelerin yapıldığı tüzük Avrupa Birliği’nin organik tarım konusundaki ilk yönetmeliği olan 2092/91 sayılı mevzuatı idi. Ülkemizdeki 22145 sayılı ‘Bitkisel ve Hayvansal Ürünlerin Organik Üretilmesine İlişkin Yönetmelik’ isimli ilk yasal düzenleme 18 Aralık 1994 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Organik tarımda kanuni çerçevenin tanımlanması ve güvencelerin oluşturulması amacı ile hatalı uygulamalarda gereken yaptırımların uygulanabilmesi amacıyla 5262 Sayılı “Organik Tarım Kanunu” 03 Aralık 2004 tarihinde Resmi Gazete ’de yayımlanarak uygulanmaya başlanmıştır. Şubat 2008 tarihli Resmi Gazete ’de ise kanun değişikliği yapılarak yürürlüğe girmiştir (Çakal, 2013; Anonim, 2017b; Yılmaz ve Yücel, 2017).

Yönetmelikler; AB ile yasal düzenlemelere uyum sebepleri, ihtiyaçlar, bilimsel ve teknik gelişme sebepleri ile sık sık yenilenmektedir. 10 Haziran 2005 tarihli Resmi Gazete’de yayınlanan “Organik Tarımın Esasları ve Uygulanmasına İlişkin Yönetmelik” yürürlüğe girerek önceki yönetmeliğin hükmü geçersiz kılınmıştır. Daha sonra yönetmelikte 3 değişiklik (17 Ekim 2006, 25 Ekim 2008 ve 17 Ekim 2009 tarihli Resmi Gazetelerde yayınlanan) yapılmıştır. Organik tarım konusunda Avrupa Birliği ile uyumu sağlamak için ülke koşulları göz önüne alınarak yasal düzenlemeler yapılmıştır. Böylece Avrupa Birliği ile mevzuat uyumu da korunmuştur. AB’de 1 Ocak 2009 tarihinde yeni yönetmelik yürürlüğe girmiştir. Ülkemizde de söz konusu yönetmelik üzerinde çalışmalar yapılarak; 2010 yılında 834/2007, 889/2008, 710/2010 sayılı yönetmelikler ile derlenerek Organik Tarımın İlkeleri ve Uygulanmasına dair yönetmelik

SONUÇ

Ülkemizde ve dünyada organik üretimde kullanılan girdilerin özellikleri, yasalar ile tanımlanmıştır. Üretimi olumsuz etkileyecek çevre koşulları ve hastalıklar için yapılacak epigenetik çalışmalar sonucunda dayanıklı hayvan türlerini belirleyerek, insan sağlığını, hayvan refahı ve davranışını olumsuz yönde etkilemeyecek sınırlarda kullanılacak organik hayvansal üretim girdilerinin sınırlarının net bir şekilde belirlenmesi,

basıldı. 2011 yılında İyi Tarım Uygulamaları ve Organik Tarım Daire Başkanlığı kuruldu. 2015 yılından bu yana Organik Kanun ve Yönetmeliğin son revizyonu yapılarak ülkemizde uygulanmaya başlanmıştır (Emir ve Demiryürek, 2014; Yılmaz ve Yücel, 2017; GTHB, 2017d).

Türkiye’de ise TÜRKVET (Pidecioglu Dedeyi, 2008) büyükbaş hayvan kayıt sistemi 2009 yılında AB uyum çerçevesinde yenilenecek kullanılmaya başlandı. Koyun Keçi Kayıt Sistemi (KKKS)’ne 2010 yılında başlanmış ve halen kullanılmaktadır. Tarım Bilgi Sistemi Projesi kapsamında Türkvet ve Koyun Keçi Kayıt Sistemi (KKKS) Hayvancılık Bilgi Sistemi (HAYBİS) olarak birleştirilerek tüm hayvan türlerinin tek bir sistemde kaydedileceği Hayvan Kayıt Sistemi (TÜRKVET) olarak uygulama geçmiştir. Bu uygulama ile aşılama, hastalık ve numune takip sistemlerinin de yer alacağı Veteriner Bilgi Sistemi devreye alınmıştır (Anonim 2017c).

Türkiye’de uygulanacak Tarımsal Üretim Kayıt Sistemi tarım ile ilgili mevcut diğer sistemlerle (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından yürütülen Soy ve Ön Soy Kütüğü Bilgi Sistemi, Tohumluk Veri Yönetim Sistemi, Veteriner Bilgi Sistemi, Kontrollü Örtü altı Kayıt Sistemi, Sorunlu Tarım Alanlarının Tespiti ve İyileştirilmesi, Organik Tarım Bilgi Sistemi, İyi Tarım Uygulamaları Bilgi Sistemi, Çiftçi Kayıt Sistemi vb.) entegre edilerek, Tarım Bilgi Sisteminin kurulması sağlanacaktır. Sistemin her yıl güncellemesi Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından yapılacak, teknik destek ise TÜİK tarafından verilecektir (TÜİK, 2015). Yine Türkiye’de TürKomp Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, TÜBİTAK, KAMAG TARAL 1007 Programı tarafından 2008-2013 yılları arasında desteklenmiş olan “Ulusal Gıda Kompozisyonunun Belirlenmesi ve Yaygın Sürekli Paylaşım Sisteminin Oluşturulması” isim ve “107G208 numaralı” Ar-Ge projesi hayata geçirilmiştir (Anonim, 2017d).

gelecekteki uygulamalar için yararlı olabilir. Organik üretim ve pazarlamada, kayıtlı ve şeffaf bir süreç izlenilmesi, hayvan yetiştirme faaliyetinde, eğitimli ve deneyimli yetiştiriciler için yayım hizmetlerinin etkin biçimde sağlanması, dünyada ve ülkemizdeki organizasyonların etkin şekilde ve birlikte hareket ederek ekolojik hayvansal üretim politika ve stratejilerinin oluşturulması ve üretim planlamasında daha aktif rol alınması son derece önemli olacaktır.

İnsanların sağlıklı bir yaşam sürmesi veya yaşam ortamlarının daha da iyileştirilmesi için dünya üzerinde yeter düzeyde bir alan ve bu alanlarda üretim yapma potansiyeli bulunmaktadır. Organik üretim yapılabilmesi için gerek ülkemiz gerekse tüm dünya, birbirinden farklı coğrafik bölgelere sahip olmanın getirdiği avantajlar ile pek çok ürün çeşidinin yetiştirilebildiği büyük bir tarımsal zenginliğe ve üretim potansiyeline sahiptir. Özellikle Türkiye

tarımsal açıdan bu zenginliğini ortaya koyabilecek güçte ve dinamik yapıdadır. Sahip olduğu tarım arazilerini, su kaynaklarını kirletmeden ve doğal kaynaklarını tahrip etmeden gelecek kuşaklara aktarmak, sürdürülebilir tarımsal kalkınmayı sağlamak için organik tarımın geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması ülke için büyük kazanımlar oluşturacaktır. Bu kazanımların devam edebilmesi kararlılık ve süreklilik ile mümkündür.

KAYNAKLAR

- Ak İ, 2002. Ekolojik Tarım ve Hayvancılık, Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi, 2: 31-39.
- Anonim, 2017a. Intergeo. <http://intergeo.com.tr/Haberde5c.html?Haber=Haberler-177-Organik-Tarim-Nedir-&Dil=TR>, (Erişim tarihi: 04 Nisan, 2017).
- Anonim, 2017b. <http://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.5262-20100311.pdf>. (Erişim tarihi: 19 Şubat, 2017).
- Anonim, 2017c. http://www.tarim.gov.tr/GKGM/Duyuru/205/Hayvan-Kayit-Sistemleri-_turkvet-Ve-Kkks_-Tek-Bir-Sistemde-Birlestirildi. (Erişim tarihi: 23 Mart, 2017).
- Anonim, 2017d. Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, TÜRKOMP. <http://www.turkomp.gov.tr/content/about>, (Erişim tarihi: 27 Mart, 2017).
- Bakırcı M, 2005. Türkiye’de organik tarımın geleceği ve Türkiye - Avrupa Birliği (AB) tarım müzakerelerine etkisi. İstanbul Üniversitesi Coğrafya Dergisi, 13: 67-82.
- Çakal MA, 2013. Tra1 Organik Tarım Stratejisi – Kuzeydoğu Anadolu Bölgesi Organik Tarım Sektörü Araştırma ve Planlama Birimi, Araştırma Raporları, 24s.
- Emir M, Demiryürek K, 2014. Avrupa Birliği ve Türkiye’deki organik tarım mevzuatındaki gelişmeler ve son yönetmeliklerin analizi. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 11(2): 21-28.
- Ersun N, Arslan K, 2011. Türkiye’de Organik Tarım ve İyi Tarım Uygulamaları Üretim ve Pazarlama Esasları, Yayın No: 2010-101, İstanbul Ticaret Odası, ISBN 978-9944-60-853-4, Express Basımevi, İstanbul, 338s.
- GTHB, 2017a. Organik Tarım Genel Bilgiler. <http://www.tarim.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Organik-Tarim/Genel-Bilgiler>. (Erişim tarihi: 23 Mart, 2017).
- GTHB, 2017b. Kontrol Sertifika Kuruluşları. <http://www.tarim.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Organik-Tarim/Yetkili-Kuruluslar-KSK>, (Erişim tarihi: 04 Nisan, 2017).
- GTHB, 2017c. Organik Tarım İstatistikleri. <http://www.tarim.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Organik-Tarim/Istatistikler>, (Erişim tarihi: 04 Nisan, 2017).
- GTHB, 2017d. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü. Türkiye Organik Tarım Stratejik Plan - (2012–2016), <http://www.trakya2023.com/uploads/docs/2806201331nTii.pdf> (Erişim tarihi: 04 Nisan, 2017).
- IFOAM, 2014. The IFOAM NORMS for Organic Production and Processing, Version 2014, Published in Germany by IFOAM. ISBN: 978-3-944372-10-5, August 2014, 134p.
- Pidecioğlu Dedeyi EÖ, 2008. Avrupa Birliği’nde büyükbaş ve küçükbaş hayvanlara ait Zootekni mevzuatının incelenmesi ve Türkiye’deki durumu. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Dış İlişkiler ve Avrupa Birliği Koordinasyon Dairesi Başkanlığı, AB Uzmanlık Tezi, Ankara, 83s.
- TÜİK, 2015. Resmi İstatistik Programı 2012-2016 (Rev.2). Türkiye İstatistik Kurumu Matbaası, ISBN 978-975-19-5252-3, Mart 2015, Ankara, 165s.
- Willer H, Lernoud J, 2014. The World of Organic Agriculture. Statistics and Emerging Trends 2014. FiBL-IFOAM Report. FiBL & IFOAM, Revised version of February 24, Bonn, 308p.
- Willer H, Lernoud J, 2015. The World of Organic Agriculture. Statistics and Emerging Trends 2015. FiBL-IFOAM Report. Research Institute of Organic Agriculture (FiBL), Frick and IFOAM – Organics International, February 2015, Bonn, 306p.
- Willer H, Lernoud J, 2016. The World of Organic Agriculture. Statistics and Emerging Trends 2016. Research Institute of Organic Agriculture (FiBL), Frick and IFOAM – Organics International, February 2016, Bonn, 340p.
- Willer H, Lernoud J, 2017. The World of Organic Agriculture. Statistics and Emerging Trends 2017. Research Institute of Organic Agriculture (FiBL), Frick and IFOAM – Organics International, Version 1.3 of February 2017, Bonn, 340p.
- Yılmaz Ö, Yücel GE, 2017. Sürdürülebilir kalkınma sürecinde Türkiye’nin tarımda yaşadığı dönüşüm. Süleyman Demirel Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 22(1): 179-199.