

Öğrenme Esnasında Oluşan Dentritik Spine Yapısal Değişiminin Kısa -ve Uzun Dönem Bellek Davranışı Açısından Modellenmesi

Ahmet Turan^{1*}, Temel Kayıkçıoğlu²

¹Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Kastamonu

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Trabzon

(Geliş Tarihi/Recived Date: 24.04.2018; Kabul Tarihi/Accepted Date: 03.06.2018)

Öz

Canlılarda öğrenme ve bellek konusunda yapılan çalışmalar, teknolojik gelişmelerle önemli hız kazanmıştır. Beyindeki sinir hücrelerinin oluşturduğu büyük ağ ortamında yapılan görüntülemeler hücreler arası bağlantıların öğrenme sürecinde değişimlerini göstermektedir. Özellikle sinaptik bölgede, dentritik spine yapısal değişimleri gözlenmektedir. Genç canlı beyninde sıkça görülen bu değişimler, sinaptik uyarı süresince, yeni dentritik spine'lerin oluşması veya var olanların büyümesi şeklindedir. Sinaptik uyarılara bağlı olarak oluşan bu değişim, kalıcı ya da önceki durumuna geri dönme şeklinde olmaktadır. Bu durumlar çeşitli çalışmalarda yapısal ve biyofiziksel olarak yorumlanmış ve modellenmiştir. Çalışmamızda spine yapısal değişiminin hesapsal yöntemlerle modellenmesi için bir yöntem önerilmiştir. Modelimizde öğrenme esnasında gerçekleşen dentritik spine yapısal değişimi: Sinaptik iletkenlik fonksiyonunun zaman sabiti parametresi ile modellenmiştir. Bu noktada dentritik spine'da büyüme, kalıcı olma, küçülme veya yok olma durumlarını modellemek amacıyla sinaptik iletkenlik zaman sabitine değişen değerler verildi. Dentritik spine büyümesi, uyarı geldikçe gerçekleşmekte, zaman sabiti değerine bu olayı modellemek için artan değerler verildi. Uyarım kesildiğinde spine yapısı kalıcı olmuş ise, zaman sabiti değeri de sabit tutuldu. Bu durumda belleği oluşturan motifler uzun dönem bellek gibi davrandı. Spine tekrar küçülmüşse, zaman sabiti değeri de küçültüldü. Bu durumda belleği oluşturan motifler, kısa dönem bellek gibi davrandı. Sonuç olarak bizim modelimizde dentritik spine büyümesinin zaman sabiti değerlerinin değişimiyle modellenebileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sinir Hücresi; Dentritik spine; Sinaptik uyarı; Uzun dönem bellek; Kısa dönem bellek; Hodgkin-Huxley model

Modeling of Dendritic Spine Structural Change During Learning in Terms of Short- and Long-Term Memory Behavior

Abstract

Studies on learning and memory in life have gained a significant boost in technological developments. The images made in the large network environment created by the nerve cells of the brain show the changes in the learning process of the intercellular connections. Structural changes of the dendritic spine are observed, especially in the synaptic region. These changes frequently seen in the young living brain are the formation of new dendritic spines or the growth of existing ones during the synaptic stimulation. This change, which occurs due to synaptic stimulation, is in the form of a permanent or return to the previous state. These cases are structured and biophysically interpreted and modeled in various studies. In our work, a method is proposed for modeling the structural change of spine by computational methods. Structural change of dendritic spine during learning in our model: It is modeled by the time constant parameter of the synaptic conductivity function. At this point, the values of the synaptic conductivity time constant are given to model the growth, persistence, shrinkage or extinction of dendritic spines. Dendritic spine growth occurs as the stimulus arrives, increasing the time constant value to model this event. If the spine structure was permanent when the stimulation was interrupted, the time constant value was kept constant. In this case, the motifs that make up

the memory behave like long term memory. If the spine has shrunk again, the time constant value has also shrunk. In this case, the motifs that make up the memory behave like short term memory. As a result, it has been shown in our model that dendritic spine growth can be modeled by changing the time constants.

Keywords: Nerve cell; Dentritic spine; Sinaptic stimulation; Long term memory; Short term memory; Hodgkin-Huxley model

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: aturan@kastamonu.edu.tr

1. Giriş

Öğrenme sürecinde, genç canlı beyin hücrelerinden, canlı doku ve çözelti ortamlarında yapılan kayıtlar ve elektron mikroskoplarıyla yapılan görüntüleme çalışmaları önemli bulgular ortaya koymuştur (Roo at al 2008). İki sinir hücresi arasındaki iletişimin, dentritik spinelerin ucunda bulunan akso-dentritik sinapslar yoluyla gerçekleştiği bilinmektedir (Borda 2004). Sinir hücresi gibi elektriksel aktif olan hücreler, kimyasal sinaps yoluyla haberleşirler (Keener & Sneyd 2009). Kimyasal sinapsta, birbirlerine yakın duran sinir hücreleri, öğrenme sırasında daha güçlü bağlantılar kurmakta ve spine yapısal değişimleri oluşmaktadır. Öğrenme kısa süre sonra kesildiğinde spine'ler küçülmekte ve bazıları yok olmaktadır. Öğrenme uzun bir müddet devam ettiğinde ise uyarı kesilmesine rağmen, spine'lerin büyümüş hali kalıcı hale gelmektedir (Lamprecht at al 2004; Petnoi at al 2017; Dent at al 2017; Gafarov 2018). Spine boyutlarındaki bu değişimler, öğrenme süreci açısından değerlendirildiğinde, geçici ise kısa-dönem, kalıcı ise uzun-dönem bellek davranışına etki eder. (Knott at al 2006; Adam at al 2018). Birçok bellek hastalığının tedavisi amacıyla bellek yapılarının anlaşılması için bir ok çalışma yapılmaktadır (Merja at al 2017; Miermans at al 2017). Sinaptik iletkenlik, zamana bağımlı bir fonksiyon ile tanımlanmıştır. Hesapsal çözümlerde fonksiyonun zaman sabiti parametresi, belirli bir değer olarak kullanılmaktadır (Bower ve Beeman 1998).

Literatürde spine büyümesi modeli şekilsel modellemeler ve biyofiziksel içerik şeklinde yapılmıştır. Elde edilen görüntülerden, öğrenme ve spine yapısal değişikliği arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. Ayrıca dentritik spine büyümesinin bellek davranışına etkisi çalışmalarla yorumlanmıştır. (Saman & Shigeo 2014; Miermans at al 2017; Pablo at al 2017; Miquel at al 2017).

Çalışmamızda; öğrenme sürecinde oluşan ve kısa -ve uzun dönem bellek davranışından sorumlu olduğu düşünülen spine yapısal değişiminin, sinaptik iletkenlik zaman sabiti değeriyle modellenmesi önerildi. Biyolojik çalışmalarda görülen bu değişim, üç hücreli biyolojik ağ motiflerini oluşturan hücre bağlantılarında çalışıldı. Bu yöntemle uygun motiflerin kısa- ve uzun dönem bellek davranışı sergilediği gösterildi.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmamızda, sinir hücreleri ve aralarındaki iletişim için, Hodgkin-Huxley'in biyolojik deney çalışmalarından elde edilen, deterministic bölmeli model yapısı tercih edildi ve hücreler soma kısmına ait tek bölme şeklinde modellendi (Dayan & Abbott 2002; Schachinger 2003; Wang at al 2005; Izhikevich 2007). Sinir hücreleri arası iletişim; uyarıcı (excitatory-E) veya engelleyici (inhibitory-I) olarak kimyasal sinaps şeklinde gerçekçi modellendi. (Bower ve Beeman 1998; Gerstner & Kistler 2002; Keener & Sneyd 2009; Jackman & Regehr 2017; Navlakha at al 2018; Navlakha at al 2018). Çalışmalarda sinaptik uyarı geldiğinde açılan transmitter-aktivasyonlu iyon kanalları, zaman bağımlı

$g_{syn}(t)$ iletkenliği (Alfa fonksiyonu) ile tanımlandı (Bower & Beeman 1998). Şekil 1(a)'da görülen elektrik devresiyle modellenmiş olan hücreye ait çözümler ve parametre detayları aşağıda verilmektedir (Denkleml-Denklem23) (Dayan & Abbott 2002).

$$C_m \frac{dV_m}{dt} = -G_L \cdot (V_m - E_L) - G_{Na}(V_m) \cdot (V_m - E_{Na}) - G_K(V_m) \cdot (V_m - E_K) + I_{uyg}(t) \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \alpha_{m(V_m)}(1 - m) + \beta_{m(V_m)} m \quad (2)$$

$$\frac{dh}{dt} = \alpha_{h(V_m)}(1 - h) + \beta_{h(V_m)} h \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = \alpha_{n(V_m)}(1 - n) + \beta_{n(V_m)} n \quad (4)$$

$$G_{Na} = \bar{G}_{Na} m^3 h \quad (5)$$

$$G_K = \bar{G}_K n^4 \quad (6)$$

V_m hücre zar gerilimi, V_r dinlenme gerilimidir. \bar{G}_{Na} , \bar{G}_K , hücre zarında bulunan Sodyum (Na^+) ve Potasyum (K^+) kanallarının maksimum iletkenlik değerleridir. G_L sızıntı akım iletkenliğidir. Modelde, Na^+ iyon kanalı üç özdeş aktivasyon (m^3) ve bir inaktivasyon kapısı (h) ve K^+ iyon kanalı dört özdeş aktivasyon (n^4) kapısı ile tanımlanmıştır. Bir kanalın açık ve kapalı durumlar arasındaki geçişleri $\alpha_{(V_m)}$ ve $\beta_{(V_m)}$ gerilim bağımlı oran sabitleri ile tanımlanır. Na^+ akımının kararlı-durum aktivasyonu m_∞ , inaktivasyonu h_∞ . K^+ akımının kararlı-durum aktivasyonu n_∞ dur. Denklem1 'de m, n, h yerine bu değerler kullanılmıştır (Bower & Beeman 1998).

$$C \frac{dV_m}{dt} = -G_L(V_m - E_L) - \bar{G}_{Na} m^3 h(V_m - E_{Na}) - \bar{G}_K n^4(V_m - E_K) + I_{uyg}(t) \quad (7)$$

$$\alpha_m = \frac{-0.1(V_m - V_r - 25)}{\exp[-(V_m - V_r - 25)/10] - 1} \quad V_r - V_m > 24.99 \text{ ise} \quad (8)$$

$$\alpha_m = \frac{-1}{\exp[-(V_m - V_r - 25)/10]} \quad V_r - V_m \leq 24.99 \text{ ise} \quad (9)$$

$$\beta_m = 4(\exp[-(V_m - V_r)/18]) \quad (10)$$

$$\alpha_h = 0.07(\exp[-(V_m - V_r)/20]) \quad (11)$$

$$\beta_h = \frac{1}{1 + \exp[-(V_m - V_r - 30)/10]} \quad (12)$$

$$\alpha_n = \frac{0.01(V_m - V_r - 10)}{1 + \exp[-(V_m - V_r - 10)/10]} \quad V_r - V_m > 9.99 \text{ ise} \quad (13)$$

$$\alpha_n = \frac{0.1}{\exp[-(V_m - V_r - 10)/10]} \quad V_r - V_m \leq 9.99 \text{ ise} \quad (14)$$

$$\beta_n = 0.125(\exp[-(V_m - V_r)/80]) \quad (15)$$

$$m_\infty(V_m) = \alpha_{m(V_m)} / (\alpha_{m(V_m)} + \beta_{m(V_m)}) \quad (16)$$

$$h_\infty(V_m) = \alpha_{h(V_m)} / (\alpha_{h(V_m)} + \beta_{h(V_m)}) \quad (17)$$

$$n_\infty(V_m) = \alpha_{n(V_m)} / (\alpha_{n(V_m)} + \beta_{n(V_m)}) \quad (18)$$

$$I_{syn}(t) = g_{syn}(t)(V_m - E_{syn}) \quad (19)$$

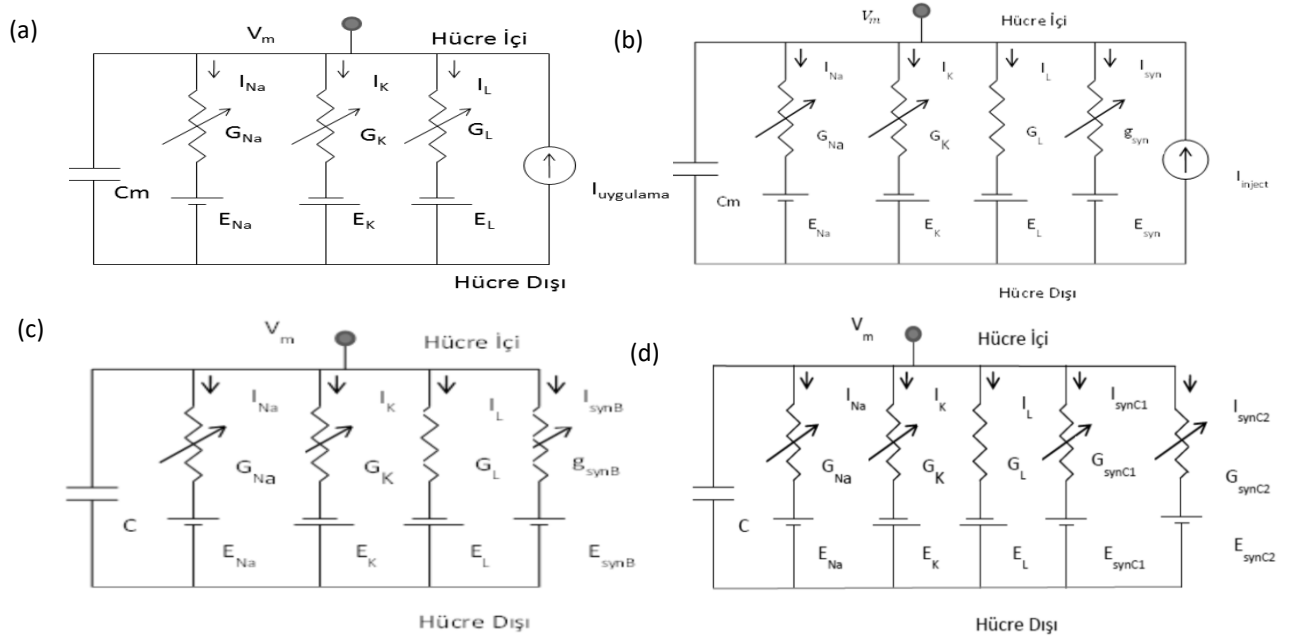
$$g_{syn}(t) = g_{max} \frac{t}{\tau} e^{(1-\frac{t}{\tau})} \quad (20)$$

$$C_m \frac{dV_m}{dt} + g_{rest} V_m + g_{syn}^{(1)}(t)(V_m - E_{syn}^{(1)}) + g_{syn}^{(2)}(t)(V_m - E_{syn}^{(2)}) + \dots = 0 \quad (21)$$

$$C_m \frac{dV_m}{dt} = I_{uyg} - I_{ion} - I_{synB} \quad (22)$$

$$C_m \frac{dV_m}{dt} = -I_{ion} - I_{synA} \quad (23)$$

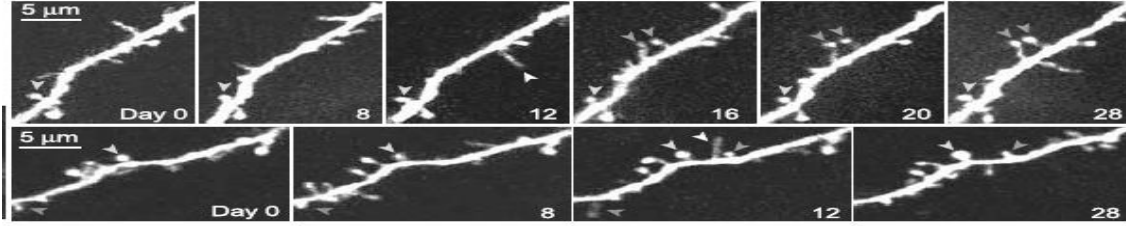
E_{Na} , E_K , E_L iyon kanal denge potansiyelleri olup, deney ortamlarında $T = 6.3^\circ C$ için Nernst bağıntısıyla, hücre içi ve dışı iyon konsantrasyon değerleri ile hesaplanmıştır (Gerstner & Kistler 2002). Hücre zarının soma bölümünün bir parçacığına ait biyolojik çalışmalardan elde edilen ve Hodgkin-Huxley modelinde yaygın bir şekilde kullanılan parametre değerleri; $\bar{G}_{Na} = 120 mS/cm^2$, $\bar{G}_K = 36 mS/cm^2$, $G_L = 0.3 mS/cm^2$, $E_{Na} = 50 mV$, $E_K = -77 mV$, $E_L = -54.4 mV$, $C_m = 1 \mu F/cm^2$, $V_r = -65 mV$, sinaptik denge potansiyelleri $E_{syn} = -70 mV$ (engelleyci), $E_{syn} = -10 mV$ (uyarıcı), maksimum sinaptik iletkenlik $g_{max} = 64 nS$, sinaptik iletkenlik zaman sabiti $\tau = 25 ms$ ve zar sipesifik kapasitansı $C = 1 \mu F$ şeklinde kullanıldı. Sayısal diferansiyel denklem çözümleri için zaman adım aralığı, $\Delta t = 10 \mu s$ şeklinde seçildi (Bower & Beeman 1998; Gerstner & Kistler 2002; Wang at all 2005). Hücrelerin elektriksel modeli bağlantı türüne göre değişiklik göstermektedir. Motifteki hücreler harici akımın yanı sıra, bir veya iki hücre tarafından uyarılmaktadır. Bu durumların elektriksel modelleri Şekil 1'de görülmektedir. (Bower & Beeman 1998).



Şekil 1: (a) Harici akım uygulanan sinir hücresi modeli (b) Harici akım uygulanan ve tek sinaptik giriş alan hücre modeli (c) Tek sinaptik giriş alan hücre modeli (d) İki sinaptik giriş alan Hodgkin-Huxley hücre modeli

Dentritik spineler ince bir boyunla gövdeyle bağlanmış soğan biçiminde bir kafadan oluşur (Arbib 2003). Dentritik spinelerin veya post-sinaptik dentritlerin, şekil ve büyüklüğündeki yapısal değişikliklerin varolan spinelerde büyüme ve uyarıyı takiben oluşan yeni spine çıkıntıları şeklinde

olduğu biyolojik çalışmalarla gösterilmiştir. Şekil 2’de Cerebral-Pramidal sinir hücreleri üzerinde, sinaps gücünün uzun-sürelili potansiyeli sonucu, dentritik spine’ların büyüme davranışları yüksek çözünürlüklü elektron mikroskop resimleriyle görüntülenmiştir (Holtmaat at all 2006). Son yıllardaki bu tür çalışmalardan; sinaptik iletişimin tesirindeki spine değişiminin, öğrenme mekanizmasının temelini temsil ettiği düşünülmektedir. Bu belirgin değişimin, öğrenme ve bellek mekanizmalarını ortaya çıkarttığı vurgulanmaktadır (Roo at all 2008). Öğrenme süresince bu yapısal değişimler, geçici ise kısa-dönem bellek, kalıcı ise uzun-dönem bellek olarak adlandırılır (Knott at all 2006).



Şekil 2: İki dentrit parçasında spine’lerin büyüme, küçülme ve kararlı bölümleri için 0-28 günlük resimler (Holtmaat at all 2006)

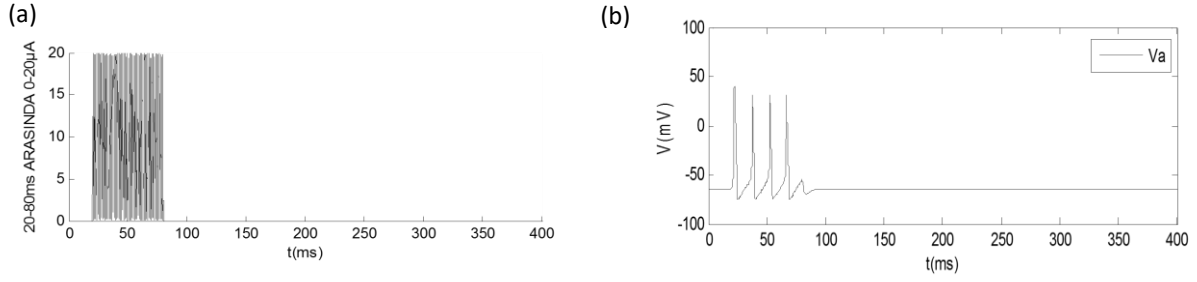
3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada sinaptik iletkenlik zaman sabiti, spine büyüme ve kalıcı olma durumlarını modellemek üzere değişken seçildi. Sinaptik iletkenlik zaman sabitinin bir eşik kadar büyütülüp o eşik değerde bırakılması ile spine’lerin büyüyerek kalıcı hale gelmesi modellendi. Bu yöntemle motiflerin giriş hücrelerine yapılan uyarı kesilse de çıkış hücresinde aksiyon potansiyelleri devam ederek uzun-dönem bellek davranışı gösterdiği görüldü. Sinaptik iletkenlik zaman sabitinin büyütülüp kaldığı eşik değerinden bir süre sonra azaltılması ile, spine’lerin büyüyerek bir müddet bu şekilde kaldıktan sonra kaybolmaları modellendi. Harici uyarı kesilse de, C hücresinde zaman sabitinin bir eşik değerine ulaştığı durumlarda ateşlediği, zaman sabiti belli bir değer altına düştüğünde ise kesildiği görüldü. Böylece motiflerin kısa-dönem bellek davranışı sergilediği ortaya kondu.

Bu sonuca ulaşmak için; hücre modelinin harici akım girişlerine cevabı, motiflerin bellek davranışı, sinaptik iletkenlik zaman sabitinin farklı değerlerinin iletkenlik değişimine etkisi çalışılmıştır. Ardından asıl konumuz olan dentritik spine yapısal değişimini modellemek için sinaptik iletkenlik zaman sabiti değişken olarak çalışılmıştır.

3.1. Tek Bölmeli Hodgkin–Huxley Sinir Hücresi Modelinin Uyarılara Cevabının İncelenmesi

Oluşturulan tek bölmeli Hodgkin–Huxley hücre modeline; hücreye birçok kaynaktan gelen uyarıların toplamını temsil eden düzgün dağılımlı rastlantısal akım uyarısının sonuçları değerlendirildi. Uygulanan akım değeri 0-maksimum değer arasında rastlantısal bir değer alır (Li 2008). Şekil 3(a)’da görülen akım, Şekil 1(a)’daki modele uygulandığında, hücrenin cevabı Şekil 3(b)’deki gibi görüldü. Hücrede uyarı akımı süresince aksiyon potansiyelleri dizisi oluştuğu belirlendi.



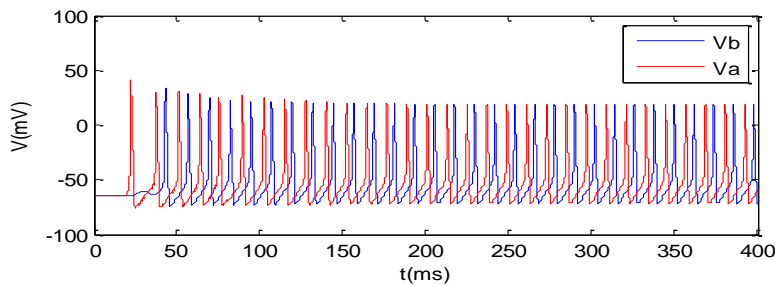
Şekil 3: (a) Şekil 1-a'daki Hodgkin–Huxley hücre modeline uygulanan $20\mu A$ düzgün dağılımlı rastlantısal akım, (b) hücre modelinin cevap olarak ürettiği aksiyon potansiyelleri dizisi

3.2. Karşılıklı Etkileşimli İki Sinir Hücresi Modelinin Uyarılara Cevabının İncelenmesi

Şekil 4'de verilen karşılıklı etkileşimli iki sinir hücresi bağlantısının elektriksel modeli, Şekil 1(b) ve Şekil 1(c) gösterildi. A hücresine Şekil 3(a)'da görülen akım uygulandığında, A ve B hücresinde oluşan aksiyon potansiyelleri Şekil 5'deki gibi görüldü. Hücrelerin birbirlerini uyarı türü, uyarıcı (EE) olduğunda, A hücresine dışarıdan yapılan uyarı kesilmiş olmasına rağmen, iki hücre birbirini karşılıklı sonsuz uyaracağından, A ve B hücrelerinde sürekli aksiyon potansiyelleri üretildi. Şekil 5'de görülen bu durum, öğrenme uyarısı kesilse de bilginin bellekte tutulmaya devam ettiği uzun-dönem bellek davranışının bir örneğidir.



Şekil 4: Karşılıklı etkileşimli iki sinir hücresinden oluşan motif

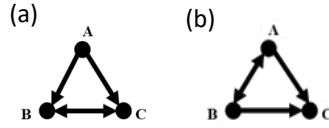


Şekil 5: Şekil 4'de A hücresine Şekil 3(a)'da görülen akım uygulandığında hücrelerin uyarı şekli (EE) olduğunda, A ve B hücrelerinde oluşan aksiyon potansiyelleri

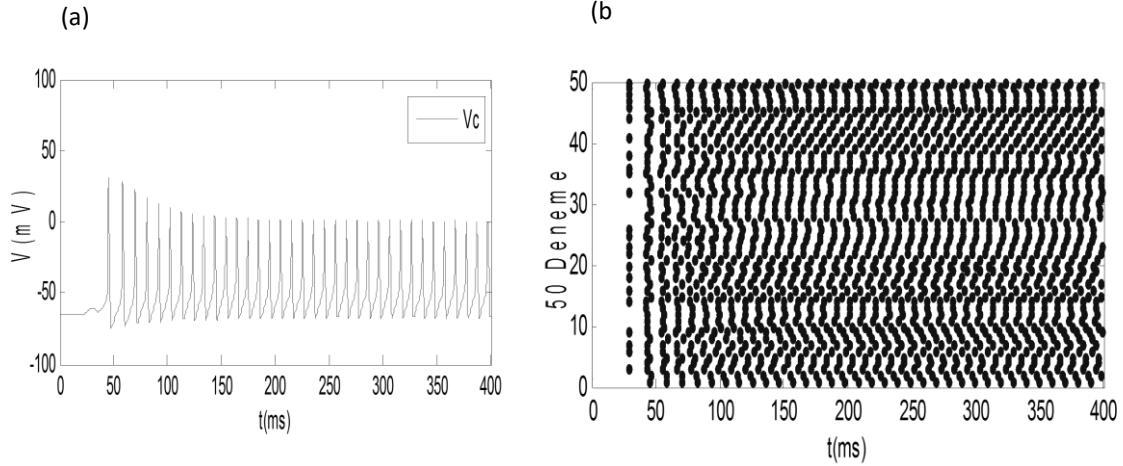
3.3. Üç Hücreli Ağ Motiflerin Uzun- ve Kısa Dönem Bellek Davranışının İncelenmesi

Bellek yapısını oluşturan biyolojik ağlarda görülen yinelemeli bölümler motif olarak isimlendirilir. Biyolojik ağların bellek davranışını anlamak için onları oluşturan motifler üzerinde çalışılmaktadır

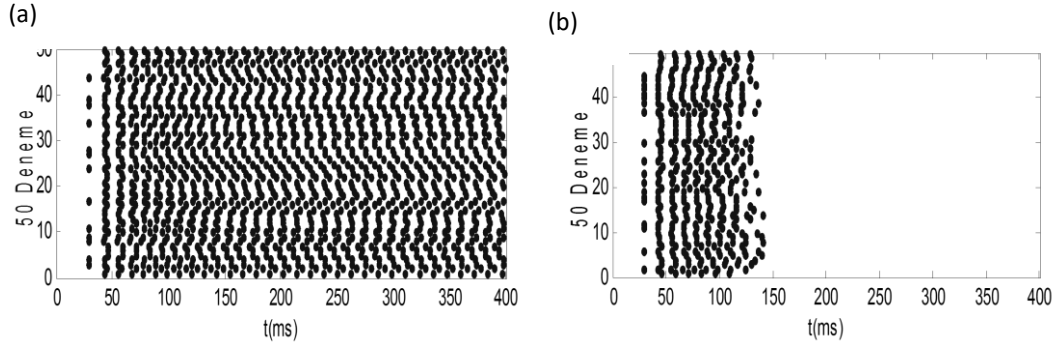
(Li 2008). Çalışmamızda Şekil 6'da görülen iki motif üzerinde, bellek yapısıyla ilgili çeşitli uygulamalar yapıldı. Şekil 6(b)'deki MTF11 olarak isimlendirdiğimiz motifte tüm sinaptik uyarılar, uyarıcı (E) seçildi ve A hücrelerine Şekil 3(a)'daki akım uygulandı. Akım uyarısı sonlansa da C çıkış hücresinde Şekil 7(a)'da görülen aksiyon potansiyellerinin oluşmaya devam ettiği görüldü. Yapılan uygulamada uyarı akımı rastlantısal olduğundan, hücre uyarı eşiği her zaman adımı için farklı zamanlarda ve farklı büyüklüklerde oluşmaktadır. Bu farklılığı göstermek için 50 kez aynı uygulama tekrar edildi. Her denemede C hücresinde oluşan aksiyon potansiyeli oluşma zamanları Şekil 7(b)'de grafik üzerinde gösterildi. Bu durumda motifin uzun-dönem bellek davranışı gösterdiği belirlendi. Aynı çalışma MTF8 motifinde ABC hücre uyarıları (EEE) olacak şekilde yapıldığında, Şekil 8(a)'da görüldüğü gibi C hücresinde sonsuz aksiyon potansiyelleri üretildi. Aynı motifte ABC hücre uyarıları (EEI) yapıldığında ise, Şekil 6(b)'de görüldüğü gibi, harici akım uyarısı 80 ms sonunda kesildikten sonra, yaklaşık 60ms süreyle C hücresinde aksiyon potansiyeli üretilmeye devam ettiği görüldü. Buradan öğrenme bittikten sonra bilginin bir süre tutulup unutulması şeklinde davranan, kısa-dönem bellek davranışı göstermiş olarak yorumlandı.



Şekil 6: Üç nöronlu motif örneği a) MTF8 ve b) MTF11



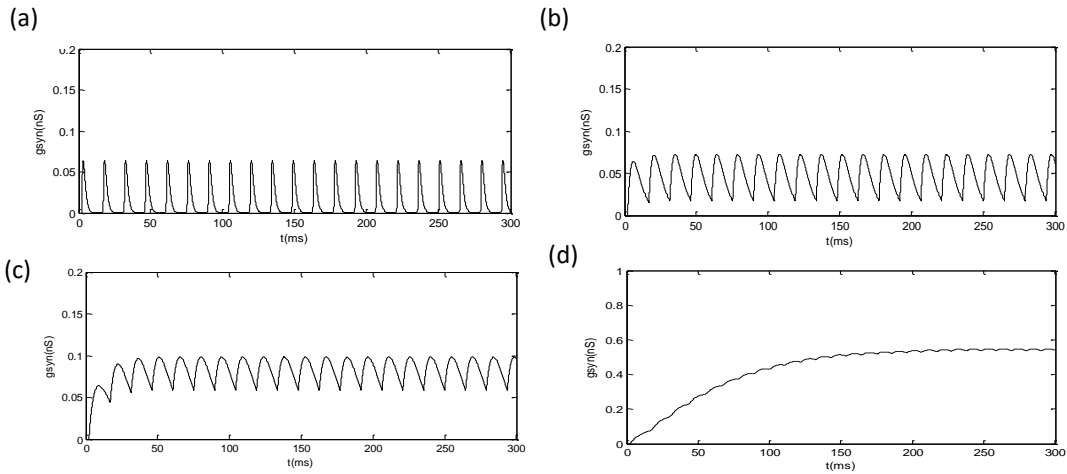
Şekil 7: (a) MTF11 motifinde A hücrelerine akım uygulanması sonucu C hücresinde oluşan aksiyon potansiyelleri dizisi (b) Aynı akım 50 kez uygulandığında her biri için C hücresinde oluşan aksiyon potansiyeli tepe değerlerinin zamanları



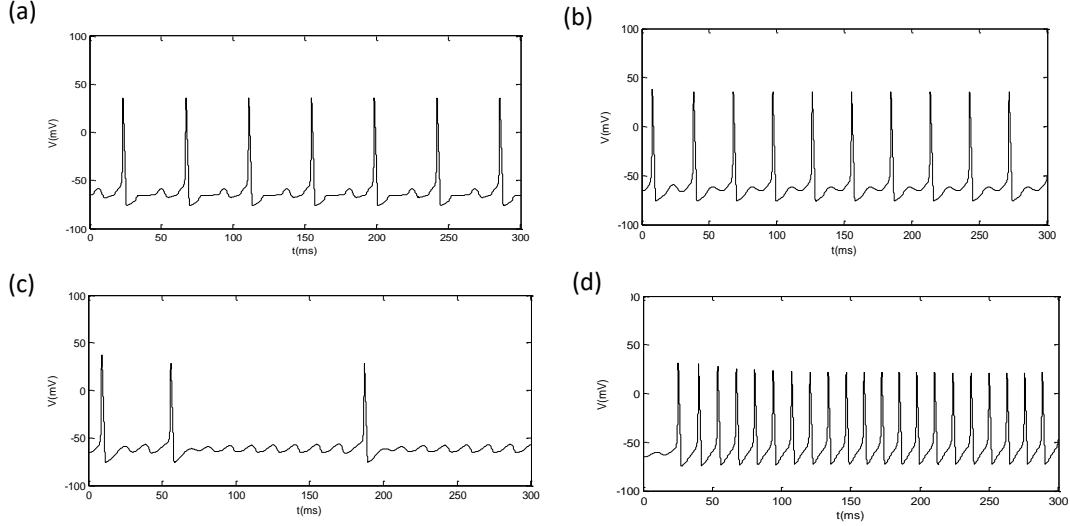
Şekil 8: (a) ABC hücre uyarıları (EEE) olduğunda, C hücresinde 50 deneyden her birinde oluşan aksiyon potansiyellerinin zamanları. (b) ABC hücre uyarıları (EEI) olduğunda C hücresinde 50 deneyden her birinde oluşan aksiyon potansiyellerinin zamanları.

3.4 Zaman Sabiti Değişiminin, Sinaptik İletkenlik Değerine Etkisinin İncelenmesi

Şekil 4’deki iki hücreli bağlantıda, A hücresinden ardı ardına gelen aksiyon potansiyelleri etkisiyle, zaman sabitinin farklı değerleri için B hücresinde oluşan sinaptik iletkenlik değişimi şekil 9’da gösterildi. Şekil 10’da ise bu iletkenlik değerlerine karşılık B hücresinde oluşan aksiyon potansiyelleri gösterildi. Zaman sabiti arttıkça, üst üste gelen uyarılar sonucu iletkenlik değerinin süreklilik oluşturacak şekilde sıfıra ulaşmadan tekrar yükseldiği görüldü. Bazı zaman sabiti değerlerinde aksiyon potansiyeli üretilemezken, bir eşik değerden sonra ise sürekli aksiyon potansiyelleri üretimine sebep oldu. Zaman sabiti değerinin motiflerde sinaptik iletkenlik değişiminin önemli bir parametresi olarak, ardı ardına aksiyon potansiyeli üretiminden sorumlu olduğu oluşturulan modelle gösterildi.



Şekil 9: Şekil 4’deki iki hücreli bağlantıda, sinaptik iletkenlik fonksiyonu zaman sabitinin (τ) farklı değerleri için a) $\tau = 1ms$ b) $\tau = 4ms$ c) $\tau = 7ms$ ve d) $\tau = 25ms$ A hücresinin sinaptik iletkenlik değerleri. ($I_{uyg} = 30\mu A$, $g_{max} = 0,064\mu S$).

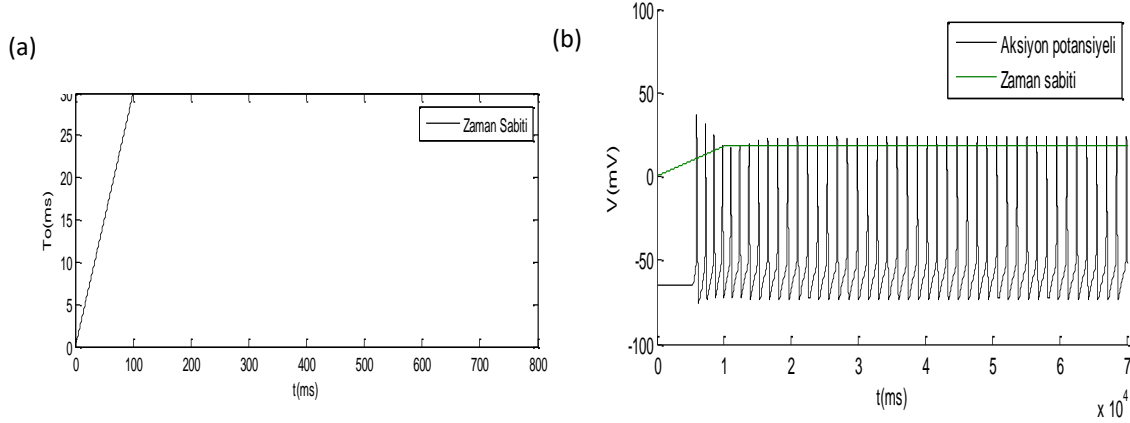


Şekil 10: Şekil 4’deki motifte sinaptik iletkenlik fonksiyonu zaman sabitinin (τ) farklı değerleri için a) $\tau = 1ms$ b) $\tau = 4ms$ c) $\tau = 7ms$ ve d) $\tau = 25ms$, B hücresinde oluşan aksiyon potansiyelleri. ($I_{uyg} = 30\mu A$, $g_{max} = 0,064\mu S$).

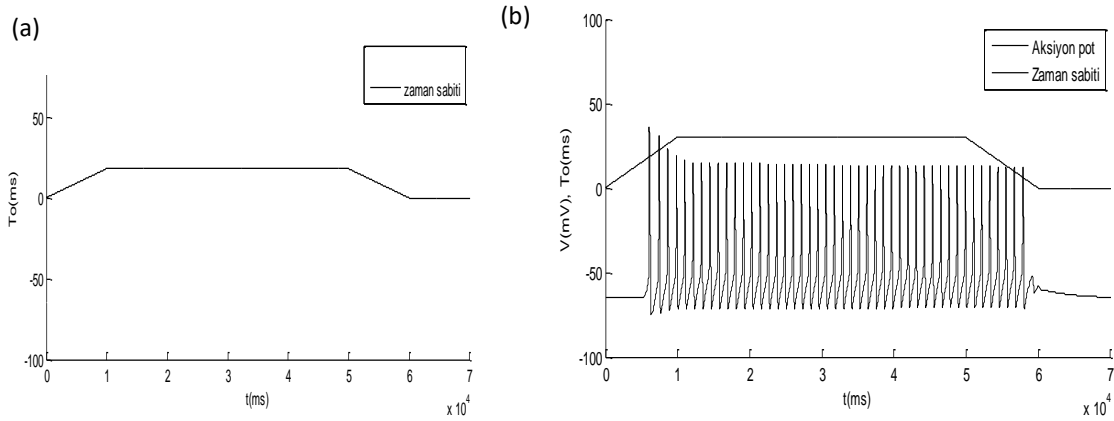
3.5. Spine Yapısal Değişiminin Kısa –ve Uzun Dönem Bellek Davranışına Etkisinin İncelenmesi

Yaptığımız çalışmalarda, öğrenme sürecinde gerçekleşen spine yapısal değişimi, sinaptik iletkenlik fonksiyonu (denklem 2.20) zaman sabitinin (τ) değeriyle modellendi. Spine’ler sinaptik bölgeye ardına gelen aksiyon potansiyelleri sonucunda büyümektedir. Bu büyüme, kalıcı hale gelirse uzun-dönem, sönerse kısa-dönem bellek davranışı olarak değerlendirilmiştir. Gelen aksiyon potansiyelleri, sinaptik iletişim için sürekli uyarıya sebep olduğundan, sinaptik bölgede yapısal değişimler oluşmaktadır. Çalışmamızda spine büyümesi zaman sabitinin değişip büyümesi ile modellendi. Şekil 6(a)’daki MTF8 motifinde A hücresine Şekil 3(a)’daki akım uygulandığında; sinaptik iletkenlik zaman sabitini (τ) şekil 11(a)’da görüldüğü gibi uyarılara bağlı olarak değişken seçtiğimizde, C hücresinde oluşan aksiyon potansiyelleri şekil 11(b)’de gösterildi. Sinaptik iletkenlik zaman sabitinin bu şekildeki değişimi ile spine’lerin büyüyerek kalıcı hale gelmesi modellendi. C hücresinde aksiyon potansiyelleri uyarı kesilmesine rağmen devam ederek uzun-dönem bellek davranışı sergiledi.

Sinaptik iletkenlik zaman sabitini (τ) şekil 12-a’da görüldüğü şekliyle değişken seçtiğimizde ise C hücresinde şekil 12(b)’de gösterilen elde edilen aksiyon potansiyelleri üretildi. Sinaptik iletkenlik zaman sabitinin bu şekildeki değişimi ile spine’lerin büyüyerek bir müddet bu şekilde kaldıktan sonra kaybolmaları modellendi. C hücresinde motifin yapısındaki döngüden kaynaklanan sonsuz aksiyon potansiyeli üretme eğilimine karşılık zaman sabiti etkisiyle bir eşiğin altına çekilen iletkenlik değeri nedeniyle aksiyon potansiyelleri kesildi. Bu durumda motif kısa-dönem bellek davranışı gösterdi.



Şekil 11: Şekil 6(a)'daki MTF8 motifinde a) B ve C hüresine uygulanan Sinaptik iletkenlik zaman sabiti (τ) değişimi. b) Zaman sabiti değişimiyle birlikte C hüresinde gözlemlenen aksiyon potansiyelleri.



Şekil 12: Şekil 6(a)'daki MTF8 motifinde a) hücrelerin sinaptik iletkenlik zaman sabiti (τ) değişimi. b) Şekil 3(a)'daki akım A hüresine uygulandığında zaman sabiti değişimine karşılık C hüresinde gözlemlenen aksiyon potansiyelleri.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada; kısa- ve uzun dönem bellek olabilen birçok üç hücreli motiften iki örnek üzerindeki çalışmalardan, öğrenme sürecinde oluşan spine yapısal değişimi için, sinaptik iletkenlik zaman sabiti ile bir model önerildi. Oluşturduğumuz biyolojik ağ motif modelleri üzerinde, hücrelerin sinaptik uyarı türlerinin ve sinaptik iletkenlik zaman sabitinin, hücrelerde oluşan aksiyon potansiyellerine ve kısa- ve uzun dönemli bellek davranışına etkisi incelendi. Zaman sabitinin belli değerlerinde, motifin yapısı ve hücrelerin uyarı türüne bağlı olarak motiflerin kısa- ve uzun dönem bellek davranışı gösterdiği görüldü. Zaman sabitinin iki hücre arasındaki iletişim sürecinde etkili olduğu gösterildikten sonra motifler, sinaptik iletkenlik zaman sabiti (τ) değişken olacak şekilde modellendi. Dentritik spine'lerin, sinaptik bölgeye aksiyon potansiyelleri geldikçe kalıcı olacak şekilde büyümesi, zaman sabiti ile benzeştirildi. Böylece motiflerin uzun-dönem bellek davranışı, zaman sabitinin değişimi ile modellenmiş oldu. Aynı şekilde hücreye gelen harici uyarılarla büyüyen, uyarı

süresi yeterli olmayınca küçülen spine yapısal değişimi zaman sabiti ile benzeştirildi. Burada da aaman sabiti (τ) uyarıların devam ettiği sürecin bir bölümünde büyütülüp eşik değerinde bir süre sabit tutulduktan sonra uyarının sona ermesinin ardından azaltıldı. Bu şekildeki zaman sabiti değişimi ile motiflerin kısa dönem bellek davranışı modellenmiş oldu.

Sonuç olarak, Hodgkin-Huxley modeliyle oluşturulan üç hücreli motiflerin, kısa- ve uzun dönem bellek davranışında etkili olan dendritik spine yapısal değişimi, sinaptik iletkenlik zaman sabiti değişimiyle modellendi. Öğrenme sürecinde hücrelerin davranışı ile ilgili bir öneri ortaya konuldu. Öğrenme esnasında gerçekleşen ağ bağlantıları ve bilgi tutma çalışmalarına katkı sağlanması hedeflendi. Yapılan çalışmada zaman sabiti değişimi doğrusal alındı. Diğer taraftan biyolojik ortamda hücrelere gelen uyarılar doğrusal olmadığından çalışmalarda zaman sabiti değişimi daha gerçekçi çalışılabilir.

5. Kaynaklar

1. Arbib M A (2003). The handbook of brain theory and neural network. Second edition.
2. Bassett D S & Bullmore E (2006). Small-world brain networks. *Neuroscientist*, 512-523.
3. Bassett D S & Bullmore E (2017). Small-World Brain Networks Revisited. *The Neuroscientist*. Vol. 23(5) 499–516 © DOI: 10.1177/1073858416667720 journals.sagepub. com/ home/nro
4. Bower J M & Beeman D (1998). The Book of GENESIS. Second edition. Springer-verlag, New York
5. Chenkov N, Sprekeler H & Kempter R (2017). Memory replay in balanced recurrent networks. *PLoS Comput Biol*, 13(1): e1005359. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi>.
6. Dong C Y, Lim J, Nam Y & Cho K H (2009). Systematic analysis of synchronized oscillatory neuronal networks reveals an enrichment for coupled direct and indirect feedback motifs. *Bioinformatics*, 25, 13, 1680–1685.
7. Gerstner W & Kistler W M (2002). Spiking neuron models. *Cambridge University Press*.
8. Dayan P & Abbott L F (2002). Theoretical neuroscience. file:///E:/Media_folder/Books/books.pdox.net/Physics/Theoretical_Neuroscience/TOC.htm.
9. Humphries M D (2017). Dynamical networks: Finding, measuring, and tracking neural population activity. *Massachusetts Institute of Technology Published under a Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) license*, Cilt 1 | Sayı 4 | 2017 s.324-338.
10. Izhikevich E M (2007). Dynamical systems in neuroscience. *The MIT Press Cambridge*, London.

16-17

11. Keener J & Sneyd J (2009). *Mathematical physiology*. Second Edition. Wang J, Jianming G J & Fei X (2005). Two-parameters hopf bifurcation in the Hodgkin–Huxley model. 23, 973–980.
12. Schachinger D (2003). Simulation of extracellularly recorded activities from small nerve formations in the brain. Thesis, Wien, Mai.
13. Cornelia I B & Eve M (2013). From the connectome to brain function. *Nature America*.
14. Dong C Y, Lim J, Nam Y & Cho K H (2009). Systematic analysis of synchronized oscillatory neuronal networks reveals an enrichment for coupled direct and indirect feedback motifs. *Bioinformatics*, 25, 13, 1680–1685.
15. Elodie B J, Sabrina D & Serge L (2007). Brain plasticity mechanisms and memory. *A Party of Four Neuroscientist*, 13 492.
16. Han Z, Vondriska T M, Yang L, Maclellan W R, Weissa J N ve Qu Z (2007). Signal transduction network motifs and biological memory. *Journal of Theoretical Biology* 246.755–761.
17. Heinz K, & Stefan H (2009). Motifs, algebraic connectivity and computational performance of two data-based cortical circuit templates. *International Workshop on Computational Systems Biology*.
18. Jackman S L, Regehr W G (2017). The Mechanisms and Functions of Synaptic Facilitation. <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2017.02.047>, Volume 94, Issue 3, Pages 447-464
19. Junker B.H. & Schreiber F (2008). Analysis of biological networks.
20. Kaiser T F & Peters F J (2009). *Synaptic Plasticity*. Nova science publishers, New York.
21. Keleş E & Çepni S (2006). Beyin ve Öğrenme. *Journal of Turkish Science*.
22. Kim J R, Yoon Y & Cho K H (2008). Coupled feedback loops form dynamic motifs of cellular networks. *Biophysical Journal* 94, 359–365.
23. Li C (2008). Functions of neuronal network motifs. *physical review E* 78(3 PT 2):037101
24. Mark M, Steven A S & Eric R K (2012). Synapses and memory storage. *Cold Spring Harb Perspect Biol*.

25. Milo R, Shen O S, Itzkovitz S, Kashtan N, Chklovskii D & Alon U (2002). Network motifs simple building blocks of complex networks. *Science*. 298, 824-827.
26. Mirisis A A, Alexandrescu A, Carew T J, & Kopec A M (2016). The Contribution of Spatial and Temporal Molecular Networks in the Induction of Long-term Memory and Its Underlying Synaptic Plasticity. *Doi:10.3934/Neuroscience.2016.3.356*
27. Navlakha S, Joseph Z B & Barth A L (2018). Network Design and the Brain. <https://doi.org/10.1016/j.tics.2017.09.012> , Volume 22, Issue 1, Pages 64-78
28. Prill R J, Iglesias P A, & Levchenko A (2005). Dynamic properties of network motifs contribute to biological network organization. *Plos Biol*.
29. Spiegler A, Hansen E, Bernard C, McIntosh A R, & Jirsa V K (2016). Selective Activation of Resting-State Networks following Focal Stimulation in a Connectome-Based Network Model of the Human Brain, DOI: <https://doi.org/10.1523/ENEURO.0068-16.2016>
30. Song S, Sjöström P J, Reigl M, Nelson S & Chklovskii D B (2005). Highly nonrandom features of synaptic connectivity in local cortical circuits. *PLoS Biol*.
31. Sporns O & Kotter R (2004). Motifs in Brain Networks. *PLoS Biol*.
32. Borda J T (2004). *Electroneurobiologia*.
33. Keener J & Sneyd J (2009). *Mathematical Physiology*. Second Edition.
34. Knott G W, Holtmaat A, Wilbrecht L, Welker E & Svoboda K (2006). Spine Growth Precedes Synapse Formation in The Adult Neocortex in Vivo. *Nature Neuroscience*.
35. Arbib M A (2003). *The Handbook of Brain Theory and Neural Network*. Second Edition.
36. Roo M D, Klauser P, Garcia P M, Poggio L & Muller D (2008). Spine Dynamics and Synapse Remodeling During LTP and Memory Processes. *Progress in Brain Research*, 169, Elsevier B.V.
37. Knott G W, Holtmaat A, Wilbrecht L, Welker E & Svoboda K (2006). Spine Growth Precedes Synapse Formation in The Adult Neocortex in Vivo. *Nature Neuroscience*.

38. Holtmaat A, Wilbrecht L, Knott G W, Welker E & Karel S (2006). Experience-Dependent and Cell-Type-Specific Spine Growth in the Neocortex. 441-22
39. Lamprecht R & Ledoux J (2004). Structural Plasticity and Memory. *Center for Neural Science, New York University*
40. Miermans C A, Kusters R P T, Hoogenraad C C, Storm C (2017). Biophysical model of the role of actin remodeling on dendritic spine morphology. *PLoS ONE* 12(2): e0170113. doi:10.1371/journal.pone.0170113
41. Joensuu M, Lanoueb V, Hotulainen P (2018). Dendritic spine actin cytoskeleton in autism spectrum disorder. *Progress in Neuropsychopharmacology & Biological Psychiatry* 84 (2018) 362–381, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnpbp.2017.08.023>
42. Lopez P G, Marin V G, & Freire M (2010). Dendritic Spines and Development: Towards a Unifying Model of Spinogenesis - A Present Day Review of Cajal's Histological Slides and Drawings. *Hindawi Publishing Corporation Neural Plasticity*. Volume 2010, Article ID 769207, 29 pages doi:10.1155/2010/769207
43. Frank A C, Huang S, Zhou M, Gdalyahu A, Kastellakis G, Silva T K, Lu E, Wen X, Poirazi P, Trachtenberg J T & Silva A J (2018). Hotspots of dendritic spine turnover facilitate clustered spine addition and learning and memory DOI: 10.1038/s41467-017-02751-2| www.nature.com/naturecommunications,
44. Petsophonsakul P, Richetin K, Andraini T, Roybon L & Rampon C (2017). Memory formation orchestrates the wiring of adult-born hippocampal neurons into brain circuits. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, DOI 10.1007/s00429-016-1359-x
45. Gafarov F M (2018). Neural electrical activity and neural network growth. *Neural Networks*, <https://doi.org/10.1016/j.neunet.2018.02.001> 0893-6080
46. Dent E W (2017). Of microtubules and memory: implications for microtubule dynamics in dendrites and spines. *Department of Neuroscience, School of Medicine and Public Health, University of Wisconsin–Madison*, DOI:10.1091/mbc.E15-11-0769, Volume 28
47. Bosch M, Castro J, Saneyoshi T, Matsuno H, Sur M, & Hayashi Y (2014). Structural and Molecular Remodeling of Dendritic Spine Substructures during Long-Term Potentiation. *Neuron*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.neuron.2014.03.021>

48. Ebrahimi S, Okabe S (2014). Structural dynamics of dendritic spines: Molecular composition, geometry and functional regulation. *Biochimica et Biophysica Acta* 1838 (2014) 2391–2398, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbamem.2014.06.002>

CoCrMo Tibial Komponentin Karbür Takım ile İşlenmesinde Yüzey Özelliklerinin Araştırılması

Erkan BAHCE^{1*}, Mehmet Sami GÜLER², Ender EMİR¹, Cihan ÖZEL³

¹Inönü Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya

²Ordu Üniversitesi, TBMYO, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Ordu

³Fırat Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Elazığ,

(Geliş Tarihi/Recived Date: 07.05.2018; Kabul Tarihi/Accepted Date: 05.06.2018)

Öz

Yüksek dayanımından dolayı diz protezlerinde kullanılan CoCrMo malzemesinden yapılmış tibial bileşenin tormalanmasında büyük kesme kuvvetleri, vuruntu, titreşim ve takım aşınması gibi olumsuzluklarla karşılaşmaktadır. Bu durum hem imalat maliyetini hem de imalat süresini artırmaktadır. Bu çalışmada, CoCrMo malzemesinin karbür kesici takım ile alın tormalanmasında devir sayısının ve ilerlemenin yüzey pürüzlülüğüne, yüzey defektlerine ve mikro sertliğe etkileri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda ilerlemenin artmasına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü ve defektlerin arttığı, devir sayısının artmasına bağlı olarak ise pürüzlülüğün azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca CoCrMo alaşımının sonlu elamanlarla işleme analizi yapılarak tormalama boyunca sıcaklık dağılımları da tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CoCrMo, Tormalama, Mikro Sertlik, Yüzey Defekti, Yüzey Pürüzlülüğü

Investigation of Surface Properties of CoCrMo Tibial Component Machining with Carbide Tool

Abstract

Due to its high strength, turning of tibial component made from CoCrMo material used in knee prostheses is faced with high cutting forces, pinking, vibration and tool wear. This situation both manufacturing cost and manufacturing time. In this study, the effects of surface roughness, vibration, surface defects and micro hardness on the number of revolutions and progress of turning of CoCrMo material with carbide cutting tool were investigated. As a result of the experiments, it has been found that surface roughness and defects increase due to the increase of the progress, and the roughness decreases due to the increase of the number of revolutions. In addition, CoCrMo alloy was analyzed by machining with finite element processing temperature distributions were also determined during turning.

Keyword: CoCrMo, Turning, MicroHardness, Surface Defect, Surface Raughness

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: erkan.bahce@inonu.edu.tr

1. GİRİŞ

Co esaslı alaşımlar yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklık direnci ve yüksek korozyon direncine sahip olmaları nedeniyle biyomalzeme alanında kullanımı yaygındır. Özellikle kırık kemik parçalarının birleştirilmesinde, diz ve kalça kemiği protezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyouyumluluğu olan Co esaslı metalik alaşımların temelde iki tipi vardır; Bunlardan birincisi CoCrMo alaşımı döküm ile ikincisi ise CoCrNiMo alaşımı olup sıcak haddeleme ile şekillendirilir. Co bazlı alaşımlar ağırlıkça %65 Co içerir, Mo ise ince taneli bir yapı sağlayarak mekanik özellikleri iyileştirirken Cr'da katı çözültü yaparak dayanımı artırır. CoCrMo alaşımının şekillendirilmesinde eğer geometrik tolerans ve yüzey hassasiyeti gibi durumlar isteniyor ise talaş kaldırma adımı gerçekleştirilir. Ancak nikel bazlı süper alaşımlar ve titanyum alaşımları gibi dayanımı yüksek olan CoCrMo alaşımlardan talaş kaldırmak oldukça zordur. Bu da takım aşınmasını arttırmakta, yüzey bütünlüğünü azaltmakta ve sonuç olarak üretim performansını önemli oranda etkilemektedir.

Co bazlı alaşımların talaş kaldırılabilirliği üzerine birçok çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda tornalama veya frezeleme yapılarak takım aşınması üzerinde kesme parametrelerinin etkileri araştırılmış ayrıca yüzey bütünlüğü üzerine etkileri de incelenmiştir. Çalışmaların bazılarında takım malzemesi ve kaplanmasının veya geometrisinin değiştirilerek takım aşınması üzerindeki etkileri incelenmiş, bazı çalışmalarda ise yüzeyde oluşan hasarlar, yüzey pürüzlülüğü, artık gerilmeler, mikro yapıdaki değişimler gibi diğer özellikler incelenmiştir.

Literatürde CoCrMo alaşımların işlenebilirlikleri üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde Bordin et al.(2014) dövme ve elektron ışın ergitme yöntemi ile elde edilmiş CoCrMo alaşımlarının işlenebilirliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada farklı ilerleme ve farklı kesme hızında talaş kaldırma işlemi uygulamışlardır. İşleme yüzeyinden pürüzlülük ölçümleri, mikro sertlik ölçümleri almışlardır. Her iki yöntem ile üretilen numunelerden alınan yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçlarına göre kesme hızının artması ve ilerleme hızının azalması ile yüzey pürüzlülüğünün azaldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca alınan sertlik ölçümlerinde de kesme hızının artmasına bağlı olarak talaş kaldırılan yüzeylerde sertlik değerlerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Bordin et al (2014) CoCrMo alaşımının kesme sıvısız tornalamasında farklı kesme hızı ve besleme hızının yüzey bütünlüğüne etkisini incelemişlerdir. Talaş kaldırma işlemi sonrasında aldıkları yüzey pürüzlülük ölçümlerinde kesme hızının azalmasına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünde artış olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca kimyasal bileşimi haritalama yöntemi (EDX) ile yüzey katmanlarında tungsten parçacıklarının varlığını tespit etmişlerdir. Yüzeylerde oluşan kusurları gözlemek için talaş kaldırma işlemine başladıktan 3 dakika sonra alınan SEM görüntüleri ile de yüzeylerde yapışık talaş, yırtılmalar ve oluk oluşumu gibi durumları gözlemlemişlerdir. Karpuschewski et al (2016) CoCrMo malzemeli femur başlarının işlenmesinde takım geometrisinin takım ömrüne, yan kenar aşınmasına etkilerini incelemişlerdir. İşleme için tek bir ilerleme hızı ve kesme derinliğinde deneyler yapmışlardır. Çalışma sonucunda karbür kesici takım ile CoCrMo alaşımının sağlıklı bir şekilde işlenmesinin mümkün olabileceğini söylemişlerdir. Özellikle farklı kesici kenar geometrisine sahip kesici takımlarda kesme hızının artışı ile takım ömründe azalma meydana geldiğini söylemişlerdir. Shokrani et al (2016) kobalt krom alaşımının -197°C sıcaklığa soğutma işlemi yaparak yüksek hızlı tornalanması üzerine çalışma yapmışlardır. İşleme sonucunda elde edilen deneysel verilerde yüzey pürüzlülük değerlerinde azalma

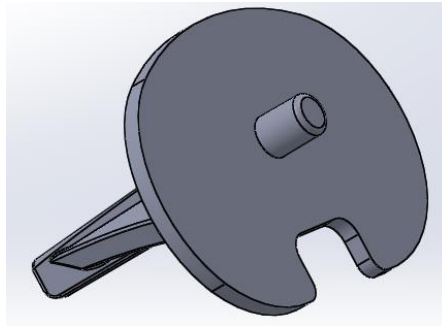
gözlemlemişlerdir. Song et al (2010) eliptik titreşim kesme yöntemini kullanarak CoCrMo alaşımını işlemişlerdir. Ulaştığı deneysel sonuçlara göre elips şeklindeki titreşim kesme işleminin, takım titreşimi olmaksızın normal elmas kesimine kıyasla üstün performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Bruschi et al (2013) CoCrMo alaşımının tornalanmasına yönelik kesme sıvısı kullanılarak farklı ilerleme ve kesme hızlarında gerçekleştirilen deneylerde yüzey pürüzlülüğü ve mikrosertlik ölçümleri almışlardır. Deneyler sonucunda kesme hızının artmasına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünde azalma, ilerleme hızının artmasına bağlı olarak ise artış gözlemlemişlerdir. Diğer yandan kesme hızının ve ilerleme hızının artışı ile sertlik değerlerinde artış meydana geldiğini söylemişlerdir. Bunun yanında literatürde en iyi işleme koşullarının belirlenebilmesi adına istatistiksel yöntemlerden yararlanarak çalışmalar da yapılmıştır. Jagtap et al (2016) kesme sıvısız ve bor yağı kullanılarak yapılan işleme ortamlarında CoCrMo bio-implant alaşımının hassas torna edilmesinde kesme kuvvetlerinin karşılaştırmalı analizini yapmışlardır. Deneysel çalışma için hazırlanan deney setinde üç farklı kesme derinliği, üç farklı ilerleme ve kesme hızı değerlerine göre deney seti hazırlanmıştır. Ayrıca seramik, karbür ve kübik bor nitrür (CBN) malzemelerinden imal edilmiş 3 farklı çakı kullanmışlardır.

CoCrMo malzemesinden yapılmış total diz protezlerinde kullanılan tibial komponentinin şekillendirilmesinde yaygın olarak tornalama işlemi yapılmaktadır ve tornalanması işleminde yüksek dayanımdan dolayı büyük kesme kuvvetleri, vuruş, titreşim, takım aşınması gibi olumsuzluklarla karşılaşmaktadır. Bu durum imalat maliyetini, imalat süresini arttırmakta ve yüzey kalitesini bozmaktadır. Meydana gelen bu problemleri en aza indirmek amacıyla bu çalışmada işleme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne, yüzey kusurlarına, takım aşınmasına ve mikrosertliğe etkileri araştırılmıştır.

2. Deneysel Çalışma

2.1. Malzeme

Bu çalışmada materyal olarak, diz protezi bileşenlerinden tibial bileşeninde yoğun olarak kullanılan CoCrMo alaşımı seçilmiştir (Şekil 1). Değişik büyüklüklerde üretilen tibial bileşenin nihai şekle getirilmesinde, önce döküm daha sonra ise talaşlı imalat adımları uygulanmaktadır. Bu alaşıma ait kimyasal ve mekanik özellikleri sırasıyla Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir.



Şekil 1. Tibial Bileşenin CAD Modeli

Figure.1. Tibial Component With CAD Model

Çizelge 1. CoCrMo Malzemesinin Kimyasal Kompozisyonu (% ağırlık)*Table 1. Chemical Composition of CoCrMo Material (% weight)*

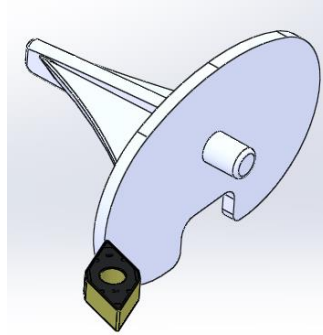
	Cr	Mo	C	Fe	Mn	Si	Ni	Co
% Bileşen	27,30	5,96	0,057	0,37	0,62	0,67	0,22	Kalan

Çizelge 2. CoCrMo Alaşımının Mekanik Özellikleri*Table 2. Mechanical Properties of CoCrMo Alloy*

Elastik Modülü	220 GPa
Poisson's Oranı	0.29
Sertlik	35 HRc
Uzama (%)	14
Kopma Gerilmesi	1020 MPa
Akma Gerilmesi	600 MPa

2.2. Talaş Kaldırma Parametreleri

Döküm yoluyla CoCrMo alaşımından yapılan tibial komponentinde istenilen geometrik tolerans ve yüzey hassasiyetini sağlamak için talaş kaldırma işleminde CNC tornalama işlemi uygulandı. Tornalama işlemi kaba ve finish işleme olarak iki aşamada Şekil 2'de görüldüğü gibi alın tornalama ile yapıldı ve bu işleme ait kontrol edilen parametrelerden ilerleme ve devir sayısı değerleri Çizelge 3'de verildi. Tornalama işleminde kullanılan kesici takım literatür ve yapılan imalat yöntemleri dikkate alınarak Çizelge 4'deki gibi belirlendi. Tornalama işleminde kesme sıvısı olarak bor yağı kullanıldı.

**Şekil.2. Tibial bileşenin tornalanma şekli***Fig.2. Turning of The Tibial Component***Çizelge.3. CoCrMo Alaşımını İşleme parametreleri***Table 3. CoCrMo Alloy Processing Parameters*

İşleme Türü	İlerleme (f)	Devir (n)
Kaba İşleme	0.2	150
	0.08	150
Finish İşleme	0.09	150
	0.1	100-125-175

Çizelge 4. Kesici Takım Özellikleri
Table 4. Cutting Tool Specifications

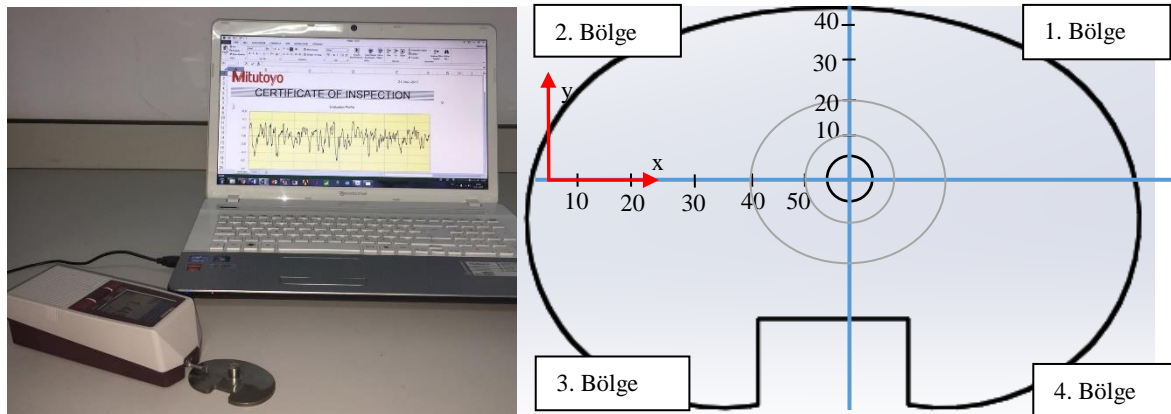
	Kaba paso	Finish paso
Uç Açısı	55°	55°
Uç Radyusu	0.8	0.4
Malzeme	Karbür	Karbür

2.2. Metot

Deneysel çalışmaların sonucunda yüzey pürüzlülüğü, yüzey defektleri, takım aşınması ve mikro sertlik olmak üzere dört çeşit yüzey durumu incelendi. Pürüzlülük ölçümü Şekil 3-a'da görülen MITUTOYO SJ-210 marka ve ölçüm hassasiyeti 0.001 μm cihaz kullanılarak gerçekleştirildi. Pürüzlülük ölçümü yapılırken, değerlendirme boyu (kesme mesafesi) 0.8 mm, prob ilerleme hızı 0.5 mm/sn alınarak Ra cinsinden belirlendi. Pürüzlülük ölçümü için tibial komponent Şekil 3-b'de görüldüğü gibi 4 farklı bölgeye ayrıldı ve işleme merkezine doğru oluşan dairesel halkaların çevresinde ortalama pürüzlülük değerlerinin ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçümün kararlılığını artırmak için her bir bölgedeki halkalardan beşer adet ölçümün ortalaması alınarak pürüzlülük değerleri belirlendi.

Talaş kaldırma esnasında malzemenin sert olmasından dolayı işleme yüzeylerinde plastik deformasyonlar meydana geldiği bilinmektedir (Thakur et al 2010). Bunun işlenmiş yüzeydeki mikro sertlik değişimlerine etkilerinin incelenmesi önemlidir. Bu çalışmada mikro sertlik ölçümleri yüzeyinin merkezinden dışarıya doğru, Şekil 4-a'da görülen SHIMADZU HVM-G marka cihaz ile Şekil 4-b'de gösterildiği gibi 4 farklı yönde (0°, 45°, 135° ve 180°) yapıldı.

Yüzeyde oluşan hasarların tespiti amacıyla Şekil 5'de görülen LEVO-EVO40 marka SEM cihazından alınan görüntüler de incelendi.



a) Pürüzlülük Ölçüm Düzeneği

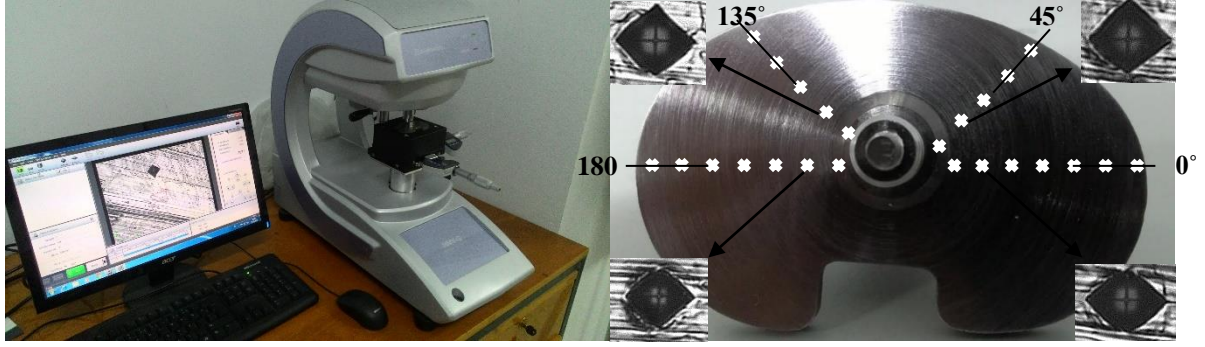
b) Ölçüm Alınan Bölgeler

Şekil.3. Pürüzlülük Ölçüm Yöntemi

a) Roughness Measurement System

b) Measured Regions

Fig.3. Roughness Measurement Method



a) Sertlik Ölçüm Düzenegi

b) Sertlik Ölçümü Alınan Bölgeler ve Doğrultuları

Şekil 4. Sertlik ölçüm yöntemi

a) Hardness Measurement Method

b) Hardness Measurement Areas and Directions

Figure 4. Hardness Measurement Method



Şekil 5. LEVO-EVO40 marka SEM cihazı

Figure 5. LEVO-EVO40 Brand SEM Device

3. Deney Sonuçları ve Tartışma

Yapılan deney sonuçlarına göre CoCrMo'nin tormalanmasında işleme parametrelerinin talaş kaldırma kabiliyetine ve yüzey özelliklerine önemli etkileri olduğu tespit edilmiştir. Bu etkiler aşağıda ayrı başlıklar halinde incelenmiştir.

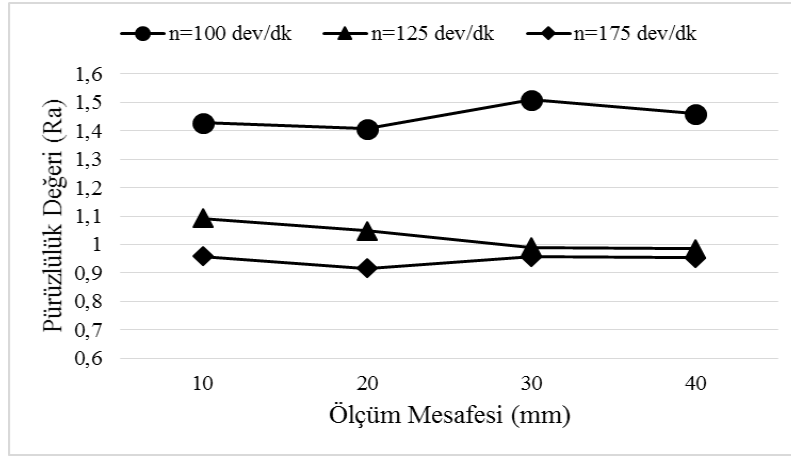
3.1 Yüzey Pürüzlülüğü

Tornalama sonrası, CoCrMo tibia yüzeylerinde yapılan ölçümlerde elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin (Ra) işleme parametrelerine bağlı olarak değişimleri Şekil 6-a ve Şekil 6-b'deki grafiklerde verilmiştir.

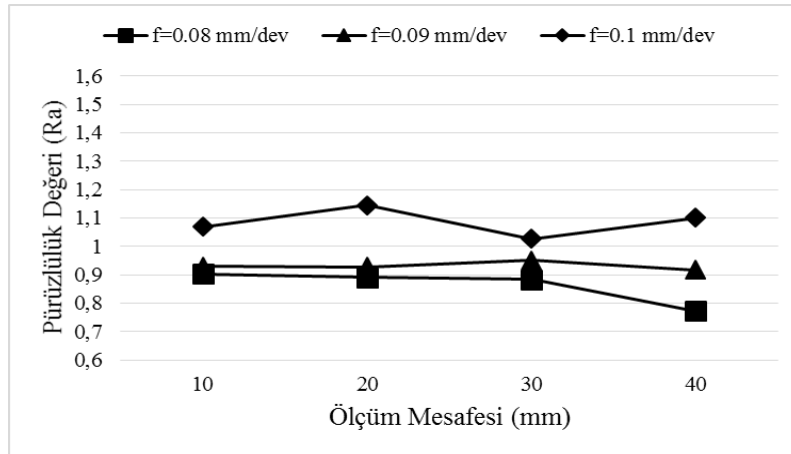
Yapılan ölçüm sonuçlarına göre en yüksek pürüzlülük değeri 1.509 μm olarak 100 dev/dak -0.1 mm/dev'de, en düşük pürüzlülük değeri ise 0,772 μm olarak 150 dev/dak - 0.08 mm/dev de ölçülmüştür. Şekil 6-a ve Şekil 6-b'deki grafikler incelendiğinde elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin artan kesme hızı ile azaldığı, artan ilerleme değerlerine bağlı olarak ise arttığı görülmektedir. Bu durum, geleneksel talaş kaldırma işlemlerinde beklenen tarzda gelişmiştir. Nitekim literatürde de, artan kesme hızı ile artan enerji tüketiminin kesme esnasında ısı enerjisine dönüşmesi sonucu artan sıcaklık plastik

deformasyonu ve talaş akışını kolaylaştırmakta, buna bağlı olarak da yüzey kalitesinde bir iyileşmenin olduğu belirtilmiştir (Ulutan et al 2011).

Artan ilerleme değerlerinde ise birim zamanda kaldırılan talaş hacminin artmasına ve literatürde belirtildiği gibi buna bağlı olarak da kesme kuvvetlerinin büyümesine sebep olacaktır (Akhtaret al 2016). Takım üzerinde artan bu yüklerin yüzey kalitesini olumsuz etkilemektedir. Yapılan CoCrMo'in tornalanmasında da ilerleme değerlerinin artması ortalama pürüzlülüğün artmasına neden olmuştur.



Şekil 6-a) 0.1 mm/dev ilerleme hızında işlenmiş numunelere ait yüzey pürüzlülük değişimi
Figure 6-a) Surface Roughness in CoCrMo Turning for 0.1 mm/rev



Şekil 6-b) 150 dev/dk dönme hızında işlenmiş numunelere ait yüzey pürüzlülük değişimi
Figure 6-b) Surface Roughness in CoCrMo Turning for 150 rpm

3.2 Yüzey Kusurları

Talaş kaldırma süresince iş parçası termal, mekanik ve kimyasal enerjiye maruz kalmaktadır. Bu durum malzemenin gerilme yaşanmasına ve yeniden kristalleşmesine neden olabilmektedir (Ulutan et al 2011). Gerilme yaşanması malzemenin sertleşmesine ve sünekliğinin azalmasına, yeniden kristalleşme ise malzemenin sertliğinin düşmesine ve sünekliğinin ise artmasına neden olabilmektedir. Bu termal ve mekanik etkiler malzemenin

mikro yapısının, faz dönüşümlerinin ve plastik deformasyonlarının ana nedenleridir (Thakur et al 2010). Bu durum CoCrMo işlenmesinde de yüzey kusurlarının oluşmasına neden olmuştur.

Bu bölümde de CoCrMo alaşımının işlenmesinde bu etkilerin yüzeyde oluşan kusurlara etkileri araştırılmıştır.

Literatürde yüzey kusurlarının birçok yapısından bahsedilmiştir. Özellikle yüksek takım aşınması, yüksek kesme gücü ve yüksek sertlik işleme sıcaklığının artmasına neden olarak yüzey kusurlarının oluşmasına neden olmaktadır (Hassan et al 2014). CoCrMo malzemesinden yapılmış tibial bileşenin işlenmiş yüzeyinden alınan SEM görüntülerinde yaygın olarak işleme izleri, metal parçacık kalıntıları, yapışmış malzeme parçacıkları, yırtılmalar ve beyaz çizgilerin olduğu görülmüştür.

İşleme izleri kusurları, işlenmiş yüzey örneklerinden alınan bütün görüntülerde görülmüştür (Şekil 7). İşleme izleri, takım ilerleme hareketinin doğal sonucu olarak oluşmaktadır. İlerleme hızı işlemede etkilidir ve izlerin büyüklüğü ilerlemenin artmasına bağlı olarak artmaktadır. Şekil 7'de görülen V_c kesme hızını, V_f ilerleme hızını ifade etmektedir. İşleme hızının artması (0.1 mm/dev - 175 dev/dak) Şekil 8'de görüldüğü gibi takımın serbest yüzeyinin aşınmasını hızlandırmakta ve işlenmiş yüzeyde önemli oranda ilerleme izlerinin oluşmasına sebebiyet vermiştir.

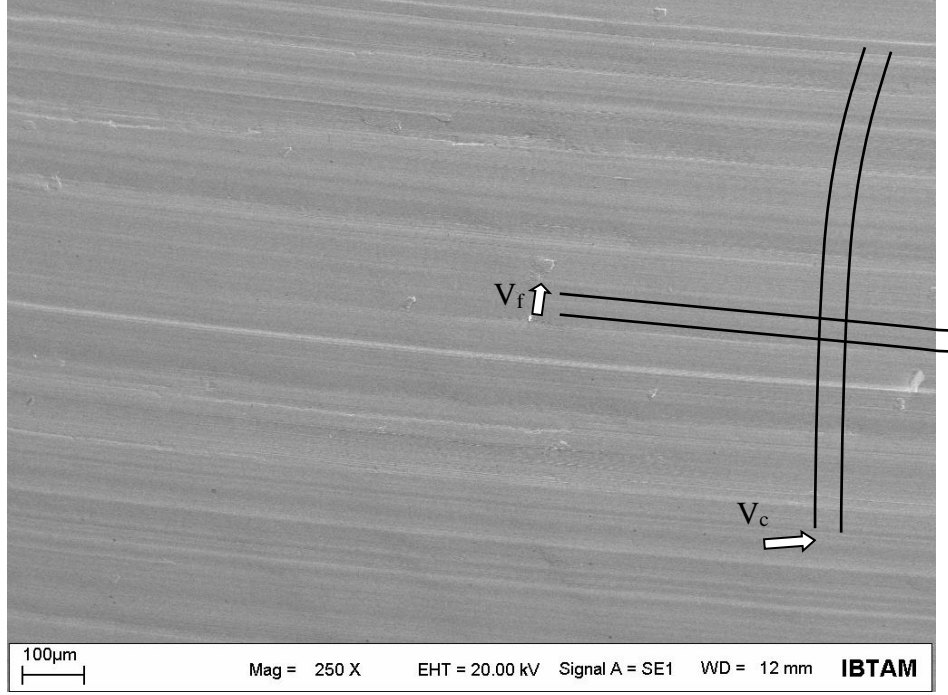
Ayrıca kesme hızı değerleri mikro boyuttaki talaş parçacıklarının boyutunu da etkilemiştir. Kesme hızının artması, yüzey üzerindeki mikro boyuttaki talaş parçacıkların artmasına neden olmuştur (Şekil 9). Kesme derinliğinin artması ise talaş sıvanmasına, yüzeyde mikro yırtıklara, kopmalara ve çentiklerin oluşmasına da neden olmuştur (Şekil 9).

İşleme sonrası, yüzeylerde rastgele mikro çatlakların olduğu da görülmüştür (Şekil 10). Yüzeydeki mikro çatlakların, BUE (Built up Edge), kesici takımdan kopan partiküller ve iş parçasındaki karbür parçacıklar ile ilişkili olduğu görüldü. Malzemedeki karbür parçacıklar, kesici takımın küçük bir bölgesi ve BUE iş parçasından daha serttir ve bu sert partiküller plastik tabakada deforme olmazlar. Bu yüzden bu parçacıklar kesme işleminin devamında oluşan gerilmeler altında işlenmiş yüzeyden uzaklaşır, böylece talaş ayrılır ve işlenmiş yüzeyde çatlaklar oluşturur (Houchuan et al 2015). Bu olayın bir sonraki talaş kaldırmada iş parçasının mekanik özelliklerini etkilemesi, yüzeyde mikro çatlaklar oluşmaması ve yapısal bütünlük için istenmemektedir.

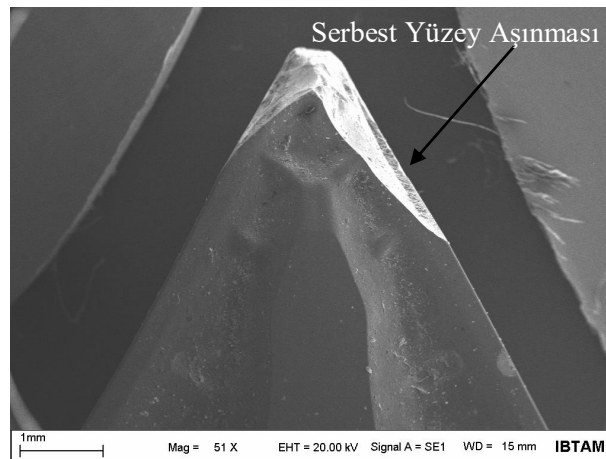
Ayrıca kesici takıma sıvanmış talaş ile uzun süreli işlemede, iş parçasında sıvanma oluşur ve ilerleme izleri Şekil 12' de gösterildiği gibi keskin ve daha belirgin hale gelir. Sıvanma, takımın ilerleme yönünde hareket ederken işlenen yüzey ile boşluk açısı arasında talaşın sıkışması sonucu talaşın akış yönünü etkileyebilmektedir.

Literatürde sert malzemelerin işlenmesi sonucunda oluşan beyaz çizginin CoCrMo tibia bileşenin tornalanması sonucunda da olduğu görülmüştür (Ulatan et al 2011; Sipos et al 2008). Bunun sebebi ise işleme esnasında yüksek sıcaklığın oluşması, plastik deformasyon ve serbest yüzey aşınması sonrası sürtünmenin artmasıdır. Nitekim bu durum Şekil 11'de görüldüğü üzere işlenmiş yüzeyden alınan SEM görüntülerinde de net şekilde görülmektedir. Sürtünme sonrası açığa çıkan ısı CoCrMo tabakasının yüzeyinde östenitleşmeye kadar yükselmektedir, ardından malzeme üzerinden ısının yayılması

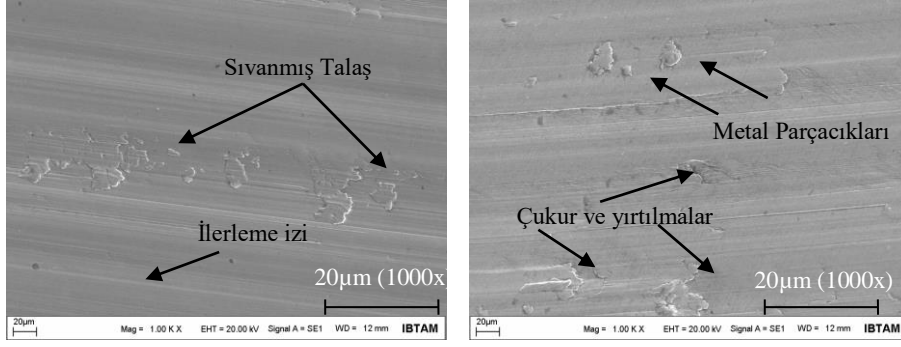
nedeniyle hızlı soğuma oluşur. Bu termal etkiler, östenitin martenzite dönüştüğü yeni mikroyapısal bir değişikliğe neden olacak kadar büyüktür. Bu yeni faz sadece çok küçük bir bölgede bulunur ve ultra ince taneli veya nanokristal yapılara sahip çok ince bir beyaz tabaka olarak optik mikroskop ile gözlemlenebilir. Literatürde de belirtildiği üzere beyaz çizgiler yorulma ömrünü, korozyon direncini, aşınma karakteristiklerini etkilediği ve farklı mekanik özelliklerin oluşması sonucu hatalara neden olabilmektedir (Sipos et al 2008).



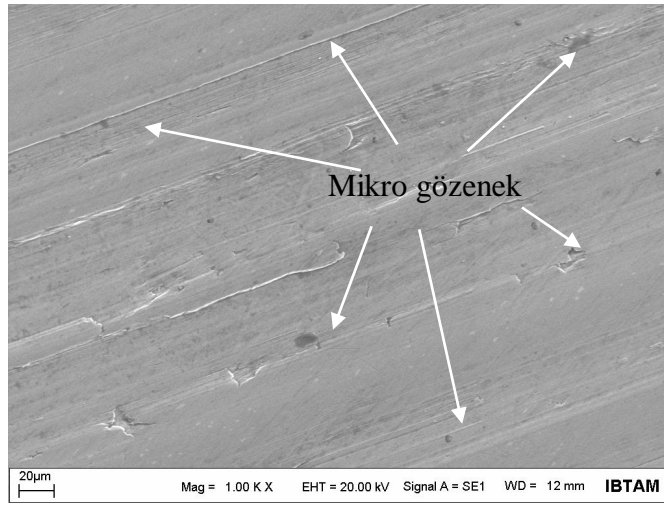
Şekil 7. CoCrMo alaşımının 0.1mm/dev - 175 dev/dak'ya göre tornalanması sonucu oluşan izler
Figure 7. Traces Of CoCrmo Alloy Turning at 0.1mm / rev - 175 rpm



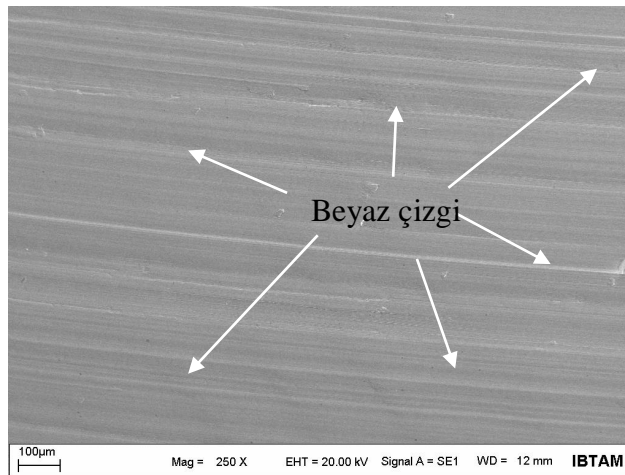
Şekil 8 Karbür takımında 0.09 mm/dev ve 150 dev/dak ile İşlenmede Oluşan Serbest Yüzey Aşınması
Fig. 8 Find Free Surface Wear Of Carbide Tool With 0.09 mm / rev and 150 rpm



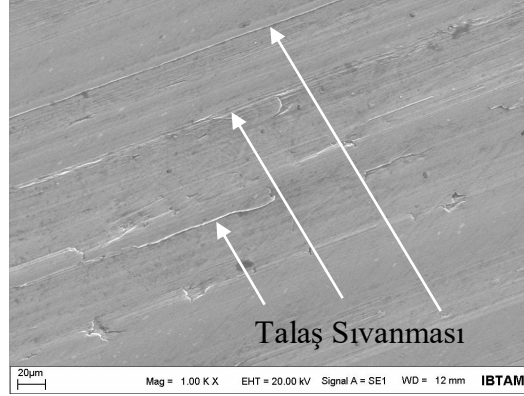
Şekil 9 CoCrMo'nin 0.1 mm/dev - 100 dev/dak'ya göre tornalanmasında oluşan yüzey defektleri
Figure 9 Surface Defects in CoCrMo Turning for 0.1 mm/rev - 100 rpm



Şekil 10. CoCrMo alaşımının tornalanması sonrası oluşan mikro çukurlar
Figure 10. Microcracks After CoCrMo Alloy Turning



Şekil 11. CoCrMo alaşımının tornalanması sonrası oluşan beyaz çizgiler
Figure 11. White Layers After CoCrMo Alloy Turning



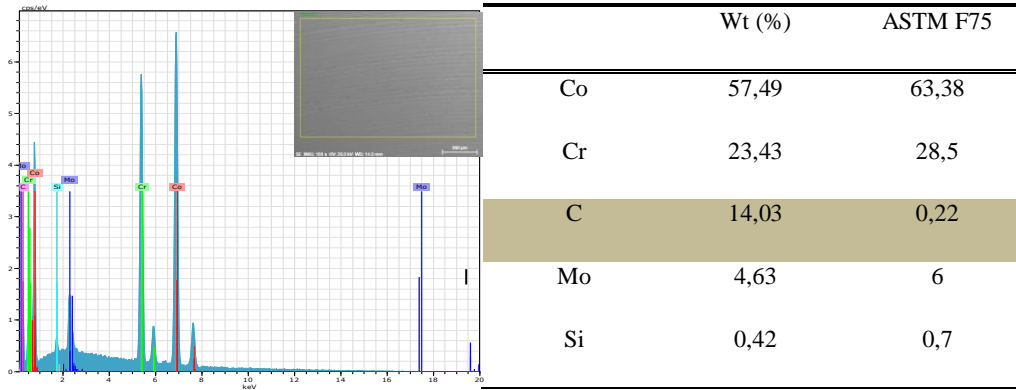
Şekil 12. CoCrMo alaşımının tornalanması sonrası oluşan talaş sıvanması

Figure 12. Adhered Chip After CoCrMo Alloy Turning

Ayrıca iş parçası işlenirken takım aşınmasına bağlı olarak karbür parçacıkları talaştan veya takımdan ayrılarak iş parçası yüzeyine yapışır. Karbür parçalanması olarak adlandırılan bu durum, kesme boyunca kayma gerilmesinin artmasına neden olur ve talaşın kopması esnasında yüzeyde çukurlar ve çatlaklar oluşturur. Buda CoCrMo malzemesinin ileriki zamanlarda kullanımında sorunlara yol açmaktadır. İşleme sonrası CoCrMo malzemenin yüzeyinden alınan EDX analizleri sonucunda takım ve iş parçası çifti yüzeyleri arasında metal iyonizasyonunun gerçekleştiği görüldü. (Çizelge 5).

Çizelge 5. CoCrMo alaşımının tornalanması sonrası EDX analizi sonuçları

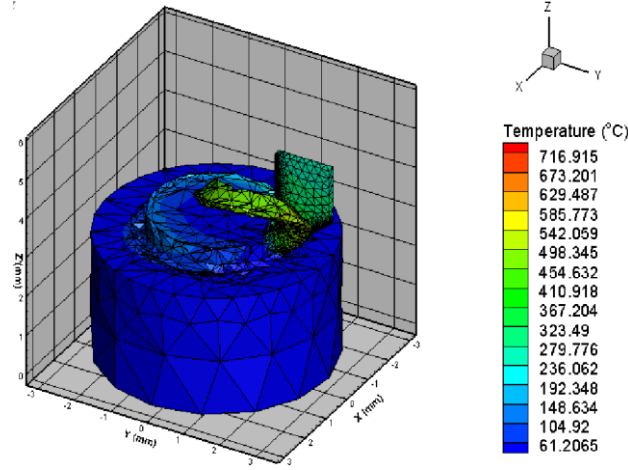
Table 5. EDX Analysis Results After Turning CoCrMo Alloy



Tibial komponentin yüzeyinden alınan bölgesel EDX analizi sonuçlarına göre Co, Cr ve Mo oranında düşük yüzdelerde bir azalma söz konusu iken, C oranında aşırı bir artış görülmüştür. Bunun sebebi ise işleme esnasında 700-900 °C arasında işleme sıcaklıklarının oluşmasıdır. Bu sıcaklıklarda metal iyonizasyonu literatürde belirtildiği üzere ileriki yıllarda ağır metal iyonlarının toksit etki göstermesine neden olacaktır.

CoCrMo malzemenin tornalanması işleminde takım talaş ara yüzeyinde oluşan sıcaklık dağılımı ise sonlu elemanlar ile analiz edilerek incelendi. Bu analiz de kesici takım 0.091 mm mesh boyutu, işlenen parça için ise 0.119 mm mesh boyutları kullanılmıştır. Sonlu elemanlar analizine göre yapılan analiz sonucunda oluşan sıcaklık dağılımı ise Şekil 13'de

verildi. Sıcaklık değişimi deneylerde kullanılan kesme hızlarına göre gerçekleştirildi. Devir sayısı ve ilerlemenin artmasına bağlı olarak kesme sıcaklığının 700 °C - 800 °C arasında olduğu ölçüldü. Ortaya çıkan bu sıcaklık değerlerinde CoCrMo malzemede faz dönüşümlerinin oluştuğu da bilinmektedir (Houchuan et al 2015).

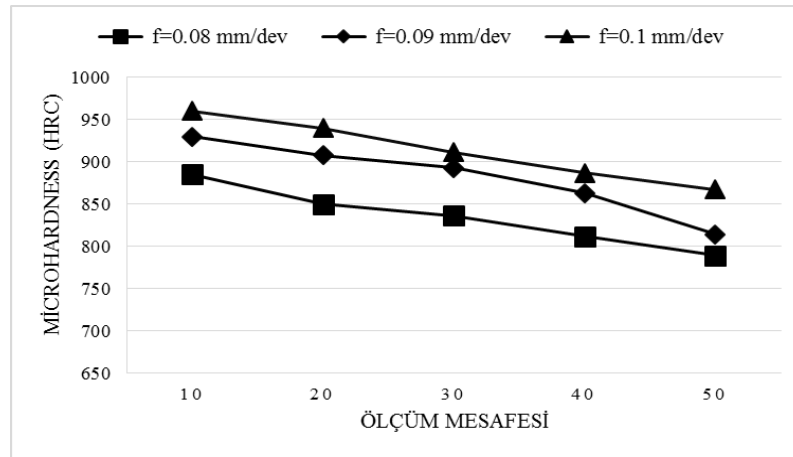


Şekil 13. CoCrMo alaşımının sonlu elemanlar ile tornalanmasının analizi ve sıcaklık dağılımı
Figure 13. Analysis of the turning of the CoCrMo alloy with the finishing elements and distribution of temperature

3.3. Mikro Sertlik

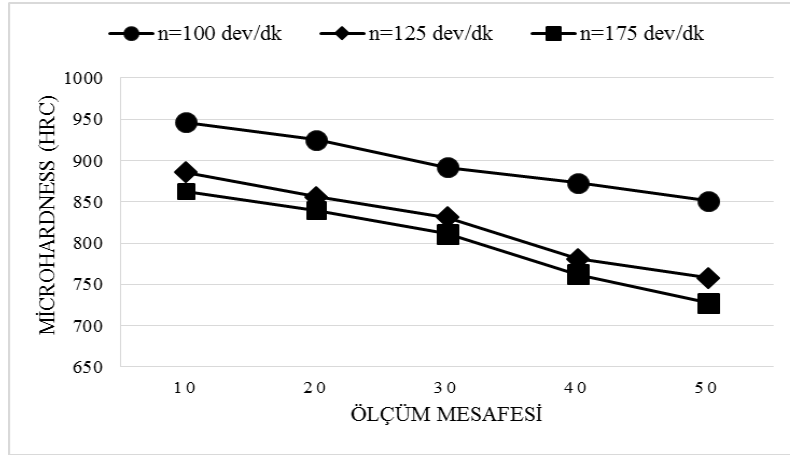
CoCrMo işlenmesi sonucunda mikrosertliğin işleme parametreleri ve işleme yöntemine göre değiştiği de görüldü. Tornalama işlemi sonrası mikro sertliğin değişimleri Şekil 14' te verilmiştir.

İşleme öncesi 350-400 HV arasında ölçülen mikrosertlik değerleri işleme sonrası yapılan ölçümlerde 825-955 HV arasındaki değerlere ulaşmıştır. Şekil 14-a'da görüldüğü üzere ilerlemenin artmasıyla mikro sertlik değerinin arttığı görüldü. Bunun sebebi düşük kesme hızı ve yüksek ilerlemede işleme basıncını artıracığından ilerlemenin artmasıyla sertlik artmıştır.



Şekil 14-a) 150 dev/dak dönme hızında işlenmiş numunelere ait yüzey pürüzlülük değişimi
Figure 14-a) Microhardness in CoCrMo Turning for 150 rpm

Şekil 14-b’de görüldüğü üzere ise devir sayısının artmasıyla ve dış çaptan merkeze doğru mikro sertliğin azaldığı ölçüldü. Devir sayısının artmasıyla kesme hızının artmasından dolayı malzemenin kesici takım ile temas süresi kısalmaktadır. Bu durum, kesme alanının plastik deformasyon büyüklüğünü azaltmaktadır. Yine tibial komponentin dışından merkeze doğru gidildikçe mikro sertlik azalmaktadır. Bunun sebebi ise kesme hızının artması sıcaklığın artışına neden olduğundan malzemenin yumuşamasına da neden olarak işlenmiş yüzeyin sertliğini azaltır.



Şekil 14-b) 0.1 mm/dev ilerleme hızında işlenmiş numunelere ait yüzey pürüzlülük değişimi
Figure 14-b) Microhardness in CoCrMo Turning for 0.1 mm/rev

4. Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışma sonucunda, diz eklem protezinde kullanılan CoCrMo alaşımından yapılmış tibial bileşenin tornalanması sonrasında işleme parametrelerinin yüzeye etkileri olduğu tespit edilmiştir. Bu etkiler maddeler halinde aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. İşleme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğünü etkilediği, ilerleme değeri ile pürüzlülüğün arttığı devir sayısının artması ile azaldığı ölçülmüştür.
2. İşleme parametrelerine bağlı olarak yüzeyde mikro çukurların ve yırtılmaların, sıvanmış metalin, ilerleme izlerinin ve beyaz çizgilerin oluştuğu görülmüştür. Bu durumun hem mekanik hem de cerrahi operasyon sonrası sorunlar oluşturacağı düşünülmektedir.
3. Yapılan sonlu elamanlar analizi ile malzeme üzerinde işlemeye bağlı oluşan sıcaklığın faz dönüşümünde etkili olduğu görülmüştür.
4. İşleme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü, yüzey kusurları, takım aşınması ve mikro sertlik üzerinde de büyük bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, CoCrMo malzemesinin tornalanmasında işleme parametrelerinin doğru seçilmemesi durumunda yüzeyde kusurlar oluşmakta ve oluşan kusurlar imalat maliyetini artmasına neden olmaktadır.

Teşekkür

Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen 'AP-1723' numaralı projeye desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde yardım ve desteğini esirgemeyen OTTOMAN Grup İmplant'a (OTİMED) teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

1. Akhtar W, Sun J & Chen W (2016). Effect of Machining Parameters on Surface Integrity in High Speed Milling of Super Alloy GH4169/Inconel 718. *Materials and Manufacturing Processes*. 620-627
2. Bordin A, Ghiotti A & Bruschi S & Facchini L & Bucciotti L (2014). Machinability Characteristics of Wrought and EBM CoCrMo Alloys. In: 6th CIRP International Conference on High Performance Cutting, HPC2014, pp. 89 – 94
3. Bordin A, Bruschi S & Ghiotti A (2014). The effect of cutting speed and feed rate on the surface integrity in dry turning of CoCrMo alloy. In: 2nd CIRP Conference on Surface Integrity (CSI), pp. 219 – 224
4. Bruschi S, Ghiotti A & Bordin A, (2013). Effect of the Process Parameters on the Machinability Characteristics of a CoCrMo Alloy. *Trans Tech Publications*. Vols 554-557. 1976-1983
5. Hassan M R, Mehrpouya M & Dawood S (2014). Review of the Machining Difficulties of Nickel-Titanium Based Shape Memory Alloys. *Mechanics and Materials*. 533-537
6. Houchuan Y, Zhitong C & ZiTong Z (2015). Influence of cutting speed and tool wear on the surface integrity of the titanium alloy Ti-1023 during milling. *International Journal Adv Manufacturing Technology*. 1113-1126
7. Karpuschewskia B & Döringa J (2016). Influence of the tool geometry on the machining of cobalt chromium femoral heads. In: *The Second CIRP Conference on Biomanufacturing*, pp. 67 – 71
8. Jagtap K & Pawade R (2016). A Comparative Analysis of Cutting Forces in Precision Turning of Co-Cr-Mo Bio-implant Alloy in Dry and Wet Machining Environments. *Advances in Intelligent Systems Research Vol. 137*: 234-241
9. Shokrani A, Dhokia V & Newman S T (2016). Cryogenic high speed machining of cobalt chromium alloy. In: 7th HPC 2016 – CIRP Conference on High Performance Cutting, pp. 404 – 407
10. Sipos K, Lopez M & Trucco M (2008). Surface Martensite E-White Layer Produced By Adhesive Sliding Wear-Friction In AISI 1065 Steel. *Revista Latinoamericano de Metalurgia Materiales*. 28(1), 46-50
11. Song Y C, Park C H & Moriwaki T (2010). Mirror finishing of Co–Cr–Mo alloy using elliptical vibration cutting. *Precision Engineering* 34: 784–789
12. Thakur D G, Ramamoorthy B & Vijayaraghavan L (2010). Effect of High Speed Cutting Parameters on the Surface Characteristics of Superalloy Inconel 718. In:

Proceedings of the World Congress on Engineering 2010 Vol III WCE, June 30 - July 2, London, U.K., pp: 978-988

- 13.** Ulutan D & Özel T (2011). Machining induced surface integrity in titanium and nickel alloys: A review International Journal of Machine Tool & Manufacture. 250-280

Electrochemical Synthesis of Prussian Blue in Conducting Poly (Vinylferrocene) Film

Nesrin ÇOŞKUN KURT¹ , Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ^{1*} 

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, University of Ordu, 52200, Ordu, Turkey

(Geliş Tarihi/Recived Date: 15.12.2017; Kabul Tarihi/Accepted Date: 15.03.2018)

Abstract

In this study, preparation of prussian blue (PB) and poly(vinylferrocene) PVF modified disposable pencil graphite electrode (PGE) by formation of PB directly inside the iron-containing PVF is described. The modified electrode has the potential to be used for biosensor studies combining the advantages of PB and PVF mediators. Formation of PB inside the polymer has been confirmed by cyclic voltammetry. Furthermore, experimental studies showed that the modified PGE had electrocatalytic activity towards hydrogen peroxide (H₂O₂) reduction and thus can be used for fabrication of an amperometric H₂O₂ biosensor.

Keywords: Mediator; Prussian blue; Poly(vinylferrocene) ; Hydrogen peroxide reduction ; Pencil graphite electrode

İletken Poli (Vinilferrosen) Filmi İçerisinde Prusya Mavisinin Elektrokimyasal Sentezi

Öz

Bu çalışmada, doğrudan doğruya demir içeren poli (vinilferrosen) (PVF) içerisinde prusya mavisini (PB) oluşturularak PB ve PVF ile modifiye edilmiş tek kullanımlık kalem grafit (KGE) elektrotun hazırlanması anlatılmıştır. Modifiye elektrotun PB ve PVF'in avantajlarını birleştirerek biyosensör çalışmalarında kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. PB'nin polimerin içerisinde olduğu dönüşümlü voltametri ile gösterilmiştir. Dahası, deneysel çalışmalar modifiye KGE'un hidrojen peroksitin (H₂O₂) indirgenmesine karşı elektrokatalitik aktivite gösterdiğini ve bundan dolayı amperometrik bir H₂O₂ sensörünün geliştirilmesi için kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Medyator; Prusya mavisini; Poli (vinilferrosen); Hidrojen peroksit indirgenmesi ; Kalem grafit elektrot

* Corresponding Author/ Sorumlu Yazar: mutlucelebi@odu.edu.tr

1. Introduction

Electrochemical biosensors are devices which are generally used for monitoring biological analytes. In most cases, the biosensor configuration is composed of an enzyme to ensure selectivity and specificity. Oxidase-type enzymes which act as an oxidizer for a specific substrate produce hydrogen peroxide (H₂O₂) as a side product during the returning of the substrate to its original state (Ricci & Palleschi 2005). Therefore, detection of low amounts of H₂O₂ is of great importance.

Although both enzymatic and non-enzymatic methods are existing in this field, enzymatic approach has the disadvantages of high cost as well as low stability and possibility of denaturation. Thus, non-enzymatic detection of H₂O₂ is gaining more and more interest in biosensor studies. Electrochemical mediators which catalyze either oxidation or reduction of H₂O₂ have been therefore preferred to enable construction of enzymeless H₂O₂ biosensors in the last decade (Zhang et al 2011, Jiang et al 2011).

Prussian Blue (PB) is one of the most well-known electrochemical mediators which efficiently catalyze reduction of H₂O₂. Electrochemical deposition of PB onto a conductive electrode surface can easily be carried out from an aqueous mixture of ferric (Fe³⁺) and ferricyanide ([Fe^{III}(CN)₆]³⁻) ions either at open circuit or by applying a suitable potential (Karyakin 2001). Electrochemical synthesis of PB using intrinsic iron contained in materials such as clay (Zen et al 2000) and graphite (Vishnu & Kumar 2017) has also been reported.

Poly(vinylferrocene) (PVF) is an iron containing redox type conducting polymer which has long been used as a mediating agent for biosensing purposes (Kuralay et al 2006, Özer et al 2007, Türkmen et al 2014). Due to its hydrophilic properties, the vinyl monomer is compatible with enzymes. Moreover, hydrophilicity of the monomer allows functional groups to relate easily on the surface of the electrode (Saleem et al 2015). A conductive and porous PVF film can simply be deposited onto the working electrode by electrooxidation of methylene chloride solution of the polymer containing tetra-n-butyl ammonium perchlorate (TBAP) as the supporting electrolyte.

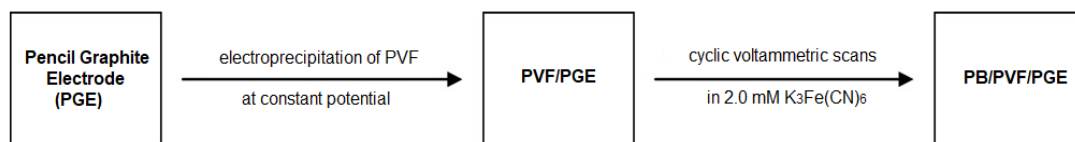
In this study, preparation of PB and PVF modified disposable pencil graphite electrode (PGE) by formation of PB directly inside the iron-containing PVF is described. The most important feature of the modified electrode is lack of an additional Fe precursor together with ease of preparation. The modified electrode has the potential to be used for biosensor studies combining the advantages of PB and PVF mediators. PVF was electrodeposited onto the electrode surface by constant potential electrolysis and PB was generated in the polymer matrix via cyclic voltammetric scans by the interaction of [Fe(CN)₆]³⁻ ions with the iron atoms in the polymer. Formation of PB inside the polymer has been confirmed by cyclic voltammetry. Catalytic activity of PB formed in the polymer matrix was tested for electrochemical reduction of H₂O₂ and the performance of the PB/PVF modified PGE electrode was evaluated by chronoamperometry.

2. Materials and Methods

Poly(vinylferrocene) was obtained from Polysciences and tetra-n-butylammonium perchlorate (TBAP) was obtained from Fluka. K₃[Fe(CN)₆], KCl, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ and methylene chloride were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Hydrogen peroxide solution was diluted from 30% aqueous H₂O₂ stock solution (Sigma-Aldrich). All solutions were deoxygenized with high purity nitrogen gas prior to the experiments.

A three-electrode electrochemical cell was used with a disposable pencil graphite electrode (PGE) (r = 0.25 mm) as the working electrode. A saturated calomel electrode (SCE) or a Ag/AgCl was used as the reference electrode and a Pt wire was used as the counter electrode. Cyclic voltammetry, and chronoamperometry studies were carried out with CH Instruments System, Model 600E.

PVF film was electrodeposited onto the working electrode by constant potential electrolysis at +0.7 V vs. Ag/AgCl. Formation of PB inside the polymer film was realized via cyclic voltammetric scans between potentials -0.2 – +1.2 V vs. SCE. Preparation route for PB/PVF modified PGE is given in Scheme 1.



Scheme 1. Preparation route for PB/PVF modified PGE.

3. Results and Discussion

Chemical structure of PVF is given in Figure 1. It is clear from the figure that the polymer film contains one Fe atom per the monomer which enables synthesis of PB within the polymer matrix.

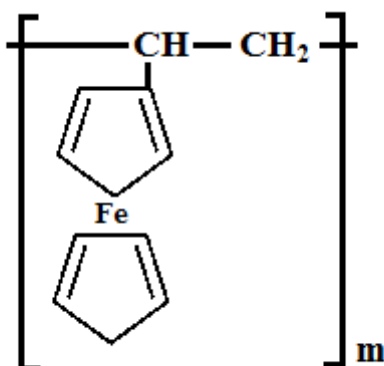


Figure 1. Chemical structure of PVF

PVF was electrodeposited onto the electrode surface by electrooxidation of 1.0 mg mL⁻¹ PVF solution in methylene chloride containing 0.1 M TBAP at +0.7 V vs. Ag/AgCl. The charge passed during the electrolysis was 50 mC in order to assure formation of a satisfactory amount of polymer on the electrode surface. Afterwards, the polymer coated electrode was placed in electrochemical cell containing 2.0 mM K₃[Fe(CN)₆] and 0.1 M KCl. PB was generated in the polymer matrix via 20 cyclic voltammetric scans by the interaction of [Fe(CN)₆]³⁻ ions with Fe atoms in the polymer matrix. The polycyclic voltammogram recorded during the formation of PB is given in Figure 2.

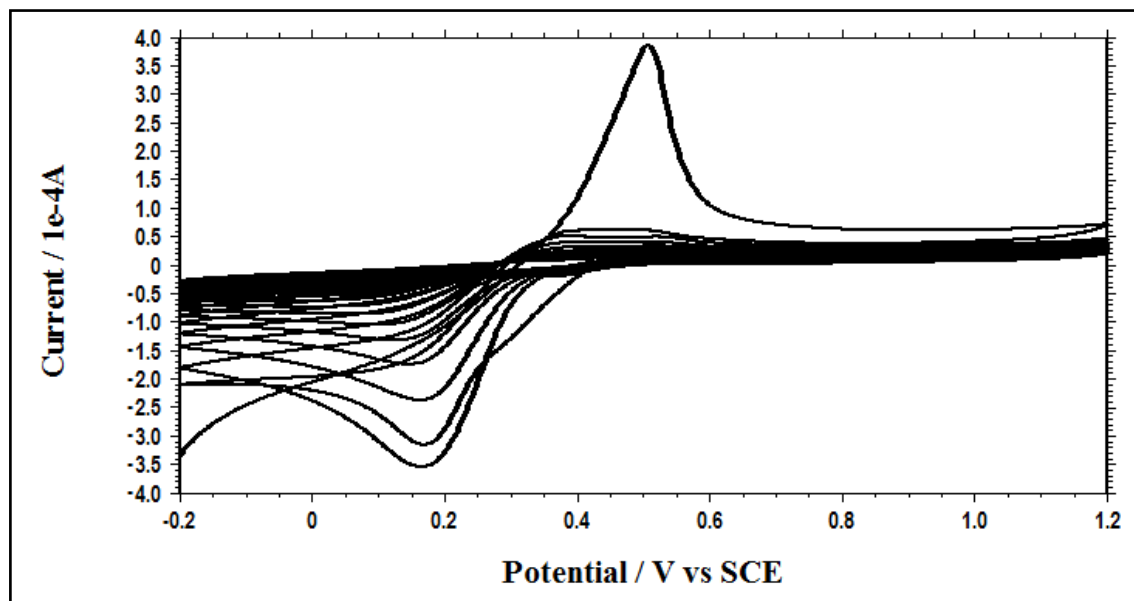
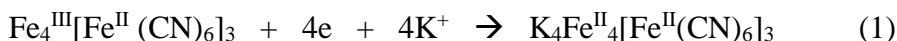


Figure 2. Polycyclic voltammogram of 2.0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0.1 M KCl recorded with PVF coated PGE. (Scan rate: 100 mV s^{-1})

The electron transfer mechanisms occurring at PB modified electrode has been previously reported in the literature (Itaya et al 1982, Abbaspour and Kamyabi 2005). Assuming $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ as the formula for PB, the proposed mechanism includes electrochemical reduction and reoxidation steps as given in Equations 1 and 2:



where A^- represents the anions of the supporting electrolyte used.

Catalytic activity of PB formed in the polymer matrix was tested for electrochemical reduction of H_2O_2 . For this purpose, CVs of H_2O_2 solutions from 1.0 mM to 4.0 mM containing 50 mM phosphate buffer solution (PBS) ($pH = 7.4$) were recorded with PGE containing PB modified PVF film (Figure 3) and compared with the CV of blank PBS solution. As clearly seen from the figure, significant increase in the currents were observed in the negative potential region and this was attributed to the catalytic activity of the formed PB in the polymer film towards reduction of H_2O_2 .

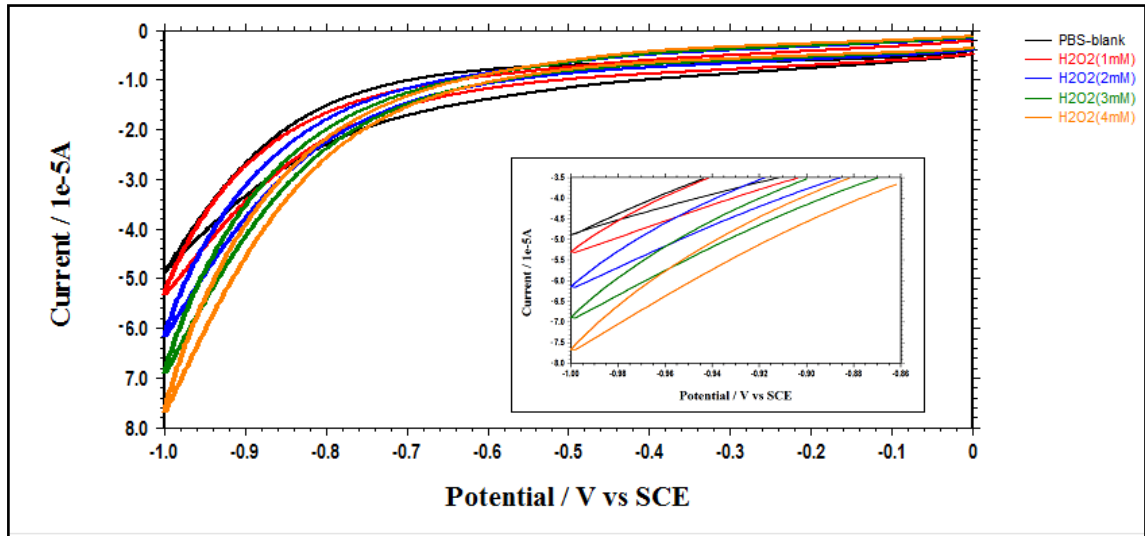


Figure 3. CVs of blank PBS solution and H₂O₂ solutions recorded with PB/PVF modified PGE. (Scan rate: 100 mV s⁻¹)

Finally, the potential of the PB/PVF modified PGE as an amperometric H₂O₂ sensor was evaluated with chronoamperometry. Figure 4 shows the typical current-time curve after successive additions of certain concentrations H₂O₂ to a continuously stirred N₂-saturated PBS solution (pH = 7.4). The chronoamperogram indicates that the modified electrode system reveals a significant response to increasing H₂O₂ concentrations.

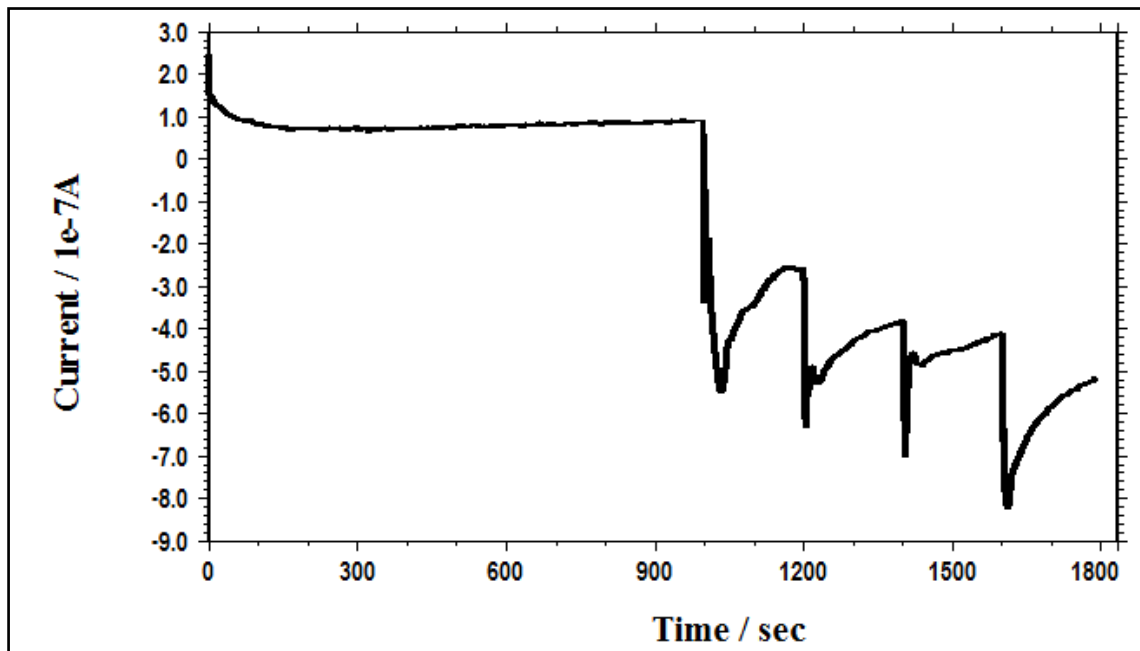


Figure 4. Current-time responses of PB/PVF modified PGE electrode to successive injections of H₂O₂ into 50 mM PBS (pH = 7.4) at 0.1 V vs. SCE

4. Conclusions

In this study, preparation of PB/PVF/PGE was described by formation of PB directly inside the iron-containing PVF. The modified electrode has synergistic effect combining the advantages of PB and PVF mediators. According to the experimental results, PGE has electrocatalytic activity towards H₂O₂ reduction and thus can be further developed as an amperometric H₂O₂ biosensor.

References

1. Abbaspour A & Kamyabi M A (2005). Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode. *J Electroanal Chem* 584: 117-123
2. Itaya K, Ataka T, Toshima S & Shlnohara T (1982). Electrochemistry of Prussian Blue. An in Situ Mössbauer Effect Measurement. *J Phys Chem* 86: 2415-2418
3. Jiang Y, Zhang X, Shan C, Hua S, Zhang Q, Bai X, Dan L & Niu L (2011). Functionalization of graphene with electrodeposited Prussian blue towards amperometric sensing application. *Talanta* 85: 76-81
4. Karyakin A A (2001). Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. *Electroanalysis* 13(10): 813-819
5. Kuralay F, Özyörük H & Yıldız A (2006). Amperometric enzyme electrode for urea determination using immobilized urease in poly (vinylferrocenium) film. *Sens Actuators B Chem* 114: 500-506.
6. Özer BC, Özyörük H, Çelebi SS & Yıldız A (2007). Amperometric enzyme electrode for free cholesterol determination prepared with cholesterol oxidase immobilized in poly (vinylferrocenium) film. *Enzyme Microb Technol* 40: 262-265.
7. Ricci F & Paleschi G (2005). Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. *Biosens Bioelectron* 21: 389-407
8. Saleem M, Yu H, Wang L, Abdin Z, Khalid H, Akram M, Abbasi N M & Huang J (2015). Review on synthesis of ferrocene-based redox polymers and derivatives and their application in glucose sensing. *Anal Chim Acta* 876: 9-25
9. Türkmen E, Baş SZ, Gülce H & Yıldız S (2014). Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized poly(o-phenylenediamine) film on platinum nanoparticles-polyvinylferrocenium modified electrode. *Electrochim Acta* 123: 93-102.
10. Vishnu N & Kumar A S (2017). Development of Prussian Blue and Fe(bpy)₃²⁺ hybrid modified pencil graphite electrodes utilizing its intrinsic iron for electroanalytical applications. *J Electroanal Chem* 786: 145-153
11. Zen J M, Kumar A S & Chen H W (2000). Electrochemical Formation of Prussian Blue in Natural Iron-Intercalated Clay and Cinder Matrixes. *Electroanalysis* 12(7): 542-545

12. Zhang Y, Sun X, Zhu L, Shen H & Jia N (2011). Electrochemical sensing based on graphene oxide/Prussian blue hybrid film modified electrode. *Electrochim Acta* 56: 1239-1245

Çim Alanlarında Mantar Kompostunun Örtü Materyali Olarak Kullanımı

Yusuf Emre DOYRAN¹, Faruk ÖZKUTLU^{2*}, Mehmet AKGÜN², Özlem ETE²

¹Antalya Büyükşehir Belediyesi Park ve Bahçeler Müdürlüğü, Muratpaşa/Antalya
²Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Ordu

(Geliş Tarihi/Recived Date: 30.06.2017; Kabul Tarihi/Accepted Date: 15.01.2018)

Öz

Bu araştırmada, atık mantar kompostunun çim tesis alanı oluşturulmasında örtü materyali olarak kullanılabilirliği saptanmıştır. Deneme tarla koşullarında saksı denemesi olarak tesadüf parselleri deneme desenine göre 5 farklı örtü materyali, 3 tekerrürlü olarak temel gübrelemesiz (-NPK) ve temel gübrelemeli (+NPK'li) şeklinde yürütülmüştür. Denemede atık mantar kompostu ve toprak kullanılarak ortamlar oluşturulmuştur. Buna göre; kontrol % 100 Toprak, % 75 Toprak + % 25 Mantar Kompostu, % 50 Toprak + % 50 Mantar Kompostu, % 75 Toprak + % 25 Mantar Kompostu ve % 100 Mantar Kompostu ekimden önce örtü materyali olarak uygulanmıştır. Araştırmada, renk oluşumu, kaplama derecesi, kıştan çıkış durumu, kuru ot verimi, bitki boyu ve mineral elementler belirlenmiştir. Sonuçlara göre, mantar kompostunun toprak ile karıştırılarak hazırlanan örtü materyallerinin çim bitkisinin renk, kaplama derecesi, kıştan çıkış durumu, kuru ot verimi ve bitki boyu üzerine % 50 Toprak + % 50 Mantar Kompostu karışımının daha etkili olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan örtü materyalleri artan dozlara bağlı olarak çim bitkisinin azot, fosfor, potasyum, bakır, mangan ve çinko kapsamının artmasına karşın kalsiyum ve demir içeriklerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Kontrole göre % 50 Toprak + % 50 Mantar Kompostu karışımında N ve K'un en yüksek değeri bulunmuştur. Atık mantar kompostunun çim alan oluşturulmasında örtü materyali olarak tek başına kullanımının yetersiz olduğu görülmüştür. Ancak, % 50T + % 50 M.K oranının karıştırılmasıyla uygun koşulları sağladığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mantar kompostu, Çim, Örtü materyali, Bitki besin elementi

Use of Mushroom Compost as Covering Material for Lawn Areas

Abstract

In this study, usability of mushroom compost as covering material for formation lawn areas was investigated. Trial was carried out plots according to randomized block experimental design and as five different covering materials, three replicates without basal fertilizer (-NPK) and with basal fertilizer (+NPK). Mushroom compost and soil were mixed in various proportions (100% soil, 75% soil + 25% mushroom, 50% soil + 50% mushroom, 75% soil + 25% mushroom ve 100% mushroom) and was applied as a cover material after seeding. In trial, some plant characteristics of lawn determined lawn color, basal covering and resistance to winter, dry grass yield, plant size and mineral nutrition. According to results, 50% mushroom compost + 50% soil from cover materials prepared by mixing compost of mushroom was found to be more effective in terms of color formation, covering degree, resistance to winter, dry grass yield and plant size and mineral nutritions and also plant nitrogen, phosphorus, potassium, copper, manganese and zinc levels were found to high and iron was determined to reduce. According to control 50% mushroom compost + 50% soil medium was found to highest N and P shoot. According to all findings, mushroom compost were found to be insufficient by itself for use as cover material in the creation of lawn. 50% mushroom compost + 50% soil provides favorable conditions and mushroom compost is believed that as the cover material should be evaluated together with the soil medium.

Keywords: Mushroom compost, Lawn, Cover materials, Mineral element

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: farukozkutlu@hotmail.com

Giriş

Ülkemizde kırsal alanlardan kentlere göç hızla artmaktadır. Kentlerde hızlı nüfus artışına bağlı olarak genellikle dikey büyümeyle çok katlı yapılar ve betonarme görünüm çoğaltmakta ve yeşil alanlar giderek azalmaktadır. Kentlerdeki çarpık ve yüksek betonarme görünümünden bıkan insanların yeşil alanlara özlemleri de hızla artmaktadır. Kent yaşamına alışan insanların sadece kısa tatiller dışında sürekli yaşamak için tersine göç etmesi neredeyse yok denecek kadar azdır. Bu nedenle tekrar kırsala olan özlemlerin giderilmesinde kentlerdeki yeşil alanların tesis edilmesi ve yeşil alanların sürdürülebilirliğin sağlanması gerekmektedir. Hızlı kentleşmenin bir sonucu olarak yerleşim birimlerinde yeşil alana olan ihtiyaç ve özlem her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle, yaşam alanlarının çevresindeki en önemli yer örtücü özelliğe sahip çim bitkilerine olan gereksinim de giderek önem kazanmaktadır (Demiroğlu & Avcıoğlu 2002). Çim bitkisi park ve dinlenme alanlarının yapısal fonksiyonları yerine getirmesinin yanı sıra kentte estetik yönden güzel bir görünüm kazandırması nedeniyle de olumlu etkiye sahiptir. Ülkemizde birçok alanda ve spor sahalarında yaygın olarak kullanılan çim türü arasında İngiliz çimi (*Lolium perenne* L.) gelmektedir. İngiliz çimi, çim alanların yapımında en çok tercih edilen türler arasında bulunmaktadır. İngiliz çiminin tercih edilmesini rasyonel yapan özellikler arasında koyu yeşil yapraklarının olması ve yapraklarının tüysüz bir şekilde parlak olması ön planda tutulmasını sağlamaktadır (Gül 1996). İngiliz çimi genel olarak kısa ömürlü çok yıllık bir bitki olarak kabul edilir. İngiliz çimi aşırı soğuk ve aşırı sıcaklık ile kuraklıktan zarar görür (Açıkgöz 1994). Son yıllarda spor tesislerinde, park ve bahçelerde çim bitkisinin yetiştirilmesi ve kalitesi üzerine farklı organik kökenli kompost uygulamaların etkileri araştırılmaktadır. Bunlardan önemli bir tanesi de atık mantar kompostudur. Ülkemizde mantar yetiştiriciliğine olan ilgi giderek artmakta ve en fazla yetiştiricilik Akdeniz Bölgesi Antalya Korkuteli ilçesinde gerçekleşmektedir. 2012 yılı verilerine göre ülkemizde kültür mantar üretiminin yoğun olduğu işletmelerde atık mantar kompostu miktarı 245.000 ton civarındadır (Eren & Pekşen 2014). Ülkemizdeki kültür mantarı üretiminin artmasına bağlı olarak atık mantar kompostunda yıldan yıla artmasına yol açmaktadır. Dünyada atık mantar kompostunun açığa çıkan miktarı 50 milyon ton olup Türkiye’de ise 170-250 bin ton olduğu ifade edilmektedir (Pekşen & Yamaç 2016). Dünyada tarımsal üretimin sürdürülebilirliğini sağlamak, toprakların organik madde düzeyini arttırmak ve çevreye olan olumsuz etkileri bertaraf etmek amacıyla son 40 yıldır organik kökenli bitkisel artıkların kompost yapımı ve kullanımını artan bir hızla devam etmektedir. Toprak organik madde içeriğini artırma amacıyla toprak iyileştirilmesi amacıyla kullanılan kompost ürünlerinin katkıları bitki besleme etkisinin yanı sıra özellikle toprak kökenli bitki patojenlerini baskılama etkisine de sahip olduğu ileri sürülmüştür (Hoitink et al 1975; Hadar 1991). Kompostların bitki besleme ve patojenleri baskılama etkilerinin ortaya çıkarılmasından sonra kompost uygulamaları günümüze kadar yaygınlaşarak gelmiştir.

Mantar üretimi sonunda elde edilen atık mantar kompostunun bileşimde organik kökenli toprak, bitkisel ve hayvansal artıklar ile mantar misel kalıntıları yer almakta olup mineral elementlerce de zengin olduğu bildirilmiştir (Guo & Chorover 2006). Jordan et al (2008) atık mantar kompostunun bileşiminin belirlenmesi amacıyla yürüttüğü araştırmada atık mantar kompostun içerdiği yüksek organik madde sayesinde toprak strüktürünü iyileştirmede ve çayır alanların oluşturulmasında kullanılmasının uygun olduğunu belirlemiştir. Mantar kompostunun ufalanmış saman atıkları, tavuk gübresi ve jips karışımından elde edildiğini ve mantar üretiminden sonra topraklara uygulanan atıkların toprağın infiltrasyonunu arttırdığını açıklamıştır (Uzun 2004). Bu tür çalışmalardan elde

edilen bilgi birikimi sonucunda kompost yönteminin kentsel ve endüstriyel organik çöplerin geri kazanım çalışmaları artan hızla devam etmektedir. Günümüzde İstanbul, Ankara, İzmir, Bursa gibi birçok büyükşehir belediyelerinde kentsel artıkların bertaraf edilmesi ve gübre olarak tekrardan kullanımı sağlamak amacıyla geri dönüşüm tesisleri kurulmuştur. Bu tesislerden üretilen kompostlar yaygın olarak park bahçe alanlarının tesisinde kullanılmaya başlanmıştır.

Bu çalışma, kültür mantarı yetiştiriciliği sonrası ortaya çıkan mantar kompostu atığının çim alanlarının oluşturulmasında örtü materyali olarak kullanım olanağının etkisini araştırmak amacıyla yapılmıştır.

Materyal ve Metot

Araştırma, Ordu Üniversitesi Araştırma ve Uygulama arazisinde tarla koşullarında baton tipi saksılarda yürütülmüştür. Denemede kullanılan atık mantar kompostu Antalya-Korkuteli Gülat mantar kompost firmasından temin edilmiştir. Denemede çim bitkisi olarak İngiliz çimi (*Lolium perenne* L) kullanılmıştır. Kullanılan atık mantar kompostunun ve toprağın bazı özelliklerine ait analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Denemede kullanılan toprağın ve atık mantar kompostunun bazı özellikleri

Deneme Kullanılan Toprak				Atık Mantar Kompostu	
	Birimi	Ort.	Değerlendirme		
Tekstür		Tınlı	Tınlı	pH	7,04
EC	dS m ⁻¹	0,11	Tuzsuz	EC (dS/m)	5,89
pH (1:2,5)		5,3	Kuvvetli Asit	Toplam N, %	2,18
CaCO ₃	%	0,96	Çok Az	C, %	35,75
Org. Mad.	%	2,07	Orta	C/N	16,4
P	mg/kg	20	Yüksek	Toplam Ca, %	5,91
K	mg/kg	86	Az	Toplam K, %	2,68
Ca	mg/kg	3740	Fazla	Toplam P, %	0,85
Mg	mg/kg	1050	Fazla	Toplam Mg, %	1,2
Fe	mg/kg	9,71	İyi	Toplam B, mg kg ⁻¹	32,8
Cu	mg/kg	0,3	Yeterli	Toplam Fe, mg kg ⁻¹	5995
Mn	mg/kg	8,68	Fazla	Toplam Cu, mg kg ⁻¹	61
Zn	mg/kg	0,13	Çok Az	Toplam Mn, mg kg ⁻¹	489
				Toplam Zn, mg kg ⁻¹	354

Araştırma, 15 Eylül 2014 Eylül sonbahar döneminde Ordu Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma Uygulama Çiftliğinde kontrollü şartlarda amaca uygun bir şekilde kurulmuştur. Denemede, plastik baton tipi 12 nolu saksılar kullanılmıştır. Her saksıya 4 mm’lik elekten elenmiş hava kurusu 6 kg toprak ilave edilmiştir. Saksılara ilave edilen mantar kompostu sonrası her saksı 8 kg olacak şekilde eşitlenmiştir. Deneme, tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü olmak üzere yürütülmüştür. Deneme 5 ortam*2 gübre dozu*3 tekerrür olmak üzere yapılmıştır.

Örtü materyali olarak kullanılacak olan organik atık mantar kompostu, hacimsel olarak değişik oranlarda ayrı ayrı karıştırılarak hazırlanmıştır. Uygulanan 5 farklı ortama –NPK ve +NPK şeklinde uygulanmıştır. Deneme planı ve hazırlanan ortamlar çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Deneme planı

	-NPK		+NPK			-NPK			+NPK		
I.Ortam	% 100 T		% 100 T			I	V	III	V	V	I
II.Ortam	% 75T+% 25M.K		% 75T+% 25M.K			V	I	III	II	III	IV
III.Ortam	% 50T+% 50M.K		% 50T+% 50M.K			V	I	IV	II	III	III
IV.Ortam	% 25T+% 75M.K		% 25T+% 75M.K			II	II	II	V	IV	I
V.Ortam	% 100 M.K		% 100 M.K			IV	IV	I	II	I	IV

T:Toprak

M.K:Mantar Kompostu

*Konular rastgele dağıtılmıştır.

Deneme kurulmadan önce toprak içerisindeki yabancı tohumlar temizlenmiştir. Tarla koşullarında saksı denemesinde –NPK ve +NPK olmak üzere deneme saksılarına ekimden önce temel gübreleme için $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formunda 200 mg N kg^{-1} , KH_2PO_4 formunda 100 mg P kg^{-1} ($=125 \text{ mg K kg}^{-1}$) dikim öncesinde çözelti şeklinde uygulanmıştır. Her saksının m^2 hesabı yapıp her bir m^2 ye 70 g çim tohumu ekilmiştir. Saksılar ve tekerrürler arasında etkileşim olmaması için 0.5 m aralık bırakılmıştır. Saksılar oluşturulduktan sonra, uygulamalar rastlantısal olarak dağıtılmıştır. Saksıda ekim yapıldıktan sonra ilk suyu verildikten sonra açık arazi koşullarında hasat’a kadar ihtiyaç duyulduğunda toprakların tarla kapasitelerindeki suyun %60-70’ine denk gelecek şekilde saksılara su verilmiştir. Çim bitkisinin yeşil aksam hasadı büyümede gerileme düzeyine bağlı olarak belirlenmiştir. Buna göre, bitkiler çiçeklenme öncesinde toprak seviyesinden 1 cm yukarıdan olacak şekilde hasat yapılmıştır. Hasat edilen bitkiler saf su ile yıkanıp, 48 saat süresince $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de kurutulmuştur. Kurutulan bitkilerin kuru ağırlıkları belirlenerek kuru madde verimleri tespit edilmiştir. Daha sonra agat değirmende öğütülmüştür.

Toprak Analizleri

Denemede kullanılan toprakta Bünye (Tekstür): Hidrometre yöntemine göre (Bouyocous 1951); Toprak pH (Toprak Reaksiyonu) toprak/su 1:2.5 oranı kullanılarak, Toprakta EC Belirlenmesi: Toplam Tuz 1:2.5 toprak/su oranı süspansiyonunda EC-metre (Richards 1954). Kireç (CaCO_3) ölçümü için 1:3 HCl/su oranında (Allison & Moodie 1965). Organik madde Walkey & Black (1934); Bitkiye yarayışlı fosfor Bray & Kurtz (1945). Bitkiye yarayışlı potasyum, kalsiyum ve magnezyum, Pratt (1965) Alınabilir demir, bakır, çinko ve mangan Lindsay & Norvell (1978) yöntemlerine göre yapılmıştır.

Çim Yaprak Örneklerinde Yapılan Analizler yöntemler

Çim yapraklarında yer alan toplam N miktarı, standart Kjeldahl yönteme Bremner (1965)’in yöntemine göre belirlenmiştir. Çim bitki örneklerinde mineral elementlerin belirlenmesi için bitki örnekleri 0.25 g tartılmış ve kül fırınında $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de yakılarak kül haline getirilmiştir. Ardından 10 N HNO_3 (2 ml) ile kaynatılmış ve saf su ile 50 ml ’ye tamamlanarak whatman

mavi bant filtre kağıdından süzölmüştür. Bu süzöklölerde P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu ve Mn ICP-OES (Perkin Elmer 2100V) cihazında okuma yapılarak belirlenmiştir.

Gözlem Sonucu Elde Edilen Ölçümler

Çim alan kalitesi (1-9 puan); çim örtüsünün kaplama, renk ve homojen görünümüne göre 2 araştıracının gözlemi sonucu elde edilmiştir (Volteranni & Magni 2004). **Kaplama derecesi (1-9 puan);** 50x50 cm alandan 3 araştıracının gözlemleri sonucunda belirlenmiştir (Avcıoğlu 1997). **Kıştan Çıkış Durumu;** Her parsel için 1: Çok kötü, 5: Çok iyi olmak üzere, 1-5 skalası kullanılarak görsel olarak değerlendirilmiştir (Yazgan et al 1992).

Hasat Sonrası Çim Bitkisinde Yapılan Ölçümler

Kuru Ot Ağırlığı; her saksıdan 20 x 25 cm'lik alandan alınan bitkilerin 48 saat 70°C'de kurutulduktan sonra tartılması ile bulunmuştur. **Bitki Boyu;** 40. günde her saksıdan alınan 10 bitkide, kök boğazı-tepe noktası arasının ölçölmesiyle elde edilmiştir.

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Çim Bitkisinin Renk, Kaplama Derecesi ve Kış'tan Çıkış Durumu

Farklı ortamlar hazırlanarak uygulanan mantar kompostunun çim bitkisinin gelişimi üzerine etkileri farklı olmuştur. Temel gübreleme uygulanan ve uygulanmayan (-NPK) koşullarında renk oluşumlarında farklılıklar olduğu bulunmuştur. Hiç kimyasal gübre uygulanmayan koşullarda %100 toprakta yetiştirilen çim bitkisi renk puanı 6 iken en yüksek renk puanı %50 T + %50 M.K uygulamasında 8 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Denemedeki ortamlara bir miktar temel gübreleme uygulanmasıyla en yüksek renk puanı %50 T + %50 M.K ortamında yetişen çimlerde elde edilmiştir (Çizelge 3).

Farklı ortamlar hazırlanarak uygulanan mantar kompostu'nun çim'in kaplama derecesi üzerine etkileri farklı olmuştur. Yapılan gözlemler sonucunda -NPK ve +NPK'li %100 mantar kompostu (M.K) uygulanmasında yetiştirilen çim bitkisinin kaplama derecesi en düşük olup sırasıyla 1 ve 1,33 puan aldığı belirlenmiştir (Çizelge 3).

Mantar kompostu'nun farklı ortamlar hazırlanarak uygulanmasıyla oluşan çim'in kış'tan çıkış durumlarında farklılıkların olduğu saptanmıştır. Yapılan gözlemler sonucunda mantar kompostu uygulamasının temel gübreleme uygulanmayan (-NPK) ve uygulanan (+NPK) koşullarında kış'tan çıkış durumlarının %50 T + %50 M.K uygulamasında en yüksek puan aldığı tespit edilmiştir. En düşük puanı ise %100 M.K uygulanmasında ise 1,33 puan aldığı belirlenmiştir (Çizelge 3). Her iki durumda % 100 M.K ortamında çıkışların yetersiz olduğu saptanmıştır.

Çizelge 3. Mantar kompostu farklı ortam uygulamalarının çim bitkisinin renk, kaplama derecesi ve kış'tan çıkış durumu üzerine etkisi (ortalama±std sapma)

	Uygulama ortamları	Renk	Kaplama Derecesi	Kıştan Çıkış Durumu
-NPK	% 100 T	6,00 ± 1,00	6,33 ± 0,58	1,00 ± 0,00
	% 75 T+% 25 M.K	7,33 ± 0,58	7,33 ± 0,58	3,00 ± 0,00
	% 50 T+% 50 M.K	8,00 ± 0,00	8,33 ± 0,58	5,00 ± 0,00
	% 25 T+% 75 M.K	6,67 ± 0,58	7,67 ± 0,58	3,67 ± 0,58
	% 100 M.K	3,67 ± 0,58	1,00 ± 0,00	1,33 ± 0,58
+NPK	% 100 T	6,33 ± 0,58	7,33 ± 0,58	2,33 ± 0,58
	% 75 T+% 25 M.K	7,67 ± 0,58	7,67 ± 0,58	3,00 ± 0,00
	% 50 T+% 50 M.K	8,00 ± 0,00	9,33 ± 0,58	5,00 ± 0,00
	% 25 T+% 75 M.K	7,33 ± 0,58	7,67 ± 0,58	4,33 ± 0,58
	% 100 M.K	4,67 ± 0,58	1,33 ± 0,58	1,33 ± 0,58

Çim Bitkisinin Kuru Ot Verimi ve Bitki Boyu

Mantar kompostunun farklı ortamları hazırlanarak uygulanmasıyla çim veriminde farklılıkların olduğu bulunmuştur. Temel gübreleme uygulanmayan (-NPK) koşullarında %100 Toprak uygulamasında yetiştirilen çim bitkisinin kuru ot verimi 165 kg/da iken %50 T + %50 M.K ortamında en yüksek 364 kg/da kuru ot verimi elde edilmiştir. Hiç kimyasal gübre uygulanmayan koşullarda %100 mantar kompostu uygulaması altında dekar başına 83 kg kuru ot verimi elde edildiği saptanmıştır. Mantar kompostuna ilaveten +NPK koşullarında %50 T + %50 M.K ortamında elde edilen kuru ot verimi dekar başına 483 kg ile en yüksek miktar olarak elde edilmiştir.

Yapılan ölçümler sonucunda mantar kompostu uygulamasının temel gübreleme uygulanmayan (-NPK) koşullarında en düşük bitki boyu %100 M.K ortamında 6,5 cm olarak ölçülmüşken en yüksek bitki boyu 15,0 cm ile %50 T + %50 M.K ortamında elde edilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Mantar kompostu farklı ortam uygulamalarının çim bitkisinin kuru ot verimi ve bitki boyu üzerine etkisi (ortalama±std sapma)

	Uygulama ortamları	Kuru Ot Verimi (kg/da)	Bitki Boyu (cm)
-NPK	% 100 T	165 ± 22	7,5 ± 0,5
	% 75 T+% 25 M.K	313 ± 74	12,0 ± 2,0
	% 50 T+% 50 M.K	364 ± 68	15,0 ± 0,5
	% 25 T+% 75 M.K	346 ± 50	11,8 ± 1,9
	% 100 M.K	83 ± 37	6,5 ± 1,3
+NPK	% 100 T	295 ± 52	10,0 ± 1,0
	% 75 T+% 25 M.K	403 ± 76	13,3 ± 1,3
	% 50 T+% 50 M.K	483 ± 89	15,0 ± 1,0
	% 25 T+% 75 M.K	328 ± 16	15,7 ± 0,6
	% 100 M.K	85 ± 34	5,7 ± 0,8

Çim Bitkisinin Mineral Element Konsantrasyonu

Mantar kompostu'nun farklı ortamlar hazırlanarak uygulanmasıyla oluşan çim bitkisinin yeşil aksam N konsantrasyonunda artış eğilimi olduğu belirlenmiştir. Temel gübre uygulanmadığı %100 toprak ortamında yetiştirilen çim bitkisinin yeşil aksam N konsantrasyonu %0,67 iken %50 T + %50 M.K ve %25 T + %75 M.K ortamından elde edilen çim'de ise yaklaşık 2,7 kat artarak sırasıyla %1,85 ve 1,86 olduğu saptanmıştır (Çizelge 5). Mantar kompostuna ilaveten temel gübre olarak +NPK'lı ve %50 T + %50 M.K ortamında en yüksek % N konsantrasyonun %1,94 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5). Jones et al (1991) tarafından çim bitkisi için belirtilen kritik konsantrasyon değerlerine göre tüm uygulamalardan elde edilen % N değerlerinin <%4 olduğu için yetersiz beslendiği de saptanmıştır. En yüksek % P konsantrasyonu %50 T + %50 M.K ortamında yetiştirilen çim bitkisinin yeşil aksamında % 0,55 olduğu ve bu miktarın Jones et al (1991) tarafından çim bitkisi için belirtilen kritik konsantrasyon değerlerine göre mantar kompostu ortamlarında yetiştirilen çim bitkisinin yeşil aksamındaki % P değerlerinin > %0,4 olduğu için yeterli sınırına yükseldiği de belirlenmiştir.

Çim bitkisinin yeşil aksam K konsantrasyonu temel gübreleme uygulanmayan (-NPK) koşullarında en düşük K konsantrasyonu %100 toprak ortamında yetiştirilen bitkinin yeşil aksamında %1,90 iken en yüksek % K konsantrasyonu %50 T + %50 M.K ortamında yetiştirilen çim yeşil aksamında %3,90 olduğu ve kontrole göre yaklaşık 2 kat arttığı tespit edilmiştir. Kontrol bitkisinin % Ca konsantrasyonu 0,65 iken artan mantar kompostu ortamlarına bağlı olarak azalma göstererek sırasıyla %0,37, 0,31 ve 0,31 düzeyine gerilediği tespit edilmiştir (Çizelge 5). Artan mantar kompostu uygulamasına bağlı olarak azalan Ca konsantrasyonu Jones et al (1991) tarafından çim bitkisi için belirtilen kritik konsantrasyon değerlerine göre çim bitkisinin yeşil aksamındaki % Ca değerlerinin < %0,20 olduğundan tüm ortamlarda Ca bakımından yeterli beslendiği saptanmıştır.

Çizelge 5. Mantar Kompostu Farklı Ortam Uygulamalarının Çim Bitkisinin Makro Element Konsantrasyonu (Ortalama±std sapma)

Uygulama ortamları	N	P	K	Ca	
-NPK	% 100 T	0,67 ± 0,08	0,15 ± 0,02	1,90 ± 0,19	0,65 ± 0,04
	% 75 T+% 25 M.K	1,54 ± 0,09	0,54 ± 0,04	3,87 ± 0,35	0,37 ± 0,05
	% 50 T+% 50 M.K	1,85 ± 0,09	0,51 ± 0,07	3,90 ± 0,30	0,31 ± 0,01
	% 25 T+% 75 M.K	1,86 ± 0,08	0,46 ± 0,06	3,46 ± 0,39	0,31 ± 0,03
	% 100 M.K	1,61 ± 0,03	0,45 ± 0,05	3,22 ± 0,24	0,41 ± 0,10
+NPK	% 100 T	1,67 ± 0,04	0,38 ± 0,04	2,93 ± 0,07	0,77 ± 0,05
	% 75 T+% 25 M.K	1,79 ± 0,03	0,53 ± 0,04	3,82 ± 0,03	0,36 ± 0,02
	% 50 T+% 50 M.K	1,94 ± 0,08	0,55 ± 0,03	3,95 ± 0,14	0,31 ± 0,01
	% 25 T+% 75 M.K	1,87 ± 0,18	0,49 ± 0,05	3,44 ± 0,37	0,33 ± 0,03
	% 100 M.K	1,65 ± 0,02	0,4 ± 0,05	3,24 ± 0,19	0,39 ± 0,10

Atık mantar kompostunun farklı ortamlarında yetiştirilen çim bitkisinin mikro element konsantrasyonu üzerine etkileri artan dozlara bağlı olarak farklılıklar göstermiştir. Buna göre;

%100 mantar kompostu ortamında yetiştirilen çim bitkisinin yeşil aksam toplam Fe konsantrasyonu hariç, artan mantar dozlarına bağlı olarak çim bitkisinin Fe içeriğinde azalma eğilimi olduğu saptanmıştır (Çizelge 6). Çim bitkisinin yeşil aksam toplam Cu konsantrasyonu en düşük 5,8 mg kg⁻¹ olarak kontrol bitkisinde iken en yüksek Cu konsantrasyonu 14,7 mg kg⁻¹ %75 T + %25 M.K ortamında yetişen bitkiden elde edilmiştir (Çizelge 6). Yeşil aksam toplam Mn konsantrasyonu en düşük 43 mg kg⁻¹ olarak kontrol bitkisinde iken en yüksek Mn konsantrasyonu 105 mg kg⁻¹ %50 T + % 50 M.K ve %25 T + %75 M.K ortamında yetişen bitkilerden elde edilmiştir (Çizelge 6). Yeşil aksam toplam Zn konsantrasyonlarında farklılıkların olduğu ve en düşük B konsantrasyonu kontrol bitkisinde 38 mg kg⁻¹ iken en yüksek toplam Zn konsantrasyonu %50 T + % 0 M.K ortamında yetişen çim bitkisinde 110 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Çizelge 6).

Çizelge 6. Mantar Kompostu Farklı Ortam Uygulamalarının Çim Bitkisinin Mikro Element Konsantrasyonu (Ortalama±std sapma)

Uygulama ortamları	Fe	Cu	Mn	Zn	
-NPK	% 100 T	411 ± 15	5,8 ± 0,4	48 ± 1	38 ± 4
	% 75 T+% 25 M.K	368 ± 16	14,7 ± 0,8	76 ± 2	55 ± 6
	% 50 T+% 50 M.K	331 ± 13	13,4 ± 1,3	94 ± 3	110 ± 14
	% 25 T+% 75 M.K	310 ± 15	12,3 ± 1,3	100 ± 8	98 ± 10
	% 100 M.K	740 ± 24	12,9 ± 1,6	70 ± 19	84 ± 13
+NPK	% 100 T	257 ± 52	12,2 ± 0,6	43 ± 3	62 ± 5
	% 75 T+% 25 M.K	219 ± 42	13,1 ± 1,0	80 ± 6	94 ± 6
	% 50 T+% 50 M.K	231 ± 36	14,4 ± 0,6	105 ± 11	105 ± 8
	% 25 T+% 75 M.K	361 ± 58	14,0 ± 1,8	105 ± 15	93 ± 18
	% 100 M.K	312 ± 20	12,1 ± 1,2	104 ± 27	78 ± 18

Tartışma ve Sonuç

Organik materyal olan çiftlik gübreleri toprakların uygun olmayan fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesinde ve içerdikleri besin maddeleri bakımından toprağı zenginleştirmek amacıyla kullanıldığı geçmiştenden günümüze kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Yanmış çiftlik gübresine ulaşmak genellikle zor ve pahalı olduğundan son yıllarda bitkisel artıkların kompostlaştırılmasıyla bitkisel üretimde kullanılabilirliği araştırılmaktadır. Özellikle bu tür kompostların tuzluluk oranları yüksek olduğundan park ve bahçelerin oluşturulmasında kullanımı çalışmaları artan bir hızla devam etmektedir. Son yıllarda çim alanlarının tesisinde önemli olan diğer bir özellikte gerekli toprak ıslah çalışmaları yapıldıktan sonra ekimin yapılması ve sonrasında 1 cm kalınlığında kapak gübresi atılması ve sıkıştırılmasının gerekliliğidir (Gül & Avcıoğlu 1997). Başarılı bir çim sahası oluşturmada ve bu sahanın sürdürülebilirliğinin devamı için özellikle tohumun üstünü örtecek olan üst kapak materyalinin doğru seçilmesidir. Bu amaçla genellikle yanmış ahır gübresinin kullanılmasının yanı sıra torf, çay atığı, fındık zuru gibi çeşitli organik kökenli materyaller de sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik kökenli materyallerin temini ve istenilen özellikte olması büyük önem taşımaktadır. Bu materyallerin temininde zorlukların olması nedeniyle bölgelerdeki bitkisel ürünlerin atıklarının o bölgede çeşitli alanlarda değerlendirmek amacıyla alternatif materyallerin araştırılmasının ve organik kökenli materyallerin çeşitliliğinin artırılması önemli bir gerekliliktir. Ülkemizde Antalya-Korkuteli

yöresinde üretilen mantar kompostu da organik materyal olarak bitkisel üretimde kullanılmaya başlanmıştır. Atık mantar kompostunun pozitif özelliklerinden dolayı bitkisel üretimde değerlendirilmesi yönünde artan bilgi birikimi bulunmaktadır. Bu pozitif özellikleri arasında bol miktarda bulunması, temin edilmesinin düşük maliyetli olması, organik madde içeriğinin yüksek olması, toprağa karıştırılmasıyla toprağın KDK'sini arttırması, rizosfer pH'sını yükseltmesi ve toprağın agregasyonu iyileştirmesi gibi özellikleri sayılabilir (Wever et al 2005). Pozitif özelliklerinin yanı sıra EC değerinin yüksek olması arzu edilmeyen özelliği arasında yer almaktadır (Guo & Chorover 2006). Atım mantar kompostunun yüksek tuz içeriği nedeniyle kullanılmadan önce yığınlar hailene getirilip parçalanmanın sağlanması ve içeriğine kireç, torf ve toprak karıştırılmak suretiyle olumsuz etkilerinin giderildiği belirlenmiştir (Kütük 2000; Polat et al 2009). Yapılan bu araştırmada %100 mantar kompostu ortamında yetiştirilen çim bitkisinin %100 toprakta yetiştirilene göre renk, kaplama derecesi, kıştan çıkış durumu, kuru ot verimi ve bitki boyunda azalmanın olduğu ve bu durumda atık mantar kompostunu yüksek EC nedeniyle bitki büyümesini olumsuz etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu görüşü destekleyen araştırmalar bulunmaktadır. Örneğin, atık mantar kompostunun yüksek tuz içeriğinden dolayı bitkisel üretimde kullanıldığında bitki gelişiminin olumsuz etkilendiği açıklanmıştır (Ciavatta et al 1993; Guo et al 2001). Topçuoğlu et al (2004) tarafından Korkuteli yöresi mantar kompostlarında mineral maddelerin bitkisel gelişimi olumsuz etkileyecek düzeyde olmadığı, yüksek tuzluluğun uygun bir işleme ile tolere edilebilecek düzeye getirilebileceğini açıklamıştır. Bu nedenle tam ayrılmış mantar kompostunun kullanılması veya düşük tuz içeriğine sahip olan kompostların kullanılmasının daha uygun olacağı yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Guo & Chorover 2006). Atık mantar kompostunun tuzluluk gibi olumsuz yönlerinin dışında bitkisel üretimde kullanılabilirliğini belirlemede birçok araştırma yapılmış ve pozitif tepkileri ortaya konulmuştur. Örneğin Polat et al (2004) tarafından tarlada açık alanda iki yıl süre ile bekletilmiş sentetik mantar kompostunun dekar başına 0, 1, 2 ve 4 ton uygulanmasıyla sonbahar ve ilkbahar döneminde yetiştirilen iki marul çeşidinde verim ve kaliteye etkisi araştırılmıştır. Dönemlerde sırasıyla Gloria (L. sativa var. capitata) ve Lital (L. sativa var. longifolia) çeşitleri kullanılmıştır. Sonbahar ve ilkbahar döneminde yapılan marul yetiştiriciliğinde farklı miktardaki mantar kompostu atıklarının kontrole göre değişen ortalama verim değerleri arasındaki farklılık önemli bulunduğunu ve atık mantar kompostunun 2-4 ton/da uygulamaları her iki dönemde de toplam ve pazarlanabilir verim açısından en iyi sonucu verdiğini açıklamıştır. Özgüven (1998) tarafından yanmış çiftlik gübresine alternatif elde etmek amacıyla mantar kompostu ortamında çilek yetiştiriciliğindeki etkisini belirlemiştir. Söz konusu araştırmada Douglas çilek çeşidiyle, yaz dikim sisteminde frigo bitkiler ile kurulmuş ve hem mantar kompostu atığı (test materyali) hem de yanmış çiftlik gübresi (kontrol) kullanılmıştır. Mantar kompost atığı ve yanmış çiftlik gübresi hektara 10, 20 ve 40 ton dozlarında kullanılmıştır. İki yıllık denemenin sonuçlarına göre çilek yetiştiriciliğinde mantar kompostu atığının yanmış çiftlik gübresine alternatif olarak kullanılabilceği saptanmıştır. Çim alanlarının oluşturulmasında çeşitli bitkisel atıklar denenmektedir. Örneğin Aşık (2001) tarafından yapılan araştırmada, çay atığı kompostu, ahır gübresi ve peat üst kapak materyali olarak uygulamıştır. Araştırmada %40 *L. perenne*, %40 *F. rubra* ve %20 *P. pratensis* kullanılmıştır. Çay atığı kompostu kuru ot verimini, fide kuru ağırlığını, desimetrekaredeki kardeş sayısını, dip kaplamayı, yenilenme kabiliyetini, toplam N ve K kapsamını, ahır gübresi ve peat'e oranla daha fazla artırdığı bildirilmiştir. Çim alanlarının oluşturulmasında sahip olduğu özelliklere dayanarak, atık mantar kompostunun %50 T + %50 M.K ortamının çim alanı tesisinde örtü materyali olarak kullanımının uygun olduğu ve oluşan çim bitkisinin renk, kaplama derecesi, kuru ot verimi ve bitki boyu üzerine pozitif etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Tarımsal atık

potansiyeli günden güne artarak devam eden mantar kompostu hem kendi bulunduğu bölgelerde hem de diğer bölgelerde çim alanlarının oluşturulmasında kullanılmasının mümkün olduğu belirlenmiştir.

Sonuç

Mantar kompostunun yüksek organik madde kapsamı ve zengin mineral bileşimi nedeniyle toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine olumlu yönde katkısının olacağı ve bitki beslenmesine önemli katkısının olduğu ortaya saptanmıştır. Sonuç olarak, yapılan çalışmada %100M.K ortamının çim alan oluşturulmasında örtü materyali olarak tek başına kullanımının yetersiz olduğu, ancak %50 T + %50 M.K örtü materyallerinin uygun koşulları sağladığı görülmüştür. Organik kökenli atık mantar kompostunun bitkisel üretimde ve çim alanlarının oluşturulmasında kullanılmasıyla atıklardan kaynaklanan çevre kirletici potansiyelini de ortadan kaldırmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje No: TF-1320).

Kaynaklar

1. Açıkgöz E (1994). Çim Alanlar Ders Kitabı. Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Bursa, s. 81-83
2. Allison L E & Moodie C D (1965). Carbonate. In: CA Black et al. (eds.) Methods of Soil Analysis, Part 2, Agronomy Series, Am. Soc. of Agron., USA, 9:1379-1400
3. Aşık B B (2001). Çay atığı kompostunun çim alanların oluşturulmasında kullanımı. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı. S.1-86
4. Avcıoğlu R (1997). Çim Tekniği, Yeşil alanların ekimi, dikimi ve bakımı. Ege Üniversitesi Matbaası, Bornova- İzmir, 271s
5. Bouyoucos G J (1951). A. Recalibration of the Hidrometer Metot for Making Mechanical Analysis of Soil. Agronomy Jour. 43: 434-438
6. Bray H R & Kurtz L T (1945). Determination of total organic and available forms of phosphorus in soil. Soil Science 59:39-46
7. Bremner J M (1965). Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties. In Ed. Black American Society of Agronomy, Inc.Pub. Argon Series, No.9 Madison. Wisconsin, U.S.A.
8. Ciavatta C, Govi M & Ssqui P (1993). Characterization of organic matter in compost produced with municipal solid wates: An Itailan approach. Compost Sci. Util. 1: 75-81
9. Demiroğlu G & Avcıoğlu R (2002). Ege Üniversitesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi, Çiftçi broşürü 23
10. Eren E & Pekşen A (2014). Türkiye'de kültür mantarı üretimi, sorunları ve çözüm yolları, 1. Ulusal Mikoloji Günleri (1-4 Eylül 2014) Özet Kitabı, s. 29, Erzurum

11. Guo M & Chorover J (2006). Leachate migration from spent mushroom substrate through intact and repacked subsurface soil columns. *Waste Management* 26; 133–140
12. Guo M, Chorover J, Rosario R & Fox R H (2001). Leachate chemistry of field-weathered spent mushroom substrate. *Jour. of Env. Qual.*, 30; 1699-1709
13. Gül A (1996). Çim alan oluşturma toprak ve katı materyallerin önemi. Ege Üni. F.B.E. Tarla Bitkileri Anabilim dalı Doktora Semineri, İzmir
14. Gül A & Avcıoğlu R (1997). Bazı yeşil alan buğdaygillerinin ege bölgesi sahil kuşağında kullanma uygunluğu ve değişik çim yatağı üzerindeki performansının araştırılması. Doktora tezi, Ege Üni. FBE Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, İzmir
15. Hadar Y (1991). Control of soil-borne diseases using suppressive compost in container media. *Phytoparasitica*, 19 (2), 167
16. Hoitink H A J, Schmitthenner A F & Herr L J (1975). Composted bark for control of root rot in ornamentals. *Ohio Reporter*, 60: 25-26
17. Jones J B, Wolf B & Mills H A (1991). *Plant analysis handbook*. Micro-Macro Publishing Inc., 213p., USA
18. Jordan S N, Mullen G J & Murph, M C (2008). Composition variability of spent mushroom compost in Ireland. *Bioresource Technology* 99; 411–418
19. Kütük C (2000). Çay atığı kompostu ve atık mantar kompostunun yetiştirme ortamı bileşeni olarak süs bitkisi yetiştiriciliğinde kullanılması. Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 5(1-2); 75-86
20. Lindsay W L & Norvell W A (1978). Development of DTPA Soil Test for Zinc. Iron. Manganese and Copper. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.* 43: 421-428
21. Özgüven A I (1998). The opportunities of using mushroom compost waste in strawberry growing. *Turkish Jour. of Agric. and Forestry*, 22: 601-607
22. Pekşen A, Yamaç M (2016). Atık mantar kompostu/substratının kullanım alanları - 1: Özellikleri ve Önemi. *The Journal of Fungus*, 7(1):49-60
23. Polat E, Onus A N & Demir H (2004). Atık mantar kompostunun marul yetiştiriciliğinde verim ve kaliteye etkisi. *Akdeniz Univ. Zir. Fak. Derg.* 17 (2). 149–154
24. Polat E, Uzun H İ, Topçuoğlu B, Önal K, Onus A N & Karaca M (2009). Effects of spent mushroom compost on quality and productivity of cucumber (*Cucumis sativus* L.) grown in greenhouses, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 8(2): 176-180
25. Pratt P F (1965). *Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and microbiological properties*. Ed. C.A. Black. Amer. Soc. Agr. Inc. Publisher Agronomy Series, 9: 999-1034
26. Richards L A (1954). Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Soil Science*, 78(2): 154
27. Topçuoğlu B, Arı N & Önal K (2004). Korkuteli Yöresinde Mantar Kompost Atığının Bazı Kimyasal Özellikleri ve Bitki Besin İçerikleri. III. Ulusal Gübre Kongresi. S:787-793. Tokat

- 28.** Wever G, Van Der Burg A M M & Surtsma G (2005). Potential of adapted mushroom compost as a growing medium in horticulture, *Acta Horticulturae*, 697, 171-177
- 29.** Uzun İ (2004). Use Of Spent Mushroom Compost In Sustainable Fruit Production Orchard Management In Sustainable Fruit Production. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research* Vol. 12
- 30.** Volterrani M & Magni S (2004). Species and Growing Media for Sports Turfs in Mediterranean Area, I. International Conference on Turfgrass Management and Science for Sports Fields, ISHS *Acta Horticulturae* 661
- 31.** Yazgan M E, Ekiz H, Karadeniz N & Kendir H (1992). Ankara koşullarında yeşil saha tesisinde kullanılacak önemli çim türlerinin belirlenmesinde bazı morfolojik ve fenolojik karakterler üzerinde bir araştırma. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 1277

Yenilebilir Çiçeklerden Latin Çiçeği (*Tropaeolum majus* L.) Bitkisi ve Biyokimyasal İçeriği Üzerine Bir İnceleme

Funda ERYILMAZ AÇIKGÖZ¹ 

¹Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Tekirdağ

(Geliş Tarihi/Recived Date: 20.07.2017; Kabul Tarihi/Accepted Date: 15.03.2018)

Öz

Latin çiçeği (*Tropaeolum majus* L.) *Tropaeolaceae* familyasına ait süs bitkisi olarak yetiştirilen son yıllarda da yenilebilir çiçekler arasında oldukça popüler bir bitkidir. Türkiye’de birçok yerde spontane yetişmesinin yanı sıra park ve bahçelerde de görsel olarak kullanılmaktadır. Yenilebilir çiçekler dünyanın pek çok ülkesinde besin değeri, tıbbi etkisi, tadı, şekli ve estetik görüntüsü bakımından yüzyıllardır kullanılmaktadır ve Latin çiçeği bunların en popüler olanıdır. Bu derlemede Latin çiçeğinin tanımına ve yetiştiriciliğine vurgu yapılmış ve bazı biyokimyasal özellikleri üzerine yapılan araştırmalar incelenerek önemi ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Latin çiçeği (*Tropaeolum majus* L.); Yenilebilir çiçek; Fonksiyonel gıda; Egzotik bitki

A Review on the Biochemical Content of Garden Nasturtium (*Tropaeolum majus* L.) from Edible Flowers

Abstract

Garden nasturtium (*Tropaeolum majus* L.) belongs to the family *Tropaeolaceae*. It is also a very popular among edible flowers in recent years. In many places in Turkey, it is used visually in parks and gardens and spontaneous grown as well. Edible flowers have been used in many countries of the world for centuries in terms of nutritional value, medical effect, taste, shape and aesthetic appearance. Garden nasturtium is the most popular among these. In this review, the definition and, were emphasized growing with some biochemical characteristics of garden nasturtium have been examined and the importance has also been put forward.

Key Words: Garden nasturtium (*Tropaeolum majus* L.); Edible flower; Functional food; Exotic plant

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: fundaea@yahoo.com

1. Giriş

Latin çiçeği; *Tropaeolaceae* familyası, *Tropaeolum* L. cinsi ve *Tropaeolum majus* L. tür ismi ile tanınmaktadır. Dünyada yaygın olarak kullanılan isimleri; garden nasturtium, Indian cress, tall nasturtium (İngilizce), capuchina (İspanyolca), grande capucine (Fransızca), Indianerkresse, Große Kapuzinerkresse, kresse (Almanca) ve nasturzio (İtalyanca)’dır (Christenhusz, 2012; Anonim, 2017a).

Güney Amerika’nın bitkinin anavatanı olduğu konusunda araştırmacılar hemfikirdir. *T. minus* L. and *T. ferreyrae* arasında bir hibrid olduğu düşünülmektedir. Her iki türde Güney

Batı Amerika (Ekvator, Peru, Kuzey Kolombiya, Kanarya adaları, Galapagos Adaları, Juan Fernandez Adaları gibi) ve And dağlarında doğal olarak yetişmektedir. Avrupa ülkelerine gelişi ve buradan başka ülkelere yayılışı 17 yy olarak bilinmektedir. İlk kayıt altına alınması İngiltere’de 1688, Almanya’da 1690 ve Fransa’da 1700 yılındadır (Sparre ve Andersson, 1991; Christenhusz, 2012; Lim, 2014; Anonim, 2017b).

Latin çiçeği yenilebilir çiçekler arasında en popüler olanıdır (Morton, 1976; Vachirasup, 1995; Small, 1997; Boonyaprapatsara, 2000; Friedman ve ark., 2005; Friedman ve ark., 2007). Yaprakları ve çiçekleri çiğ olarak tüketilir ve su teresine benzer bir tada sahiptir (Hedrick, 1972; Tanaka, 1976; Facciola, 1990; Larkcom, 1980; Garland, 1993; Burnie ve Fenton-Smith, 1996; Lauderdale ve Evens, 1999; Roberts, 2000; Mlcek ve Rop, 2011; Rop ve Ark., 2012; Newman ve O’connor, 2009; Lim, 2014; Eryılmaz Acikgoz, 2017). Çiçekleri taze olarak tüketilebildiği gibi kurutulmuş olarak (Eryılmaz Açıkgöz ve ark., 2017), işlenmiş olarak da (sirke, likör, çay, şekerleme) kullanılabilir (Kendall ve Rausch, 2006, Anderson, 2012).

Latin çiçeği, çiçekleri ve yapraklarının tüketimi bakımından ülkemizde tanınmayan, bilinmeyen-egzotik- bir bitkidir. Yaprakları ve çiçekleri tüketilebilen bu bitki ülkemizin pek çok yöresinde bahçeleri süslemek amaçlı kullanılır ve pek çok bölgede de kendiliğinden yetiştiği görülebilir. Ülkemizde bu bitkiye farklı amaçlarla yapılan araştırmalarda rastlanmıştır. Boylu ve ark., (2012) yaptıkları çalışmada Kahramanmaraş’ın Tekir ve Başkonuş yaylarında bu bitkiye rastladıklarını belirtmişlerdir. Ve Karakuş ve Türkmen, (2011) yaptıkları çalışmada Adana’nın doğal florasında yetiştiğini vurgulamışlardır.

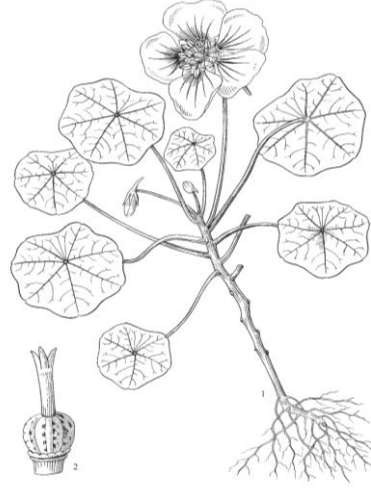
Bitkinin morfolojik yapısı incelendiğinde, kırmızımsı renge sahip uzun bir kazık kök ve bu kökün ucunda zayıf saçak kökleri vardır. Sürünücü ve yayılıcı özellik gösteren, 0,5-2 m’ye kadar uzayabilen bir gövde yapısı mevcuttur. Kalkan şeklinde yaprak formuna sahiptir ve yaprakları yaklaşık 3-10 cm çapındadır. Yaprak rengi parlak-yeşil veya alacalı sarı-yeşil olabilir. Yaprak sapı tam silindirik ve peltat formda yaprak ayasına bağlıdır. Yani yaprak sapı kenardan değil yüzeyden bir noktadan yaprak ayasına bağlanır. Çiçek sapı 6-13 cm’dir. Çiçek tablası bardak şeklindedir.

Erselik çiçek yapısına sahiptir. Çiçekleri bitki üzerinde tek bulunur. Çanak yaprakları 5 adettir, sarı renklidir ve 1,5-2x0.5-0,7 cm boyutlarında dikdörtgenimsi mızrak şeklindedir. Çanak yaprakların biri nektar taşıyıcı ve 2,5-3,5 cm bir çıkıntıya (spur) sahiptir. Sarı, turuncu, portakal rengi, mor, krem beyaz, borda gibi çok farklı renkte taç yaprakları 5 adettir ve 2,5-5x1-1,8 cm boyutlarında olabilir.

Bitki birbirine eşit uzunlukta olmayan 8 adet erkek organ ve 3 karpelli 1 adet dişi organa sahiptir. Meyve şekli basık-yuvarlak (oblate)’tir ve yaklaşık 1,5-2 cm’dir. Olgun meyve 10x7 cm boyutlarında ve 3 adet tohum bulundurur ve tohumlar 5-10 mm çapında bej renkli, oluklu-etli-buruşuk formdadır (Lanfranco, 1989; Mifsud, 2007; Christenhusz, 2012; Anonim, 2017b, c, d ve e). (Şekil 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).

Latin çiçeği tohumla üretilir ve tek yıllık bitkidir ancak bitki dondan korunabilirse bulunduğu yerde uzun yıllar yaşayabilir. Geç ilkbaharda havaların ısınmaya başlamasıyla birlikte suyu bulduğu, bol güneşli yerlerde tekrar canlanır. Yarı gölge veya gölge yerlerde de yetiştirilebilir ancak bitkinin vejetatif aksamı çok yoğun olmasına rağmen çiçeklenme az olur.

Tohum ekim tarihi nisan-mayıs-haziran; çiçeklenme haziran-temmuz-eylül ve tohumların olgunlaşması; ağustos-ekim aylarıdır.



Şekil 1. Bitkinin morfolojik yapısı ve çiçeğe ait pistil (anonim, 2017c)



Şekil 2. Bitkinin genel görünüşü, ve bitkinin gövde yapısı (fotoğraf: sheldon navie aittir, anonim, 2017b)



Şekil 3. Bitkinin kök yapısı (anonim, 2017d)



Şekil 4. Bitkinin farklı renkteki çiçekleri (Fotoğraf: sheldon navie aittir anonim, 2017b)



Şekil 5. Çiçekte spur (orijinal).



Şekil 6. Bitkiye ait meyve (fotoğraf: sheldon navie aittir anonim, 2017b) ve bitkiye ait tohum yapısı (anonim,2017e).



Şekil 7. Genç Bitkilerin görünüşü (Orijinal)

Kır bahçeleri, kaya bahçeleri, parklar, bordürler ve saksılarda süs bitkisi olarak ve yenilebilir çiçek ve yaprakları için yetiştirilen bu bitki bulunduğu yeri hızlı kapatma özelliğine sahiptir, uzun süre çiçekli kalır, yarı ve tam sarkan çeşitleri mevcuttur. Neredeyse hiç bakım istemeyen Latin çiçeği, rüzgârdan korunaklı, yarı gölge veya doğrudan güneş alan yerlerde, nemli-gevşek topraklarda başarı ile yetiştirilir. Kurağa ve sıcağa dayanıklıdır. *Tropaeolum majus* L. iyi tarım uygulamaları ve organik tarımda tuzak bitki olarak başvurulabilecek önemli bir bitkidir. Sebze bahçelerinde zararlı kontrolünde özellikle yaprak bitleri, beyazsinek, kabak böceği ve çizgili hıyar böceğine karşı kullanılır (Christenhusz, 2012).

2. *Tropaeolum majus* L. Türünün Bazı Biyokimyasal Özellikleri

Kelley ve ark., (2001a)'da, Latin çiçeğinin yenilebilir çiçekler arasında en popüler olduğunu vurgularlarken, Kelley ve ark., (2001b)'de Latin çiçeğinin estetik değerinin yanı sıra baharat ve özellikle medikal amaçlı kullanıldığını belirtmişlerdir.

Rop ve ark., (2012)'de yaptıkları çalışmada bitkinin taze çiçeklerinin fosfor içeriğini 481,31 mg/kg, potasyum içeriğini 2,453 mg/kg, kalsiyum içeriğini 337,23 mg/kg, magnezyum içeriğini 149,38 mg/kg, sodyum içeriğini 88,52 mg/kg, demir içeriğini 6,47 mg/kg, manganez içeriğini 5,85 mg/kg, bakır içeriğini 1,17 mg/kg, çinko içeriğini 9,07 mg/kg ve molibden içeriğini 0,29 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Aynı yazarlar Latin çiçeğinin kuru madde miktarını % 11,27 ve ham protein miktarını 4,74 g/kg olarak tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmanın sonucunda çiçeğin toplam fenolik madde içeriği 3,31 g GA/kg, antioksidan madde içeriği 5,12 g AA/kg ve flavonoid içeriği 1,35 g/kg olarak ortaya koymuşlardır.

Friedman ve ark., (2007) Latin çiçeğinin yüksek oranda antioksidan aktiviteye sahip olduğunu belirtirken, kırmızı renge sahip olan çiçeklerin sarı ve turuncu renge göre daha fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğuna ayrıca vurgu yapmıştır. Garzon ve Wrolstad, (2009)'da yaptıkları çalışmada bu türe ait çiçeklerde ortalamada 720 mg/kg antosiyanin içerdiğinin var olduğunu bildirmişlerdir.

Platz ve ark., (2016) Benzylisothiocyanate (BITC) maddesinin lahanagillerin içeriğinde bulunduğunu, hücre ve hayvan çalışmalarında kanser tehdidinden koruyan önemli bir glukosinolat olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada Latin çiçeği tüketen insanlarda kanda plazma ve idrarda bulunan BITC metabolitleri konsantrasyonunun artırdığı

vurgulamışlardır. Tüketiminden 1 saat sonra kan plazmasında ki değerini $0,156\pm 0,154\mu\text{gM}$ olarak tespit etmişlerdir.

Nızu ve Rodriguez, (2005)'e göre Latin çiçeği, bir bütün olarak antimikrobiyal, balgam söktürücü, idrar yolu ve solunum enfeksiyonları tedavilerinde etkili bir bitkidir. Yaptıkları araştırmada mükemmel bir lutein kaynağı olduğunu belirtmişler ve sarı renge sahip çiçeklerde koyu portakal renge sahip olanlardan daha yüksek düzeyde lutein tespit etmişlerdir. Bitkinin sarı çiçeklerinde $450\pm 60\mu\text{g/g}$, koyu portakal renkli çiçeklerde ise $350\pm 50\mu\text{g/g}$ lutein varlığı tespit edilmiştir.

Medeiros ve ark., (2000); Griffiths ve ark., (2001); Mietkiewska ve ark., (2004); Zanetti ve ark., (2004) ve Gasparotto Junior ve ark., (2011) tarafından Latin çiçeğinin yapraklarında ki glukosinolat ve flavonoid içeriğinin yüksekliği özellikle vurgulanmıştır. Yine Bazylko ve ark., (2013) yaptıkları araştırmada Latin çiçeğinin zengin antioksidan, antiinflamator ve antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu saptamışlardır.

Chevallier, (1996); Torres-Jimenez ve Quintana-Cardenes, (2004) yaptıkları çalışmalarda Latin çiçeği ile ilgili olarak terapatik -iyileştirici- özelliği olduğu, antibiyotik etkili, balgam söktürücü, yara iyileştirici, kolayca anti-skorbutik aktiviteye sahip olan dehidroaskorbik asite okside olan bir yapıya sahip olduğu özellikle vurgulanmıştır. Yine Duke ve Ayensu, (1985)'de yaptıkları araştırmalarında *Tropaeolum majus*'un antikanser etkili önemli bir gıda olduğunu vurgulamışlardır.

Medeiros ve ark., (2000) ve Santo ve ark., (2007)'de yaptıkları çalışmalarda Latin çiçeğinin yaprak ve çiçeklerinde antikoagülan -kanın pıhtılaşmasını önleyen- maddelerin bulgusu bu bitki ile ilgili önemli bir özellik olarak belirtilmiştir.

3. Sonuç

Latin çiçeği süs bitkisi olarak yetiştirilmesi ve mutfaklarda dekoratif amaçlı kullanılmasının yanı sıra medikal amaçlı kullanımı ile antioksidan, antikanserojen, antibiyotik, antiskorbutik, antikoagülan, vitamin ve kimyasal bileşim zenginliğinden dolayı insan beslenmesinde de önemli rol oynamaktadır. Bu çiçeğin yenilebilir bir çiçek olarak taze ve/veya işlenmiş kullanımına tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de ayrıca önem verilmelidir.

Kaynaklar

1. Anderson R (2012). Edible flowers. UK Cooperative Extension Serves, CCD Crop Profiles, Extension Specialist.
2. Anonim (2017a). US National plant germplasm system. <https://npgsweb.ars-grin.gov/gringlobal/taxonomydetail>. Erişim tarihi: 14.02.2017.
3. Anonim (2017b). Weeds of Australia. <https://keyserver.lucidcentral.org/weeds>. Erişim tarihi: 14.02.2017.
4. Anonim (2017c). Chinese plant names. <http://efloras.org>. Erişim tarihi: 14.02.2017.
5. Anonim (2017d). Wild edible database. <http://www.db.weedyconnection.com>. Erişim tarihi: 14.02.2017.

6. Anonim (2017e). Gaia. <http://www.nature-of-gaia.com>. Erişim tarihi: 15.02.2017.
7. Bazylko A, Granica S, Filipek A, Piwowarski J, Stefanska J, Osinska E, Kiss A K (2013). Comparison of antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial activity and chemical composition of aqueous and hydroethanolic extracts of the herb of *Tropaeolum majus* L. *Industrial Crops and Products*, 50: 88-94.
8. Boylu Ö A, Bahadroğlu C, Bozdoğan H. (2012). Başkonuş ve Tekir Yaylasında (Kahramanmaraş) *Pieridae* (*Lepidoptera*) Faunası ve Dağılımı Üzerine Araştırma. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 13(2):181-196.
9. Boonyaprapatsara N (2000). Thai traditional herbal medicine plant. Vols. 1 and 4. Bangkok, Thailand: Prachachon Publ., Bangkok, Thailand.
10. Burnie G, Fenton-Smith J (1996). A grower's guide to herbs. Murdoch Books, Sydney, pp. 96.
11. Chevallier A (1996). The encyclopedia of medicinal plants. London: Dorling Kindersley.
12. Christenhusz M J M (2012). Curtis's Botanical Magazine. 29 (4): 331-340.
13. Duke J A, Ayensu E S (1985). Medicinal plants of China. Michigan: Reference Publications Algonac.
14. Eryılmaz Acikgoz F. 2017. Edible flowers. *Journal of Experimental Agriculture International*, 17(1): 1-5.
15. Eryılmaz Açıkgöz F., Aktaş T., Deveci M., Hastürk Şahin F., Ellialtıoğlu Ş.Ş. 2017. Latin çiçeğinin (*Tropaeolum majus* L.) kurutulmasında farklı yöntemlerin karşılaştırılması: kurutma kinetiklerinin ve bazı kimyasal özelliklerinin değişimi. *Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*, NKUBAP.42.GA.16084.
16. Facciola S (1990). Cornucopia, a source book of edible plants. Kampong Publications, Vista, pp. 677.
17. Friedman H, Vinokur Y, Rot I, Rodov V, Goldman G, Resnick N, Hagiladi A, Umie N (2005). *Tropaeolum majus* L. as edible flowers: growth and postharvest handling. *Adv Horticult Sci.*, 19(1): 3-8
18. Friedman H, Rot I, Agami Y, Vinokur Y, Reznick N, Umie N, Dori I, Ganot L, Shmuel D, Matan E (2007). Edible flowers: new crops with potential health benefits. *Acta Hort.*, (ISHS) 755: 283-289.
19. Garland S (1993). The complete book of herbs & spices. Holder & Stoughton, Sydney, pp. 288.
20. Garzon G A, Wrolstad R E (2009). Major anthocyanins and antioxidant activity of Nasturtium flowers (*Tropaeolum majus*). *Food Chemistry*, 114:44-49.
21. Gasparotto Junior A, Gasparotto F M, Boffo M A, Lourenco E L, Stefanello M E, Silva-Santos J E, Marques M C, Kassuya C A (2011). Diuretic and Potassium Sparing Effect of Isoquercitrin an Active Flavonoid of *Tropaeolum majus* L. *Journal of Ethnopharmacology*, 134: 210-215.

22. Griffiths D W, Deighton N, Birch A N, Patrian B, Baur R, Stadler E (2001). Identification of glucosinolates on the leaf surface of plants from the Crucifereae and other closely related species. *Phytochemistry*, 57:693-700.
23. Hedrick U P (1972). Sturtevant's edible plants of the world. Dover Publications, New York, pp. 686.
24. Karakuş H & Türkmen N (2011). Adana Kent İçi Park ve Cadde Kenarlarında Yetişen Bitkilerin Floristik Özellikleri. *Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26:3, 57-64.
25. Kelley K M, Behe B K, Biernbaum J A, Poff K L (2001a). Consumer preference for edible-flower color, container size, and price. *Hortscience*, 36: 801-804.
26. Kelley K M, Behe B K, Biernbaum J A, Poff K L (2001b). Consumer and professional chef perceptions of three edible species. *Hortscience*, 36: 162-166.
27. Kendall P, Rausch J (2006). CSU Extension Fact Sheet 9.340, Flavored Vinegars and Oils.
28. Lanfranco E (1989). The Maltese cliff-orache-cremnophyton lanfrancoi-a new genus and species from the Maltese islands. *Potamon*, 2(17):185-188.
29. Larkcom J (1980) Salads all the year round. Littlehampton Book Services Ltd, London, pp. 192.
30. Lauderdale C, Evans E (1999) Edible flowers. NC State University Horticulture Information leaflets, 1/99 HIL-8513.
31. Lim T K (2014). Edible medical and non-medical plants. Chapter: 65 *Tropaeolum majus*. pp. 777-787.
32. Medeiros J M, Macedo M, Contancia J P, Nguyen C, Cunningham G, Miles D H (2000). Antithrombin activity of medicinal plants of the Azores. *Journal of Ethnopharmacology*, 72:157-165.
33. Mlcek J, Rop O (2011). Fresh edible flowers of ornamental plants a new source of nutraceutical foods. *Trends in Food Science & Technology*, 22: 561-569.
34. Mifsud S (2007). Updates in the flora of the islands (Central mediterranean) in the Mediterranean. *Naturalist*, 4(3): 169-177.
35. Mietkiewska E, Giblin E M, Wang S, Barton D L, Dirpaul J, Brost J M, Katavic V, Taylor D C (2004). Seed-specific heterologous expression of a nasturtium FAE gene in Arabidopsis results in a dramatic increase in the proportion of erucic acid. *Plant Physiology*, 136:2665-2675.
36. Morton J F (1976). Herbs and spices. Golden Press, New York, pp. 160.
37. Newman S E, O'Connor A S (2009). Edible flowers. Colorado State University Extension. Fact sheet no. 7.237.
38. NİZU P Y, Rodriguez-Amaya D B (2005). Flowers and leaves of *Tropaeolum majus* L. as rich sources of lutein. *Journal of Food science*, 70(9): 605-609.
39. Platz S, Kühn C, Schiess S, Schreiner M, Kemper M, Pivovarova O, Pfeiffer A F H, Rohn S (2016). Bioavailability and metabolism of benzyl glucosinolate in humans

- consuming Indian cress (*Tropaeolum majus* L.). *Molecular Nutrition & Food Research*, 60(3): 652-660.
40. Roberts M J (2000). Edible & medicinal flowers. New Africa Publishers, Claremont, pp. 160.
 41. Rop O, Mlcek J, Jurikova T, Neugebauerova J, Vabkova J (2012). Edible flowers-a new promising source of mineral elements in human nutrition. *Molecule*, 17: 6672-6683.
 42. Santo A P E, Martins I S S, Tomy S C, Ferro V O (2007). Anticoagulant in vitro effect of hidrotethanolic extract of edible leaves flowers of *Tropaeolum majus* L., (*Tropaeolaceae*) on human plasma. *Lat. Am. J. Pharm.*, 26: 732-736.
 43. Small E (1997). Culinary herbs (NRC-CNRC monograph). NRC Research Press, Ottawa, pp. 710.
 44. Sparre B, Andersson L (1991). A taxonomic revision of the *Tropaeolaceae*. *Opera Botanica*, 108: 5-139.
 45. Tanaka T (1976). Tanaka's cyclopedia of edible plants of the world. Keigaku Publishing, Tokyo, pp. 924.
 46. Torres-Jimenez I B, Quintana-Cardenes I J (2004). Comparative analysis on the use of medicinal plants in traditional medicine in Cuba and The Canary Islands. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 9:1.
 47. Vachirasup T (1995). Senna plant in Thailand. (1st ed.) Faculty of Pharmacy, Mahidol University, Bangkok, Thailand.
 48. Zanetti G D, Manfron M P, Hoelzel S C S (2004). Analise morfo-anatomica de *Tropaeolum majus* L. (*Tropaeolaceae*). *IHERINGIA Serie Botanica*, 59: 173-178.

A New Method for Analyzing the Force Constants of Tricarbonyl Complexes with C_s Symmetry

Elvan ÜSTÜN^{1*} , Cemal KAYA² 

¹Department of Chemistry, Ordu University, 52200 Ordu, Turkey

²Department of Chemistry, Cumhuriyet University, 58140 Sivas, Turkey

(Received Date/ Geliş Tarihi: 06.12.2017; Accepted Date/ Kabul Tarihi: 11.02.2018)

Abstract

Metal carbonyl complexes that generally used as catalyst in early researches have attracted much attention recently due to their potential pharmaceutical applications as CMIA and CORMs. Metal carbonyls also have used also as bioprobe, protein-labelling agent thanks to unique spectroscopic feature in mid-IR. The position and the number of carbonyl IR bands have affected by chemical environment of carbonyl unit and coordinated ligands. Therefore, the force constants of metal carbonyl complexes could give meaningful qualitative and quantitative information about the electronic influences of the coordinated ligands. Additionally the force constants could be useful criteria when the carbonyl ligands have evaluated in terms of isolobal analogy. In this study, the stretching and the interaction force constants of many metal carbonyl complexes with lots of different seconder ligands have calculated with a new suggested simple method to gain insight into the σ -donor/ π -acceptor properties of these coordinated ligands.

Keywords: Metal carbonyl complexes; CO-factored force fields, Force constants

Cs Simetrisindeki Trikarbonil Komplekslerinin Kuvvet Sabitlerinin Yeni Bir Metot ile Analizi

Öz

Erken dönem çalışmalarında genellikle katalizör olarak kullanılan metal karbonil kompleksleri, CMIA ve CORMs olarak potansiyel farmakolojik uygulamalarda kullanıldıkları için son zamanlarda daha fazla dikkat çekmektedirler. Ayrıca metal karboniller, orta-IR bölgesindeki özel spektroskopik özellikleri sayesinde biyoprob ve protein etiketleme ajanı olarak kullanılmaktadır. Karbonil komplekslerinin IR bandlarının sayısı ve yeri, karbonil ve diğer bağlı ligandların oluşturduğu kimyasal çevreden etkilenmektedir. Metal karbonil komplekslerinin kuvvet sabitleri, bağlı ligandların elektronik etkileri konusunda kalitatif ve kantitatif olarak anlamlı bilgiler verebilirler. Bununla birlikte, kuvvet sabitleri, karbonil komplekslerinin izolobal benzerliği ile ilgili kullanışlı bir kriter olarak değerlendirilebilir. Bu çalışmada önerilen yeni ve basit metot ile farklı ikincil ligandlar bulunduran pek çok metal karbonil kompleksinin kuvvet ve etkileşim sabitleri, bu ligandların σ -verici/ π -alıcı özellikleri hakkında öngörü oluşturmak için hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metal karbonil kompleksleri; CO-ayrılmış kuvvet alanları, Kuvvet sabitleri

* Corresponding Author/ Sorumlu Yazar: elvanustun@odu.edu.tr

1. Introduction

Organometallic compounds are known as unstable and toxic and it is true for most of them (Fish & Jaouen 2003). Because of the developments in bioorganometallic chemistry, these complexes are started to use in medicine and called the scientists' attention (Salmain et al. 1999). Metal carbonyl complexes that contain carbon monoxide as ligand are important milestones. Although the applications of these complexes are related to catalyst (Mula et al. 1999), probes in polymerization processes (Morisaki et al. 2004), exploitation of solar energy (Knör & Monkowius 2011), and the pharmaceutical applications as CO-releasing molecules (Motterlini et al. 2002; Üstün et al. 2017; Üstün et al. 2016; Schatzschneider 2014) have accelerated the researches.

Metal carbonyl complexes have unique spectroscopic properties in mid-IR range (Brimm et al. 1954). Metal carbonyls should be sufficiently stable towards hydrolysis, reactive under mild conditions, selective towards particular amino acid side chain and easy to detect quantify once bound of the protein (Gorfti et al. 1996). Thus, characterization of the protein conjugates can be readily performed by IR spectroscopy of the $\nu(\text{CO})$ bands of the metal carbonyl moieties. Furthermore, transition metal carbonyl complexes are established as useful bioprobes for studies involving high affinity biological recognition phenomena, such as oestrogen receptor, immunoanalysis and other ligand/protein interactions (Hillard & Jaouen 2011). Additionally, the ^{13}C isotopomers of metal carbonyls are used in labeling of biologically active molecules and clarification of the reaction pathways (Braterman et al. 1964; Bour et al. 2000). Because, the greater mass of ^{13}C (compared with natural ^{12}C) led to lower frequencies of carbonyl stretching bands.

The number and the position of $\nu(\text{CO})$ bands depends on the local symmetry and chemical/molecular environment of the metal carbonyl unit and coordinated ligand(s) (Ghaffar et al. 1998). The force constants of carbonyl ligand could be a good quantitative reporter for σ -donor and π -acceptor properties of the coordinated ligands. In recent studies, good correlations between the ^{13}C chemical shift and CO force constants have provided helpful insights into the electronic influences of the ligands. The increasing force constants have thought to be the reason of effective π -back bonding to metal center while the increment of ^{13}C shift is the indication of the π -acidity of the ligands. The interpretations are very meaningful for the ligands that cannot isolated for analyzing σ -donor/ π -acceptor properties (Kendall et al. 2016; Carpenter et al. 2015; Applegate et al. 2016). Furthermore, isolobal analogy between CO and the phosphine, phosphide and arsine type ligands could give valuable qualitative information. Cotton-Kraihanzel force field method has generally used for calculating the force constants of metal carbonyl complexes. However, the method provides relative force constants for similar complexes and generally overestimates the force constants for these type of tricarbonyl complexes (Carpenter et al. 2015). In this study, a new and basic method for solving the force constants in the secular equations of octahedral homoleptic metal carbonyl complexes with many different ligands with C_s symmetry will be suggested. The applicability and the reliability of suggested method will be confirmed by carbonyl IR bands of isotopic enrichment studies.

2. Material and Method

Increasing popularity of the metal carbonyls has made the theoretical studies more common. Nowadays, the structure analysis with quantum mechanics based calculation programs have

used commonly; but, CO-factored force fields method (CFFM) had been used since 1980s (Üstün & Kaya 2010). CFFM is an effective and simple method, which can provide useful results.

Group theory predicts that octahedral complexes with C_s symmetry have three bands as $2a' + a''$. All of these bands are IR and Raman active. The secular equations of complexes which obtained by applying CFFM have C-O stretching force constants (k_1 and k_2) and CO-CO interaction constants (k_c, k'_c and k_t) can be seen in Fig 1. Fac-isomer have k_c, k'_c , although mer-isomer have k_c and k_t . It is given only fac-isomer's secular equation in Table 1; because k'_c takes k_t 's places in the solution of the secular equations and the solution of k_t is the solution of k'_c , in fact.

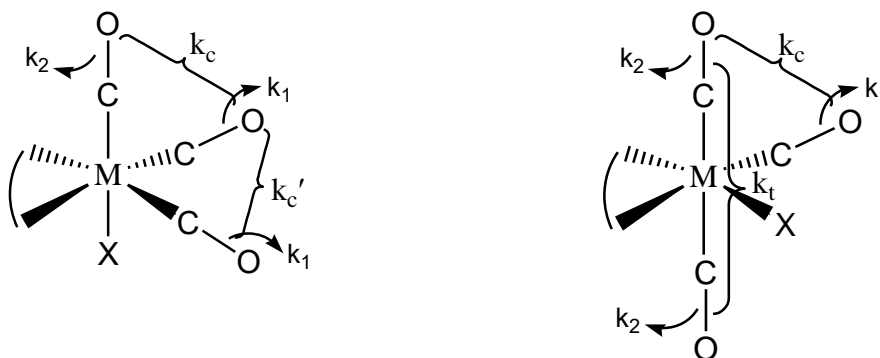


Figure 1. Two different isomers (fac- and mer-) of $M(CO)_3(L-L)X$ molecules and their force constants

In this study, the approaches which developed for metal carbonyl complexes in type $M(CO)_5$ with D_{3h} symmetry by Kaya et al. (2007) were tried for octahedral tricarbonyl complexes with C_s symmetry.

Table 1. Secular equations of the molecules

Symmetry species	Secular equations ^a
$a'^{(1)}$	$\begin{vmatrix} \mu(k_1 + k'_c) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0$
$a'^{(2)}$	
a''	$\lambda = \mu(k_1 - k'_c)$

^a μ represents the reciprocal or the reduced mass of the CO groups; $\lambda = 4\pi^2c^2\nu^2$ where ν is the frequency in cm^{-1} .

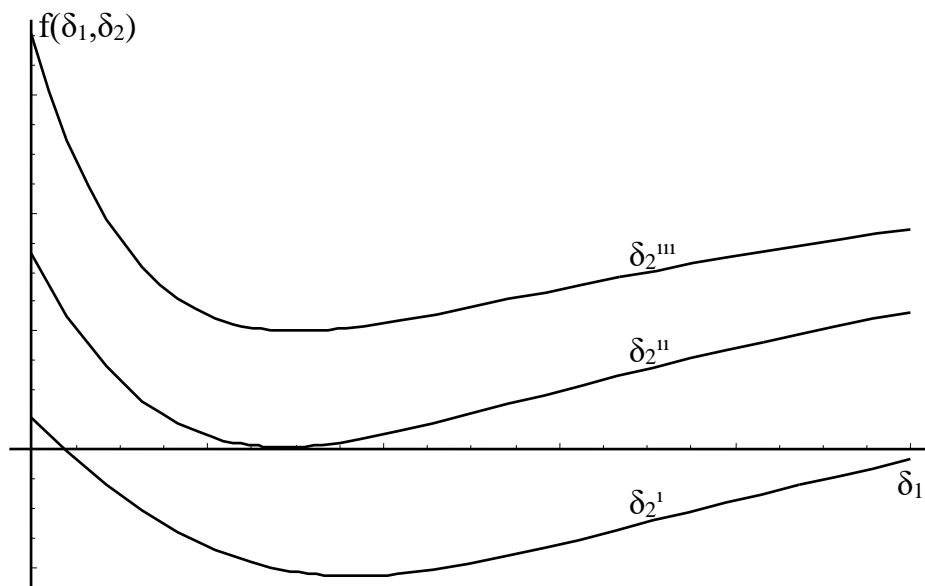


Figure 2. Graph of the function $f(\delta_1, \delta_2)$ versus different value of δ_2

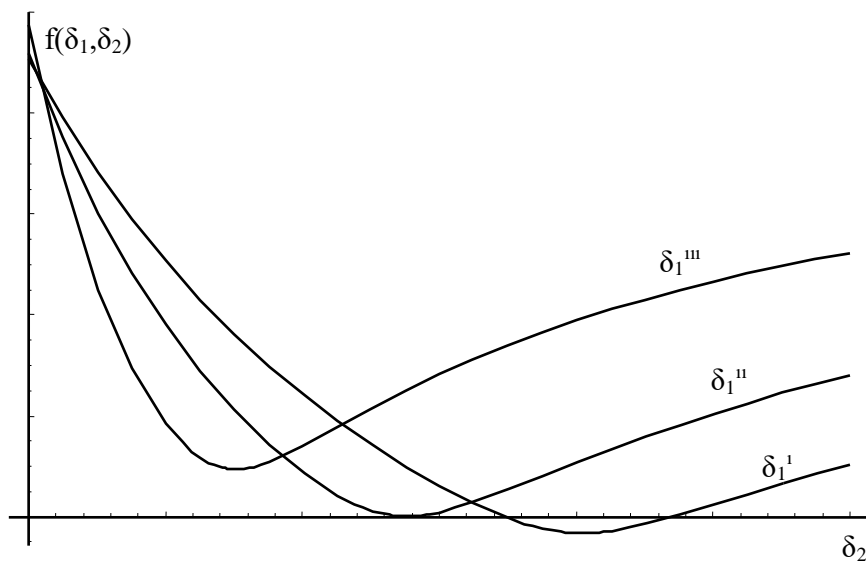


Figure 3. Graph of the function $f(\delta_1, \delta_2)$ versus different value of δ_1

$$k_1 - k_c^I = \delta_1 k_c \tag{1}$$

$$k_2 = \delta_2 k_c \tag{2}$$

If these approaches have been used in secular equations, the $f(\delta_1, \delta_2)$ function connected with δ_1 , δ_2 and observed frequencies can be gained.

$$f(\delta_1, \delta_2) = \frac{\sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + 8}}{\delta_1 + \delta_2} - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)}{(\lambda_1 + \lambda_2)} = 0 \tag{3}$$

If we plot two graph (δ_1 versus δ_2 and δ_2 versus δ_1) for different values of δ , we can see that

there are minimums in two graph and can use these minimums for solution (Figure 2 and Figure 3). When we used these minimums, Eq. (4) and (5) are gained for δ_1 and δ_2 .

$$\delta_1 = \frac{\sqrt{2}[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\lambda_1 + \lambda_2)^2]}{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}} \quad (4)$$

$$\delta_2 = \frac{\sqrt{2}\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (5)$$

It is important that the observed infrared frequencies are only needed for the solution of Eq. (3). If we substitute the Eq. (4) and (5) in secular equations, the equations of force constants were gained. While $\beta = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)}$

$$k_1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \quad (6)$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - \beta) \quad (7)$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad (8)$$

$$k_C = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu} \quad (9)$$

Secular equations of the molecules can be solved with using of these equations.

3. Result and Discussion

Tricarbonyl complexes with octahedral geometry are more popular than the others recently, especially in theoretical studies, because of the big ligands which are suitable to bind as chelate. For that reason, octahedral metal carbonyls with C_s symmetry have been chosen in this study.

The number of $\nu(\text{CO})$ bands depends on the local symmetry of the metal carbonyl unit, whereas their position relies on their chemical and molecular environment. The frequencies of carbonyl complexes can be affected the solvent evenly pH of the solvent. When the molecules are studied in the same chemical condition, IR bands of the molecules are affected only the bonded groups. Bonded group effects can be analyzed C-O stretching force constants and CO-CO interaction constants, quantitatively. The magnitude of stretching force constants show the power of the C-O bond while the magnitude of the interaction constants show the power of the CO-CO interactions. So the differences, which occur due to the ligands expect carbonyl, in a molecule can be interpreted with the force constants of the molecule.

Table 2. Comparison of the frequencies calculated with different methods

Molecules	Method	k_1	k_2	k'_c	k_c
IrI ₂ Me(CO) ₃	Lit ^a	18.10	18.40	0.355	0.246
	This study	18.093	18.426	0.346	0.244
Cr(Ph ₃ P)(dipy)(CO) ₃	Lit ^b	13.50	14.10	0.47	0.61
	This study	13.510	14.072	0.469	0.625
Cr(Ph ₃ P)(phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.54	14.14	0.48	0.62
	This study	13.548	14.116	0.480	0.684
Cr[(EtO) ₃ P](dipy)(CO) ₃	Lit ^b	13.58	14.19	0.49	0.69
	This study	13.572	14.191	0.492	0.687
Cr[(EtO) ₃ P](phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.56	14.17	0.49	0.69
	This study	13.558	14.176	0.492	0.687
Mo[(C ₈ H ₁₇) ₃ P](phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.47	14.00	0.53	0.58
	This study	13.474	13.983	0.526	0.588
Mo(Bu ₃ P)(phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.47	14.01	0.53	0.58
	This study	13.478	13.990	0.531	0.593
Mo(Ph ₃ P)(dipy)(CO) ₃	Lit ^b	13.55	14.08	0.53	0.64
	This study	13.555	14.089	0.518	0.626
Mo(Ph ₃ P)(phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.55	14.08	0.53	0.64
	This study	13.541	14.089	0.528	0.627
Mo[(PrO) ₃ P](dipy)(CO) ₃	Lit ^b	13.54	14.21	0.53	0.64
	This study	13.564	14.149	0.529	0.664
Mo[(PrO) ₃ P](phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.54	14.24	0.54	0.65
	This study	13.576	14.171	0.535	0.676
Mo[(BuO) ₃ P](dipy)(CO) ₃	Lit ^b	13.61	14.22	0.52	0.68
	This study	13.608	14.811	0.519	0.679
Mo[(BuO) ₃ P](phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.61	14.22	0.53	0.69
	This study	13.612	14.218	0.525	0.683
Mo[(EtO) ₃ P](phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.64	14.25	0.52	0.68
	This study	13.637	14.241	0.520	0.680
Mo(Ph ₃ As)(phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.51	14.07	0.54	0.59
	This study	13.519	14.042	0.538	0.605
Mo(Ph ₃ Sb)(phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.51	14.06	0.53	0.53
	This study	13.529	14.005	0.532	0.557
W(Ph ₃ P)(dipy)(CO) ₃	Lit ^b	13.44	14.05	0.50	0.60
	This study	13.461	14.009	0.500	0.619
W[(EtO) ₃ P](dipy)(CO) ₃	Lit ^b	13.52	14.12	0.50	0.65
	This study	13.503	14.072	0.469	0.632
W[(EtO) ₃ P](phen)(CO) ₃	Lit ^b	13.55	14.21	0.50	0.65
	This study	13.569	14.168	0.497	0.669

^aGhaffar T, Adams H, Maitlis P M, Sunley G J, Baker M J & Haynes A (1998). Spectroscopic Identification and Reactivity of [Ir(CO)₃I₂Me], A Key Reactive Intermediate in Iridium Catalyzed Methanol Carbonylation. *Chem. Comm.* 1023-1024. ^bDalton J, Paul I, Smith J G & Stone F G A (1968). Spectroscopic Studies on Organometallic Compounds. Part XVI. Infrared Spectra of Tricarbonylmolybdenum Complexes in The Carbonyl Stretching Region. *J. Chem. Soc.(A)*: 1208-1211.

Solving of the secular equations is essential for analyzing of the force constants of a molecule; but it is often necessary to use some approximations. Now, it is possible that calculate the force constants with only use the observed frequencies by using the method above.

Table 3. Comparison of the calculated and experimental frequencies for $\text{IrI}_2\text{Me}(\text{CO})_3$

Molecule	Symmetry Type	Exp.	Lit[a]	This study
$\text{M}^{(12\text{CO})_3\text{L}}$	a'	2156	2156	2156
	a'	2116	2116	2116
	a''	2096	2096	2096
$\text{ax-M}^{(13\text{CO})(12\text{CO})_2\text{L}}$	a'	2142	2144.2	2143.4
	a'	2081	2079.7	2081.0
	a''	2096	2095.9	2096.0
$\text{eq-M}^{(13\text{CO})(12\text{CO})_2\text{L}}$	a'		2148.6	2149.1
	a'		2110.7	2110.9
	a''		2060.8	2060.7
$\text{eq-eq-M}^{(13\text{CO})_2(12\text{CO})\text{L}}$	a'		2141.8	2142.8
	a'		2082.0	2081.5
	a''		2049.2	2049.3
$\text{ax-eq-M}^{(13\text{CO})_2(12\text{CO})\text{L}}$	a'		2131.7	2131.1
	a'		2082.1	2083.2
	a''		2058.9	2058.9
$\text{ax-eq-eq-M}^{(13\text{CO})_3\text{L}}$	a'		2107.9	2107.9
	a'		2068.3	2068.8
	a''		2049.2	2049.3

^aGhaffar T, Adams H, Maitlis P M, Sunley G J, Baker M J & Haynes A (1998). Spectroscopic Identification and Reactivity of $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Me}]$, A Key Reactive Intermediate in Iridium Catalyzed Methanol Carbonylation. *Chem. Comm.* 1023-1024.

In Table 2, the force constants calculated with the method, which recommended above compare with the Cotton-Kraihanzel Force Field (CKFF) Method. There is a good agreement between the Cotton-Kraihanzel Method and the method recommended in this study; in fact, two methods suggest the same results for many of the force constants but the new method explained above can be applied easier than the Cotton-Kraihanzel Method.

Although CKFF method can be used a comparison method, the main valid method that is accepted in literature is ^{13}C isotopomer method. The force constants calculated from the three vibrational frequencies for the unlabeled parent molecule were used to generate the vibrational frequencies for the various isotopically labelled derivatives. However, it is important there is a good agreement between the experimental results and the calculated results. In Table 3, the force constants of $\text{IrI}_2\text{Me}(\text{CO})_3$ which calculated with the suggested method above have been compared with the experimental results and the calculated results suggested literature; it can be seen there is an excellent agreement. Table 3 show that the suggested method is acceptable for the solution of the secular equations of the octahedral tricarbonyl complexes with C_s symmetry. With this method, the force constants, which have not been calculated before, have been calculated for lots of molecules and shown in Table 4.

Table 4. The IR frequencies and force constants calculated with suggested method of some octahedral metal carbonyl complexes

Molecule	Frequency			Force Constants			
	a'	a'	a''	k_1	k_2	k'_c	k_c
^a ReCl(P∩O)(CO) ₃	2039	1938	1935	15.575	15.942	0.450	0.573
^a ReBr(P∩O)(CO) ₃	2035	1941	1938	15.591	15.938	0.419	0.533
^a ReCl(P∩N)(CO) ₃	2021	1930	1926	15.396	15.740	0.411	0.513
^a ReBr(P∩N)(CO) ₃	2024	1925	1921	15.353	15.719	0.446	0.558
^b Ru(Me ₃ Si)(Ph ₃ P)I(CO) ₃	2088	2022	1999	16.612	17.046	0.469	0.387
^b Ru(Me ₃ Ge)(Ph ₃ P)I(CO) ₃	2088	2023	2001	16.632	17.055	0.457	0.381
^b Ru(Me ₃ Sn)(Ph ₃ P)I(CO) ₃	2080	2017	1998	16.549	16.939	0.423	0.368
^b Os(Me ₃ Si)(Ph ₃ P)Br(CO) ₃	2092	2016	1986	16.502	17.025	0.569	0.445
^b Os(Me ₃ Si)(Ph ₃ P)I(CO) ₃	2088	2014	1989	16.501	16.976	0.520	0.433
^b Os(Me ₃ Ge)(Ph ₃ P)Br(CO) ₃	2090	2016	1986	16.493	17.009	0.560	0.434
^b Ru(Me ₃ Si)(Ph ₃ P)H(CO) ₃	2068	2009	1991	16.408	16.776	0.395	0.343
^b Ru(Me ₃ Sn)(Ph ₃ P)H(CO) ₃	2061	2009	1989	16.362	16.721	0.381	0.302
^c OsH ₂ Ph ₃ P(CO) ₃	2079	2027	2018	16.784	16.940	0.186	0.357
^c OsH ₂ Ph ₃ P(CO) ₃	2079	2024	2061	16.930	17.308	0.381	0.106
^c OsH ₂ Ph ₃ P(CO) ₃	2075	2029	2005	16.630	17.003	0.390	0.269
^c OsD ₂ Ph ₃ P(CO) ₃	2076	2004	1989	16.409	16.795	0.428	0.419
^c OsD ₂ Ph ₃ P(CO) ₃	2073	1999	1983	16.329	16.729	0.444	0.430
^c OsD ₂ Ph ₃ P(CO) ₃	2070	1994	1978	16.257	16.662	0.452	0.441
^d fac-[W(η ² -C ₅ H ₈) ₂ (CO) ₃]	1973	1887	1863	14.552	15.025	0.532	0.474
^d mer-[WH(η ³ -C ₃ H ₅)(η ² -C ₃ H ₆)]	2070	2006	1918	15.830	16.766	0.969	0.372
^d mer-[WH(η ³ -C ₃ H ₅)(η ² -C ₃ H ₆)]	2050	1934	1913	15.440	15.988	0.657	0.659
^d mer-[WH(η ³ -C ₄ H ₇)(η ² -C ₄ H ₈)]	2052	1935	1913	15.453	16.012	0.670	0.665
^e W(bpy)(dppm)(CO) ₃	2000	1908	1801	14.284	15.398	1.182	0.513
^e W(bpy)(dppf)(CO) ₃	1999	1897	1800	14.235	15.297	1.147	0.567

^aChen X, Femia F J, Babich J W & Zubieta J (2001). Synthesis and Characterization of Rhenium (I) Tricarbonyl Complexes with the Bidantate Ligands. *Inorg. Chim. Acta.* 315:147-152. ^bAsh M J, Brookes A & Knox S A R (1971). Chemistry of the Metal Carbonyls. Part LX. Halogeno (organo-group IVB) Carbonyls of Ruthenium and Osmium. *J. Chem. Soc.(A)*:458-462. ^cL'epplattenier F & Calderazzo F (1967). The Pentacarbonyls of Ruthenium and Osmium. II. Dihydrotricarboxyosmium and Its Substitution Reactions. *Inorg. Chem.* 6(11):2092-2097. ^dBuzar T S, Kern K & Stufkens D J (1998). Photochemical Behavior of trans-[W(CO)₄(alkene)₂] Complexes in Low Temperatures. *New. J. Chem.*: 1539-1544. ^eHaddad P S, Miranda G, Ananias S R, Mauro A E & Nogueira V M (2000). Electrochemical and Spectroscopic Studies of Tungstencarbonyl Complexes Containing Nitrogen and Phosphorus Ligands. *J. Braz. Chem. Soc.* 11(4):419-423.

4. Conclusion

Metal carbonyl complexes, which is one of the most important complex type of organometallic compounds, have gained increasing attention of scientists due to their potential therapeutic application in human medicine. The most common research area of

these complexes are bioprobe improvement, protein labelling and CMIA methods owing to their unique spectroscopic properties in mid-IR region of carbonyl units of these complexes. Both the qualitative and the quantitative method for evaluating the carbonyl bands is calculating the stretching and interaction force constants. In this study, a new method for calculating the force constants of metal carbonyl complexes has suggested and the force constants of many metal carbonyl with lots of different ligands has calculated. These calculations will provide useful insights about the electronic influences of the ligands. In addition, these results could furnish meaningful estimations about the chemical properties of coordinated groups thanks to isolobal analogy theory.

Tricarbonyl complexes with many different ligands with C_s symmetry group were evaluated in this paper and the studies could be extended to different type of metal carbonyl complexes.

References

1. Applegate J C, Okeowo M K, Erickson N R, Neal B M, Berrie C L, Gerasimchuk N M & Barybin M V (2016). First π -linker featuring mercapto and isocyano anchoring groups within the same molecule: synthesis, heterobimetallic complexation and self-assembly on Au(111). *Chemical Science*. :1–8.
2. Bour P, Kubelka J & Keiderling T A (2000). Simulations of oligopeptide vibrational CD: Effects of isotopic labeling. *Biopolymers* 53:380–395.
3. Braterman P S, Harrill R W & Kaesz H D (1964). Spectroscopic Studies of Isotopically Substituted Metal Carbonyls. *Journal of the American Chemical Society* 2734(50):2851–2855.
4. Brimm E O, Lynch M A & Sesny W J (1954). Preparation and Properties of Manganese Carbonyl. *Journal of the American Chemical Society* 76(6):3831–3835.
5. Carpenter A E, Mokhtarzadeh C C, Ripatti D S, Havrylyuk I, Kamezawa R, Moore C E, Rheingold A L & Figueroa J S (2015). Comparative measure of the electronic influence of highly substituted aryl isocyanides. *Inorganic Chemistry* 54(6):2936–2944.
6. Fish R H & Jaouen G (2003). Bioorganometallic chemistry: Structural diversity of organometallic complexes with bioligands and molecular recognition studies of several supramolecular hosts with biomolecules, alkali-metal ions, and organometallic pharmaceuticals. *Organometallics* 22(d):2166–2177.
7. Ghaffar T, Adams H, Maitlis P M, Sunley G J, Baker M J & Haynes A (1998). Spectroscopic identification and reactivity of $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Me}]$, a key reactive intermediate in iridium catalysed methanol carbonylation. *Chemical Communications* 2:1023–1024.
8. Gorfti A, Salmain M, Jaouen G, McGlinchey J, Bennouna A & Mousser A (1996). Covalent and selective labeling of proteins with heavy metals. Synthesis, X-ray structure, and reactivity studies of N-succinimidyl and N-sulfosuccinimidyl ester organotungsten complexes. *Organometallics* 15(10):142–151.
9. Hillard E A & Jaouen G (2011). Bioorganometallics: Future trends in drug discovery, analytical chemistry, and catalysis. *Organometallics* 30(5):20–27.
10. Kaya C, Karakaş D & Üstün E (2007). A new approach to predicting the carbonyl stretching frequencies of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ with D_{3d} symmetry. *Indian Journal of Chemistry* 46A:1388–1392.
11. Kendall A J, Zakharov L N & Tyler D R (2016). Steric and Electronic Influences of

- Buchwald-Type Alkyl-JohnPhos Ligands. *Inorganic Chemistry* 55(6):3079–3090.
12. Knör G & Monkowius U (2011). Photosensitization and photocatalysis in bioinorganic, bioorganometallic and biomimetic systems. *Inorganic Photochemistry* 63:235-289.
 13. Morisaki Y, Chen H & Chujo Y (2004). Synthesis and characterization of organometallic conjugated polymers containing tricarbonyl(arene)chromium unit and platinum. *Journal of Organometallic Chemistry* 689:2684–2689.
 14. Motterlini R, Clark J E, Foresti R, Sarathchandra P, Mann B E & Green C J (2002). Carbon monoxide-releasing molecules: characterization of biochemical and vascular activities. *Circulation Research* 90:E17–E24.
 15. Mula B, Beaumont A J, Doyle K O, Gallagher M L & Rooney A D (1999). Charge Transfer Complexes of Arene-molybdenum-tricarbonyl as heterogeneous metathesis catalysts for the polymerization of Phenylacetylene. *Journal of Molecular Catalysis* 148:23–28.
 16. Salmain M, Vessiere A, Varenne A, Brossier P & Jaouen G (1999). A new application of bioorganometallics: the first simultaneous triple assay by the carbonylmetalloimmunoassay (CMIA) method. *Journal of Organometallic Chemistry* 589:92–97.
 17. Schatzschneider U (2014). Novel lead structures and activation mechanisms for CO-releasing molecules (CORMs). *British journal of Pharmacology* 172:1638-1650.
 18. Üstün E, Özgür A, Coşkun K A, Düşünceli S D, Özdemir İ & Tutar Y (2017). Anticancer activities of manganese-based photoactivatable CO-releasing complexes (PhotoCORMs) with benzimidazole derivative ligands. *Transition Metal Chemistry* 42(4):331–337.
 19. Üstün E, Ayvaz M Ç, Çelebi M S, Aşçı G, Demir S & Özdemir İ (2016). Structure, CO-releasing property, electrochemistry, DFT calculation, and antioxidant activity of benzimidazole derivative substituted $[Mn(CO)_3(bpy)L]PF_6$ type novel manganese complexes. *Inorganica Chimica Acta* 450:182–189.
 20. Üstün E & Kaya C (2010). Calculating the CO-factored force constants of tricarbonyl complexes with Cs symmetry. *Journal of Organometallic Chemistry* 695(19–20):2273–2276.

Kuzey Ege Denizi Edremit Körfezi'nde Yaşayan Sarı Kuyruk İstavrit, *Trachurus mediterraneus* (Steindachner 1868)'un Otolit karakterlerinde Dalgalı Asimetrisinin İncelenmesi

Derya BOSTANCI^{1*} , Dilek TÜRKER² , Serdar YEDİER¹ , Seda KONTAŞ³ ,
Gülşah KURUCU¹ 

¹ Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 52200 ORDU

² Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 10463 BALIKESİR

³ Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Bölümü, 52200 ORDU

(Geliş Tarihi/ Recived Date: 29.12.2017; Kabul Tarihi/ Accepted Date: 15.04.2018)

Öz

Kuzey Ege Denizi Edremit Körfezi'nde yaşayan *Trachurus mediterraneus*, sarı kuyruk istavritin otolit boyu, genişliği, alanı ve çevresi gibi dört farklı otolit karakterinin dalgalı asimetri değerleri inceleyerek bu türlerin yaşadığı habitatta çevresel kaynaklı bir stres altında olup olmadığını belirlemek için yapılmıştır. Bu çalışmada yerel balıkçılar yardımıyla yakalanan 180 adet balık örneği ve bu örneklerden çıkarılmış toplamda 360 adet sagittal otolit kullanılmıştır. Sol ve sağ otolit çiftlerinin boyu, genişliği, alanı ve çevresi gibi karakterleri incelendiğinde bu karakterler arasında sadece otolit alanında istatistiksel bir fark belirlenmiş ($P < 0.05$) olup bu farkta otolit alanının asimetrisine yansımıştır. Balık örnekleri sekiz total boy grubuna bölünerek her boy grubunun asimetrisi hem ayrı ayrı hesaplanmış hem de boy grubu olmaksızın değerlendirilmiştir. Otolit alanı 2.8425 değeriyle en fazla asimetri gösterirken otolit çevresi ise 1.5931 değeriyle en az asimetri gösteren karakterler olmuştur. Çalışmada incelenen otolit karakterlerinin dalgalı asimetrisinin balıkların cinsiyetlerine göre değişmediği bulunmamıştır ($P > 0.05$). *T. mediterraneus*'un otolit karakterlerinin dalgalı asimetrisi değerlendirildiğinde asimetrik birey sayısının fazla olması nedeniyle yaşadığı ortamda stres altında olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Asimetri, Sagittal otolit, Çevresel stres, Su kirliliği, *Trachurus mediterraneus*, Kuzey Ege Denizi

Investigating the Fluctuating Asymmetry in the Otolith Characters of Mediterranean Horse Mackerel, *Trachurus mediterraneus* (Steindachner 1868) Inhabiting Edremit Bay, North Aegean Sea

Abstract

The fluctuating asymmetry values of four different otolith characters such as otolith size, width, area and perimeter of Mediterranean horse mackerel, *Trachurus mediterraneus* living in Edremit Bay, North Aegean Sea was investigated to determine whether these species are under environmental stress

in their habitat. In this study, 180 fish samples captured by local fishermen and 360 sagittal otoliths collected from these samples were used. When left and right otolith characters such as length, width, area and perimeter are examined, a statistical difference ($P < 0.05$) was found only in the otolith area between the left and right otolith pairs, and this difference was reflected in the asymmetry of the otolith area. The fish samples were divided into eight total size groups and the asymmetry of each size group was evaluated separately and without total length groups. Otolith area showed the highest asymmetry with 2.8425 value while otolith perimeter had the lowest asymmetry with 1.5931 value. It was not found that the fluctuating asymmetry of otolith characters studied in the current study was not correlated with sex of the fish ($P > 0.05$). When the fluctuating asymmetry of otolith characters in *T. mediterraneus* evaluates, the result is that the number of asymmetric individuals is so high that they may be under stress in the living environment.

Keywords: Asymmetry, sagittal otolith, environmental stress, water pollution, *Trachurus mediterraneus*, North Aegean Sea

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: deryabostanci@gmail.com

Giriş

Simetri hayvanların taksonomisinde önem taşıyan özelliklerden biri olup canlının göze çarpan en önemli özelliklerinden biridir (Holló 2015). Simetri canlılarda tam bir denge ve orantılılık kavramı olmanın yanı sıra canlının bir nokta, eksen ya da sanal bir düzleme göre sol ve sağ parçalarının birbirinin ayna görüntüsü olarak aldığı biçim olarak da tanımlanabilir. Asimetri ise simetrisinin bulunmaması veya ihlali durumudur. Canlıların birçoğu bilateral özellikler açısından mükemmel simetrik yapılanma göstermelerine rağmen bazı canlılarda ise asimetric bir yapılanma gözlemlenebilir (Holló ve Novák 2012). Bir bireyin asimetrisi bilateral olarak eşleştirilmiş karakterlerden sağ tarafa ait değerlerden sol tarafa ait değerlerin çıkartılmasıyla ölçülür (Tomkins ve Kotiaho 2002). Canlılardaki asimetrisinin popülasyon düzeyindeki dağılımını inceleyerek, dalgalı asimetri, yönelimsel asimetri ve antisimetri olmak üzere üç farklı biyolojik asimetri çeşidi arasında ayırım yapabiliriz (Tomkins ve Kotiaho 2002).

Dalgalı asimetri terimi genel olarak kusursuz bilateral simetriden küçük rasgele sapmalar ile karakterize dağılımına neden olmaktadır (Carpentero ve Tabugo 2014). Yönelimsel asimetri ise popülasyonlardaki gözlenen tercihe dayalı tek tip sapmaları ifade eder ve canlının tercihinin etkin olduğu davranışlara ilişkin olarak ortaya çıkan morfolojik varyasyonları yansıtmaktadır (Møller 1994; Aurebach ve Raxter 2008). Antisimetri de yönelimsel asimetriye bezer şekilde bilateral simetriden sapmaları ifade etmektedir ancak canlıdaki taraf tercihi açısından sağ ve sol arasında bir farklılık gözlemlenmemektedir (Graham ve ark. 1993). Bununla birlikte, simetrik bireyler dalgalanan asimetri dağılımlarında görülenlerden daha seyreklerdir (Tomkins ve Kotiaho 2002).

Bazı araştırmacılar gerek yönelimsel asimetri gerekse antisimetrisinin tam olarak tanımlanmamış olan bir genetik dayanağının olduğunu ve canlının gelişimsel süreci boyunca

karşılaşmış farklı tipte stres faktörlerini tam olarak yansıtmayacağını belirtmişlerdir (Palmer ve Strobeck 1992; Møller 1994). Canlılarda gelişimsel olarak kontrol edildiği düşünülen yönelimsel asimetri ve antisimetri uyarlanabilir olması oldukça önem taşırken dalgalanan asimetrisinin uyumsal olması muhtemel değildir ve asimetrisinin ideal durumda olması beklenir (Van Valen 1962; Palmer 1994; Gangestad ve Thornhill 1999).

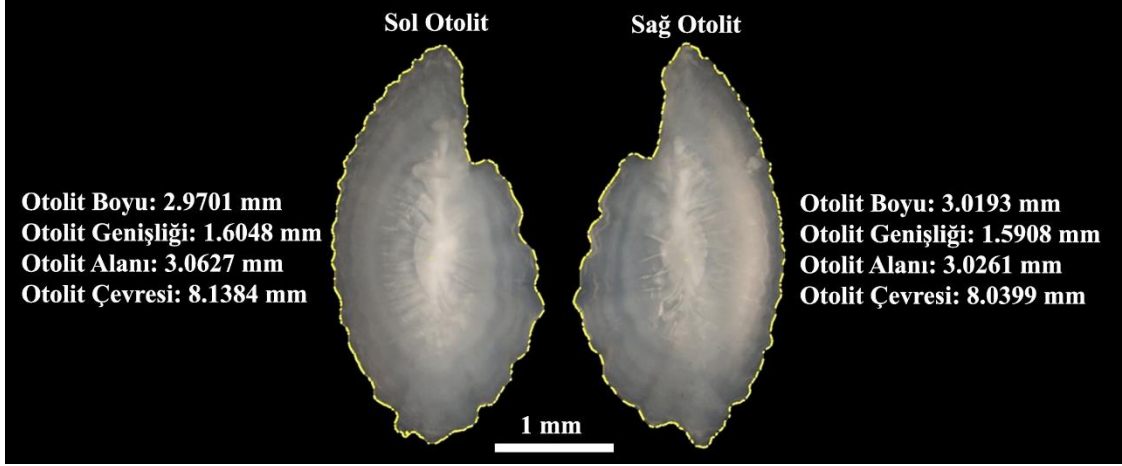
Canlılar yaşam dönemlerinde meydana gelen bazı rahatsızlıkları telafi edememekte ve bu rahatsızlıkların bazıları da gelişme istikrarsızlıklarına sebep olmaktadır (Zakharov 1992). Gelişimsel istikrarsızlık başlıca çevresel veya genetik koşullara bağlı stresten etkilendiği bilinmektedir. Gelişimsel istikrarsızlıklara neden olan çevresel faktörler; yüksek dalgalanan asimetriye sebep olmakta ve canlının ikili karakterinde bilateral simetriden sapmalar meydana gelmektedir (Palmer 1994; Fey ve Hare 2008). Böylece, canlıdaki bu dalgalı asimetri organizmanın durumunda spesifik çevresel etkiler olduğunu göstermektedir. Örneğin sucul ekosistemlerde, DDT ile aşırı derecede kirlenmiş bölgelerdeki balıklar gibi omurgalı hayvanlarda ve tarımsal gübre fabrikası çevresindeki karides gibi omurgasız hayvanlarda daha yüksek seviyelerde dalgalı asimetri bulunmuştur (Tomkins ve Kotiaho 2002). Ayrıca balık durumu ile dalgalanan asimetri arasındaki ilişki deniz ve tatlı sularda yaşayan farklı balık türlerin solungaç dikenlerinin sayısı, pektoral yüzgeç ışınları, balıkların gövde oranları, göz spot alanı, otolit boyutu ve şekli gibi birçok farklı karakterleri üzerinde araştırılmıştır (Jawad 2001; Jawad 2003; Al-Mamry ve ark. 2011; Jawad ve ark. 2012; Hermita ve ark. 2013; El-Regal ve ark. 2016; Bostancı ve ark. 2017; Kontaş ve ark. 2017; Yedier ve ark. 2017).

Sarı kuyruk istavrit, *Trachurus mediterraneus*, Karadeniz, Akdeniz, Ege ve Marmara kıyılarında dağılım gösteren ülkemizde oldukça fazla tüketilen ve yoğun avcılık potansiyeline sahip ekonomik değeri oldukça yüksek olan bir balık türüdür. Bu balık türü kıyıya yakın pelajik alanlar başta olmak üzere 40-500 m arasındaki derinliklerde de yayılış gösterebilir (Fischer ve ark. 1987) ve yaygın olarak trol, gırgır ve uzatma ağ ile avcılığı yapılmaktadır. Ülkemizdeki balık türlerinin otolit asimetri özellikleri detaylı olarak bilinmemektedir. Bu çalışma ile birlikte sarı kuyruk istavritin Kuzey Ege Denizi Edremit Körfezi'ndeki popülasyonunun dalgalı otolit asimetri özelliklerinin belirlenmesi ve bu türün yaşam alanında çevresel kaynaklı bir stres yaşayıp yaşamadığı dalgalı otolit asimetrisi değerleriyle belirlenmeye çalışılmıştır.

Materyal ve Metot

Bu araştırma Ordu Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu tarafından 13.04.2016 tarih ve 82678388/09 sayılı karar ve yerel etik kurul belgesi ile onaylanmıştır. Kuzey Ege Denizi Edremit Körfezi'nde yaşayan sarı kuyruk istavrit örnekleri yerel balıkçılar yardımıyla balık örneklemeleri yapılmış ve örnekler Ordu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü Hidrobiyoloji Laboratuvarına getirilerek inceleme işlemleri yapılmıştır. Örneklerinin ağırlık ve total boy gibi genel ölçümleri alındıktan sonra her balık örneği için diseksiyon vasıtasıyla eşey tayini yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra her bireyden sağ ve sol sagittal otolitler çıkarılmıştır. Zarar görmemiş olan sağ ve sol otolitler değerlendirmeye alınarak Leica S8APO marka trinoküler mikroskop ve Leica Application

Suite (Ver. 3.8) marka görüntüleme analiz programı yardımıyla genişlik (OG), boy (OB), çevre (OÇ) ve alan (OA) ölçümleri yapılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. *T. mediterraneus*'un sol ve sağ sagittal otolitlerinin genel ölçümleri

Çalışmada incelenen tüm değişkenlerin Kolmogorov-Smirnov testi kullanılarak normal dağılıma uygunluğu Levene testi kullanılarak ise varyansların homojenliği belirlenmiş olup ve Minitab 17.0 istatistik programları kullanılarak gerekli hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. *T. mediterraneus*'un erkek ve dişi bireylerin otolit genişliği, boyu, çevresi ve alanı gibi otolit özelliklerinin arasında farklılık olup olmadığı t-testiyle, sağ ve sol otolitler çiftleri arasında fark olup olmadığı ise paired-t testiyle belirlenmiştir.

Dalgalı otolit asimetrisi için otolit genişliği, boyu, çevresi ve alanı gibi özellikler değerlendirilmeye alınmış olup dalgalı otolit asimetrisi hesaplanmasında Valentine ve ark. (1973) tarafından bildirilen yöntemle göre yapılmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Edremit Körfezi'nden yakalanan örneklerden incelenmeye uygun 180 adet istavrit örneği değerlendirilmeye alınmıştır. İstavrit örnekleri 10.20-48.80 gr ağırlıklarında ve 10.8-17.4 cm total boylarında dağılım göstermiştir. Bu balıklarda elde edilen otolitlerden mikroskopik incelemeye uygun olan 360 adet (180 çift) otolit incelenmiştir. Tüm değişkenlerin normal dağılım gösterdiği Kolmogorov-Smirnov testiyle ($P>0.05$) ve bu değişkenlerin varyanslarının homojen olduğu Levene testiyle belirlenmiştir ($P>0.05$). Yakalanan balıkların sol ve sağ otolitlerinin ölçülen değerlerden sadece otolit alanında istatistiksel olarak fark bulunurken ($P<0.05$) genişlik, boy ve çevre gibi değerler arasında istatistiksel olarak bir fark bulunamamıştır ($P>0.05$). Ayrıca dişi ve erkek bireylerde ayrı ayrı değerlendirilmiş ve ölçülen otolit özellikleri arasında istatistiksel olarak bir fark bulunamamıştır ($P>0.05$).

Balıkların total boy uzunluklarının ölçümler üzerindeki etkisini minimuma indirmek için yakalanan istavrit örnekleri sekiz boy grubuna bölünmüştür. Bu boy gruplarındaki bireylerin otolit uzunluğu, genişliği, alanı ve çevresi gibi otolit karakter ortalamaları, bu karakterlerin

dalgalı asimetri değerleri ve her bir boy grubundaki asimmetrik birey yüzdesi ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. *T. mediterraneus*'un dört farklı otolit karakterindeki dalgalı asimetrisinin total boy gruplarına göre dağılımı ve asimmetrik birey yüzdesi.

Karakter	Total Boy Grubu (mm)	N	Asimetri Değeri	Karakter Ortalaması	Minimum-Maksimum Karakter	Asimetrik Birey Yüzdesi (%)
Otolit Boyu	100-109	2	4.5052	4.2308	4.0450-4.4800	100
	110-119	14	1.4202	4.5229	4.1100-5.1630	85.72
	120-129	37	1.9315	4.6554	4.3040-5.5750	85.72
	130-139	46	1.7860	4.7747	4.3240-5.6450	93.48
	140-149	41	1.2176	5.1348	4.4270-5.6800	97.56
	150-159	32	1.7851	5.4114	4.6400-5.8500	93.75
	160-169	5	2.8129	5.6345	5.3760-6.1920	80
	170-179	3	1.7750	6.0047	5.8880-6.2480	100
Toplam	100-179	180	1.7277	4.9642	4.0450-6.2480	95
Otolit Genişliği	100-109	2	1.6481	2.3135	2.2020-2.4460	50
	110-119	14	0.8504	2.5981	2.2660-2.8590	100
	120-129	37	2.9405	2.5531	2.3040-3.0150	97.30
	130-139	46	1.8741	2.6494	2.3750-2.9600	93.48
	140-149	41	1.8437	2.8906	2.5030-3.2160	92.68
	150-159	32	2.7767	2.9760	2.6450-3.2280	90.63
	160-169	5	2.2284	3.1016	2.9160-3.3850	100
	170-179	3	0.1577	3.3010	2.9760-3.5080	100
Toplam	100-179	180	2.1304	2.7583	2.2020-3.5080	93.89
Otolit Alanı	100-109	2	0.1336	6.7573	6.3270-7.2050	100
	110-119	14	3.6461	7.9237	6.5690-9.6050	100
	120-129	37	3.6759	8.1939	6.8850-10.6400	100
	130-139	46	1.8509	8.7764	7.6880-9.9780	100
	140-149	41	4.2115	10.1745	7.6220-12.9920	100
	150-159	32	1.8958	10.9813	8.8110-12.2950	100
	160-169	5	1.2139	11.9444	11.1330-13.3570	100
	170-179	3	0.3982	13.3580	11.5160-14.7590	100
Toplam	100-179	180	2.8425	9.4427	6.3270-14.7590	100
Otolit Çevresi	100-109	2	7.2412	10.9255	10.4140-11.6450	100
	110-119	14	1.3469	11.9080	10.5010-13.3300	100
	120-129	37	1.7758	12.2019	11.1910-15.1270	100
	130-139	46	1.7746	12.4838	11.5130-13.5830	100
	140-149	41	1.5876	13.4205	11.6780-15.4120	100
	150-159	32	1.4243	14.1856	12.1600-15.6650	100
	160-169	5	1.3699	14.8750	14.0810-16.2080	100
	170-179	3	1.3410	15.8027	14.7900-16.8390	100
Toplam	100-179	180	1.5931	13.0014	10.4140-16.8390	100

Yaptığımız bu çalışmada dalgalı otolit asimetrisi dişi ve erkek bireyler için ayrı ayrı değerlendirilmiş ve cinsiyete göre aralarında istatistikî bir farklı olmadığı belirlenmiştir ($P>0.05$). Jawad ve ark. (2012) *Carangoides caeruleopinnatus* türü üzerine yapmış olduğu çalışmada bizim sonuçlarımıza benzer şekilde dalgalı otolit asimetrisinin balıklarının cinsiyetlerine bağlı olmadığını bildirmiştir.

Önceki yapılan çalışmalarda balık boyu ile dalgalı otolit asimetrisi arasında bir ilişki olduğu ve balık boyu arttıkça dalgalı asimetrisinin de arttığı belirtilmiştir (Al-Mamry ve ark. 2011; Jawad ve ark. 2012; El-Regal ve ark. 2016). Bizim çalışmamızda otolit boyundaki en fazla dalgalı asimetri değeri 100-109 mm boy grubunda iken en az 140-149 mm boy grubunda; otolit genişliğindeki dalgalı asimetri en az 170-179 mm boy grubunda en çok ise 120-129 mm boy grubunda; otolit alanındaki dalgalı asimetri en az 100-109 mm boy grubunda en çok ise 140-149 mm boy grubunda; otolit çevresindeki dalgalı asimetri en az 170-179 mm boy grubunda en çok 100-109 mm boy grubunda olduğu bulunmuştur. Elde ettiğimiz sonuçlara göre balık boyu ve otolit asimetrisi arasında pozitif yönde bir ilişki tespit edilememiştir. Bu farklılığın temel nedeni habitat farklılıkları, boy grubu oluştururken elde edilen örnekler baz alınarak oluşturulan grup sayılarının farklı olması, her boy grubuna düşen birey sayılarının farklı olması ve ebetteki incelenen balık türlerinin farklı olması gelmektedir.

T. mediterraneus'un otolit karakterlerinin dalgalı asimetrisi değerleri incelendiğinde, otolit alanının en fazla otolit çevresinin ise en az dalgalı asimetri gösterdiği bulunmuştur. Ancak asimmetrik birey yüzdesine bakıldığında otolit genişliğinde dalgalı asimetriye sahip birey sayısının en az olduğu otolit alanı ve çevresinde ise en fazla dalgalı otolit asimetrisine sahip birey olduğu belirlenmiştir. En fazla dalgalı asimetri gösteren otolit karakteri türden türe ya da balığın yaşadığı habitata ve maruz kaldığı strese göre farklılık göstermektedir. Örneğin bazı araştırmacılar *Chlorurus sordidus* ve *Hipposcarus harid* türlerinde (El-Regal ve ark. 2016) ve *Rastrelliger kanagurta* türünde (Al-Mamry ve ark. 2011) otolit boyu ve genişliğinin dalgalı asimetrisini incelemişler ve otolit boyunun daha yüksek asimetri değerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Aynı şekilde *Lutjanus bengalensis* (Jawad 2012) ve *Carangoides caeruleopinnatus* (Jawad ve ark. 2012) türlerinin otolit boyu ve genişliğinin dalgalı asimetrisini incelenmiş ve diğer araştırmacıların aksine otolit genişliğinin daha fazla asimetri gösterdiğini bildirmişlerdir. Fey ve Hare (2008) yaptıkları bir çalışmada ise *Brevoortia tyrannus* türünün otolit boyu, genişliği ve alanının dalgalı asimetrisini incelemişler ve bizim çalışmamızda olduğu gibi otolit alanının bu karakterler arasında en fazla asimetri gösterdiğini belirtmişlerdir.

Bostancı ve ark. (2016) Karadeniz'de yayılım gösteren *T. mediterraneus* türünün dalgalı otolit asimetrisini incelemiş ve bu asimetri değerini otolit boyu için 8.717, genişliği için 4.337, alanı için 7.151 ve çevresi için ise 4.913 olarak hesaplamıştır. Hesaplanan dalgalı otolit asimetrisinin değerleri bizim çalışmamızda elde edilen değerlerin oldukça üstünde olduğunu görmekteyiz. Buda bize Bostancı ve ark. (2016) çalışmasındaki *T. mediterraneus* türünün Karadeniz popülasyonunun otolitlerinin Kuzey Ege Denizi Edremit Körfezi'ndeki popülasyonunda daha fazla dalgalı asimetri gösterdiği sonucuna varılmıştır. İstavrit balıklarının bu iki popülasyonu karşılaştırıldığında Karadeniz popülasyonunun daha fazla stres altında olduğu sonucuna varılmaktadır. Bunun temel nedenlerinden biri de kirlilik

kaynaklı stres olabilir çünkü Karadeniz sığ ve karışık yüzey suları, azot ve fosfor içeren tarımsal, endüstriyel ve maden atıklarıyla kirlenmiş olan birçok akarsu tarafından gitgide kirliliği artmaktadır (Boran ve Altınok 2010). Hatta Karadeniz'in ülkemizdeki en kirli denizlerden biri olduğu dile getirilmektedir (Ökmen 2011).

Sonuç

Canlının yaşam ortamına olan uyum başarısı morfolojik karakterlerindeki asimetrisi ile negatif korelasyona sahip olduğu birçok hayvan taksonun da bilinmesine rağmen bugüne kadar, asimetrisinin bireylerin dağılmasına ve stok katılımlarına olası etkileri hakkında oldukça fazla bilgi eksikliği mevcuttur (Matessi 1997, Breuker ve ark. 2007). Bununla birlikte çevresel ve genetik faktörler artan bir şekilde doğal popülasyonları stres altına almakta ve koruma uzmanları popülasyonlar geri döndürülemez biçimde etkilenmeden önce bu streslerin etkisini ölçmek için basit araçlara ihtiyaç duyuyorlar (Lens ve ark. 2002a). Dalgalı asimetrisinin ölçümü ve analizi basit olması pahalı ekipman gerektirmemesi ve habitat üzerinde yıkıcı etkiye sahip olmaması bireylerin ve popülasyonların kalitesinin ve sağlığının popüler bir ölçüsü haline gelmiştir (Lens ve ark. 2002a). Dolayısıyla birçok araştırmada bireyler ve popülasyonlar arasındaki gelişimsel istikrarsızlık derecesi, çoğunlukla dalgalı asimetri seviyeleri ile ifade edilir (Ludwig 1932).

Dalgalı asimetri analizinizdeki varsayım, iki taraflı simetrik özelliklerin her iki tarafının gelişiminin aynı genlerden etkilendiğini, taraflar arasındaki yönsüz farklılıkların çevresel kaynaklı olduğunu ve gelişme sırasındaki bazı problemleri yansıttığını ve yüksek dalgalı asimetri düzeylerinin gelişimsel seviyede yüksek istikrarsızlıkları gösterdiği temeline dayanmaktadır (Clarke 1993; Palmer 1994; Møller 1997). Dolayısıyla dalgalı asimetri ile ölçülen gelişimsel instabilite, bir popülasyonda çevresel stresin olası bir göstergesidir (Leary ve Allendorf 1989; Parsons 1990; Alados ve ark. 1993; Lens ve ark. 2002b). Hatta dalgalı asimetri, geniş bir uygulama yelpazesinde bir biyoindikatör olarak da kullanılmaktadır (Tomkins ve Kotiaho 2002).

Bununla birlikte, yüksek dalgalı asimetri, balıklarda, bireylerin anormal yüzme faaliyetlerine (Helling ve ark. 2003), balıkların yaşadıkları yaşama ortamına entegrasyonuna ve ses lokalizasyon problemlerine sebep olmaktadır (Lychakov ve Rebane 2005). Denizlerimiz ağır metaller başta olmak farklı kirleticilerin etkisi altında bulunmaktadır. Bu habitatlarda yaşayan balıklar başta olmak üzere diğer su canlıları da bu kirletici maddeleri vücutlarında kolaylıkla biriktirebilir ve bu maddeler besin ağları vasıtasıyla oradan da insanlara kadar ulaşabilmektedir. Dolayısıyla denizlerde olan kirlilik sadece deniz canlıları değil besin zinciri yoluyla daha yüksek yapıları organizmaları da etkileye bilmektedir. Bundan dolayı tarımsal, endüstriyel ve evsel kaynaklı kirlilikler başta olmak üzere su kirliliğine gereken önlem verilmeli ve gerekli önlemler en kısa sürede alınmalıdır.

Teşekkür

Bu çalışmayı HD-1604 Proje numarası ile destekleyen Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyonu birimine teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

1. Alados, C.L., Escos, J.M. Emlen, J.M. (1993). Developmental stability as an indicator of environmental stress in the Pacific hake (*Merluccius productus*). Fishery Bulletin, 91: 587-593.
2. Al-Mamry, J.M., Jawad, L.A., Ambuali, A. (2011). Fluctuating asymmetry in the otolith length and width of adult Indian mackerel *Rastrelliger kanagurta* (Cuvier, 1817) collected from Muscat waters at the Sea of Oman. Journal of the Black Sea / Mediterranean Environment, 17: 254-259.
3. Aurebach, B.M., Raxter, M.H. (2008). Patterns of clavicular bilateral asymmetry in relation to humerus: variation among humans. Journal of Human Evolution, 54: 663-674.
4. Boran, M., Altinok, I. (2010). A Review of Heavy Metals in Water, Sediment and Living Organisms in the Black Sea. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 10: 565-572.
5. Bostancı, D., Yedier, S., Kurucu, G., Polat, N. (2016). Otolith asymmetry of Mediterranean horse mackerel (*Trachurus mediterraneus*, Steindachner, 1868) in the Middle Black Sea. 1st International Black Sea Congress on Environmental Sciences (IBCESS), August 31- September 03, Giresun, Turkey.
6. Bostancı, D., Kondaş, S., Yedier, S., Kurucu, G., Polat, N. (2017). Otolith Mass Asymmetry of *Barbus tauricus* and *Capoeta banarescui* Inhabiting Melet River, Ordu, Turkey. International Ecology Symposium 2017, 11-13 May, Kayseri, Turkey.
7. Breuker, C.J., Brakefield, P. M., Gibbs, M. (2007). The association between wing morphology and dispersal is sex specific in the Glanville fritillary butterfly *Melitaea cinxia* (Lepidoptera: Nymphalidae). European Journal of Entomology, 104: 445-452.
8. Carpentero, E.R., Tabugo, S.R.M. (2014). Determining developmental instability via fluctuating asymmetry in the shell shape of *Arctica islandica* Linn. 1767 (ocean quahog). European Journal of Zoological Research, 3(3): 1-7.
9. Clarke, G.M. (1993). The genetic basis of developmental stability. I. Relationships between stability, heterozygosity and genomic co-adaptation. Genetica, 89: 15-23.
10. El-Regal, M.A., Jawad, L.A., Mehanna, S., Ahmad, Y. (2016). Fluctuating Asymmetry in the Otolith of two Parrotfish Species, *Chlorurus sordidus* (Forsskål, 1775) and *Hipposcarus harid* (Forsskål, 1775) from Hurghada, Red Sea coast of Egypt. International Journal of Marine Science, 6(37): 1-5.

11. Fey, D.P., Hare, J.A. (2008). Fluctuating asymmetry in the otoliths of larval Atlantic menhaden *Brevoortia tyrannus* (Latrobe) – a condition indicator? *Journal of Fish Biology*, 72: 121-130.
12. Fischer, W., Schneider, M., Bauchot, M.L. (1987). Fiches FAO d'identification des espèces pour les besoins de la pêche, Méditerranée et Mer Noire, Zone de pêche 37(2). FAO, CEE, Rome, 1529 pp.
13. Gangestad, S.W., Thornhill, R. (1999). Individual differences in developmental precision and fluctuating asymmetry: a model and its implications. *Journal of Evolutionary Biology*, 12: 402-416.
14. Graham, J.H., Freeman, D.C., Emlen, J.M. (1993). Antisymmetry, directional asymmetry, and dynamic morphogenesis. *Genetica*, 89(1-3): 121-137.
15. Helling, K., Hausmann, S., Clarke, A., Scherer, H. (2003). Experimentally induced motion sickness in fish: possible role of the otolith organs. *Acta Otorrinolaringologica*, 123: 488-492.
16. Hermita, J.M., Gorospe, J.G., Torres, M.A.J., Lumasag, J.L., Demayo, C.G. (2013). Fluctuating asymmetry in the body shape of the mottled spinefoot fish, *Siganus fuscescens* (Houttuyn, 1782) collected from different bays in Mindanao Island, Philippines. *Science International (Lahore)*, 25(4): 857-861.
17. Holló, G. (2015). A new paradigm for animal symmetry. *Interface Focus*, 5(6):1-10.
18. Holló, G., Novák, M. (2012). The manoeuvrability hypothesis to explain the maintenance of bilateral symmetry in animal evolution. *Biology Direct*, 7: 1-7.
19. Jawad, L.A. (2001). Preliminary asymmetry analysis of some morphological characters of *Tilapia zilli* (Pisces: Cichlidae) collected from three localities in Libya. *Bollettino Museo Regionale di Scienze Naturali Torino*, 18: 251-257.
20. Jawad, L.A. (2003). Asymmetry in some morphological characters of four sparid fishes from Benghazi, Libya. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 32: 83-88.
21. Jawad, L.A., Al-Mamry, J.M., Al-Mamari, D. (2012). Fluctuating Asymmetry in the Otolith Width of *Carangoides caeruleopinnatus* (Carangidae) Collected from Muscat City Coast on the Sea of Oman. *Croatian Journal of Fisheries*, 70(3): 125-133.
22. Konaş, S., Bostancı, D., Yedier, S., Kurucu, G., Polat, N. (2017). Otolith Mass Asymmetry of Danube bleak, *Alburnus chalcoides* in Curi River, Ordu, Turkey. *International Ecology Symposium 2017*, 11-13 May, Kayseri, Turkey.
23. Leary, R.F., Allendorf, F.W. (1989). Fluctuating asymmetry as an indicator of stress: implications for conservation biology. *Trends in Ecology and Evolution*, 4: 214-217.
24. Lens, L., Van Dongen, S., Matthysen, E. (2002a). Fluctuating Asymmetry as an Early Warning System in the Critically Endangered Taita Thrush. *Conservation Biology*, 16(2) 479-487.

25. Lens L., Van Dongen, S., Kark, S., Matthysen, E. (2002b). Fluctuating asymmetry as an indicator of fitness: can we bridge the gap between studies? *Biological Reviews*, 77: 27-38.
26. Ludwig, W. (1932). *Das Rechts-Links-Problem im Tierreich und beim Menschen: Mit einem Anhang Rechts-Links-Merkmale der Pflanzen* (1 Ed.). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 496 pp.
27. Lychakov, D.V., Rebane, Y. T. (2005). Fish otolith mass asymmetry: morphometry and influence on acoustic functionality. *Hearing Research*, 201: 55-69.
28. Matessi, G. (1997). Is variation in orientation related to fluctuating asymmetry in migratory passerines? *Ethology Ecology & Evolution*, 9: 209-221.
29. Møller, A.P., Swaddle, J.P. (1997). *Asymmetry, Developmental Stability and Evolution*. Oxford University Press, Oxford, UK, 302 pp.
30. Ökmen, M. (2011). Karadeniz’de Çevre Sorunları ve İş birliğine Yönelik Yerel, Bölgesel Perspektifler bilig, *Türk Dünyası Sosyal Bilimler Dergisi*, 53: 165-194.
31. Palmer, A.R. (1994). “Fluctuating asymmetry analysis: a primer, 335-364”, In: *Developmental instability: its origins and evolutionary implications* (Eds. T. A., Markow). Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 441 pp.
32. Palmer, A.R., Strobeck, C. (1992). Fluctuating asymmetry as a measure of developmental instability: Implications of non-normal distributions and power of statistical tests. *Acta Zoologica Fennica*, 191: 57-72.
33. Parsons, P.A. (1990). Fluctuating asymmetry: An epigenetic measure of stress. *Biological Reviews*, 65: 131-145.
34. Tomkins, J.L., Kotiaho, J.S. (2002). “Fluctuating Asymmetry, 1-5”, In: *Encyclopedia of Life Sciences*, MacMillan Publishers Ltd., Nature Publishing Group, London.
35. Valentine, D.W., Soule, M.E., Samollow, P. (1973). Asymmetry in fishes: a possible statistical indicator of environmental stress. *Fishery Bulletin*, 71: 357-370.
36. Van Vallen, L. (1962). A study of fluctuating asymmetry. *Evolution*, 16: 125-142.
37. Yedier, S., Bostancı, D., Kondaş, S., Kurucu, G., Polat, N. (2017). Gender-Based Otolith Mass Asymmetry of *Alburnus mossulensis* in Munzur River, Turkey. *International Ecology Symposium 2017*, 11-13 May, Kayseri, Turkey.
38. Zakharov, V.M. (1992). Population phenogenetics: analysis of developmental stability in natural populations. *Acta Zoologica Fennica*, 191: 7-30.

Fındık Zuruf Kompostunun Yeşil Alan Tesisinde Örtü Materyali Olarak Kullanımı

Damla BENDER ÖZENÇ^{1*}, Merve ŞAHİN²

¹ Ordu Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Ordu-Türkiye

² Kumru İlçe Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü, Ordu- Türkiye

(Geliş Tarihi/Recived Date: 07.09.2017; Kabul Tarihi/Accepted Date: 18.02.2018)

Öz

Bu çalışmada, fındık zuruf kompostunun çim tesis alanı oluşturulmasında örtü materyali olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneme tesadüf blokları deneme desenine göre 5 farklı örtü materyali, 4 paralelli olarak 20 parsel üzerinde yürütülmüştür. Denemede fındık zuruf kompostu (FZK) ve hayvan gübresi (HG) çeşitli oranlarda karıştırılarak (% 100 FZK, % 75 FZK + % 25 HG, % 50 FZK + % 50 HG, % 25 FZK + % 75 HG, % 100 HG) ekimden sonra örtü materyalleri olarak uygulanmıştır. Hazırlanan örtü materyallerinin yeşil ot verimi, kuru ot verimi, dip kaplama ve kıştan çıkış durumu bakımından % 50 FZK + % 50 HG karışımının daha etkili olduğu bulunmuştur. Çim bitkisinin azot ve fosfor kapsamı üzerine istatistiksel olarak önemli bir etki yaratmamış; potasyum içeriği ise % 75 FZK + % 25 HG ile % 100 FZK ortamında en yüksek değerlerde bulunmuştur. Tüm bulgular ışığında, fındık zuruf kompostunun çim alan oluşturulmasında örtü materyali olarak tek başına kullanımının yetersiz olduğu görülmüştür. % 50 FZK + % 50 HG ve % 75 FZK + % 25 HG oranlarının uygun koşulları sağladığı, fındık zuruf kompostunun örtü materyali olarak hayvan gübresi ile birlikte değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kompost; Çim; Hayvan gübresi; Bitki besin elementi

Usage of Hazelnut Husk Compost as Cover Material in Grass Field Facility

Abstract

In this study, usability of hazelnut husk compost as covering material for formation lawn areas was investigated. Trial was carried out on twenty plots according to randomized block experimental design and as five different covering materials, four replicates. Hazelnut husk compost (HHC) and animal manure (M) were mixed in various proportions (100 % HHC, 75 % HHC + 25 % M, 50 % HHC + 50 % M, 25 % HHC + 75 % M, 100 % M) and was applied as a cover material after seeding. 50 % HHC + 50 % M from prepared cover materials was found to be more effective in terms of fresh grass yield, dry grass yield, basal covering and resistance to winter. These did not cause a statistically significant effect on the nitrogen and phosphorus content of the lawn plants; potassium content were found in the highest value in 75 % HHC + 25 % M compost and 100 % HHC medias. According to all findings, hazelnut husk compost were found to be insufficient by itself for use as cover material in the creation of lawn. 50 % HHC + 50 % M and 75 % HHC + 25 % M provides favorable conditions, hazelnut husk compost is believed that as the cover material should be evaluated together with the manure.

Keywords: Compost; Lawn; Animal manure; Plant nutrient element

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: damlabender@hotmail.com

1. Giriş

Çim bitkisi, park ve bahçelerde, spor sahalarında, suni çayır yapımında kullanılan çok yıllık bir bitkidir. Toprak yüzeyini örten, düzenli bir dağılım gösteren bitki topluluğu olan çim, artık günümüzde gereksinim duyulan alanlar olarak nitelendirilmektedir (Özcan 2007).

Çim bitkisinin iyi gelişmesi toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilişkilidir. Toprakların bu özelliklerinin iyileştirilmesi için toprağa organik kökenli birçok organik materyal ilavesi yapılmaktadır. Çim alanlarda ekim veya dikim yapılacak toprağın çok kumlu veya killi olmaması, yeterince organik madde ve bol besin maddesi içermesi gerekir (Avcioğlu & Gül 1997). Tohum atıldıktan sonra 1 cm kalınlığında kapak gübresi atılmalı ve sıkıştırılmalıdır. Başarılı ve sürekli çim alanı oluşturmada önemli ikinci aşama, toprak hazırlığının (tesviye, temel gübreleme, drenaj, tırmıklama vb.) yanında, özellikle tohumun üstünü örtecek olan üst kapak materyalinin seçimi ve özellikleridir. Bu amaçla genellikle yanmış ahır gübresi ve torf gibi çeşitli organik yapıları materyaller kullanılmaktadır. Ancak bu materyallerin temini ve istenilen kalitede bulunamaması, alternatif materyallerin araştırılmasının önemini artırmıştır. Üst kapak materyali olarak ahır gübresi kullanıldığında dekara 4-5 ton gübrenin veya benzeri organik materyalin kullanılması gerektiği bildirilmiştir (Munsuz & Ünver 1981). Aşık (2001), çay atığı kompostunun çim alan oluşturmada kullanılabilirliği ile ilgili yürüttüğü bir çalışmada, bazı fenolojik ve morfolojik özelliklerde kompostun, peat ve ahır gübresinden daha etkili olduğunu bildirmiştir. Çeşitli atıklardan elde edilen kompostlarla yapılan çalışmalarda, çim bitkisinin gelişiminde, materyallerin özelliklerine bağlı olarak farklı sonuçlar elde edildiği birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Farrel-Poe et al 1997; İç & Gürsel 2008; Fetter 2013).

Fındık zurufu, Doğu Karadeniz Bölgesi başta olmak üzere, tüm bölgede yetiştiriciliği yaygınlaşan fındık bitkisinin hasat artığıdır. Hasat sonunda her yıl ortalama 500 000 ton kuru fındık zurufu açığa çıkmakta ve değerlendirilmeyi bekleyen bir potansiyel olarak bulunmaktadır. Kacar & Katkat (1998), fındık zurufunu, pH ve tuzluluk bakımından da uygun değerlere sahip olduğunu, kapsadığı besin elementleri bakımından ise, azot sınır değerler içerisinde yetersiz miktara sahipken, fosfor, potasyum ve mikro elementler fazla ve yeter değerlere sahip önemli bir atık olarak değerlendirilmişlerdir. Çalışkan et al (1996) tarafından fındık zurufunun kompostlama çalışmaları yapılmış, kompostlanmış fındık zurufunun, organik materyal olarak kullanılabilir özelliklere sahip olduğu (Bender Özenç 2005), kompostlanmış fındık zurufunun kısa dönemde toprakların fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumlu yönde geliştirdiğini belirtmişlerdir (Zeytin & Baran 2003; Bender Özenç & Özenç 2008). Gardner (2004) tarafından, bazı solucan türleri ile organik atıkların parçalanma işlemi sonucunda elde edilen vermikompost çeşitliliği özellikle golf sektöründe, çim yönetimi için gübre malzemesi olarak pazarlandığı, vermikompost kaynağı ve uygulama oranına bakılmaksızın, uygulamadan sonra 6 haftalık bir dönemde biçim veriminin görsel kalitesinde küçük farklılıklar gözlemlendiği ifade edilmiştir. Benzer şekilde, güneybatı Amerika'da çim alanlarına uygulanmak üzere organik kaynaklı gübrelerin yaygın şekilde satılmalarına rağmen, bunların çim performansına etkileri ile ilgili sınırlı sayıda araştırmalar olduğu belirtilmiştir (Guertal & Green 2012).

Sahip olduğu özelliklere dayanarak, fındık zuruf kompostunun çim alanı tesisinde örtü materyali olarak kullanımını belirlemek, yaygın olarak kullanılan ahır gübresiyle

karşılaştırmalı olarak çim bitkisinin vejetatif özellikleri ile bazı besin kapsamaları üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışma, 2013-2014 tarihleri arasında Sinop İli Gerze İlçesinde önceden tütün üretimi yapılan, fakat daha sonra uzun bir süre boş bırakılan bir tarlada yürütülmüştür. Denemenin yürütüldüğü ilçede yaz ve kış aylarında sıcaklık ortalaması arasında çok büyük fark bulunmamaktadır. Denemenin yürütüldüğü 2014 yılı ilkbahar-yaz dönemleri içerisinde tarımsal ve hidrolojik kuraklık sorunları yaşanmıştır. Bu bilgilere ait Sinop Meteoroloji Müdürlüğünden temin edilen veriler Çizelge 1’ de verilmiştir.

Çizelge 1. Sinop ili Gerze ilçesi 2013-2014 yılları ve uzun yıllar ortalamasına (UYO) ait iklim verileri
Table 1. Climate datas of Sinop province Gerze district for 2013-2014 years and long years average

Aylar	Sıcaklık (°C)			Yağış (mm)		
	2013	2014	UYO	2013	2014	UYO
Ocak	-	9.3	6.9	-	13.7	74.5
Şubat	-	8.6	6.5	-	17.4	50.1
Mart	-	9.4	7.5	-	64.2	49.5
Nisan	-	11.9	10.7	-	47.8	39.2
Mayıs	-	17.1	15.0	-	26.4	24.5
Haziran	-	21.4	19.8	-	29.2	33.5
Temmuz	23.6	24.3	22.7	53.3	29.1	33.6
Ağustos	24.7	25.5	23.0	15.3	66.0	42.9
Eylül	19.7	21.3	19.9	144.8	95.8	66.5
Ekim	14.7	16.7	16.2	122.0	129.5	89.0
Kasım	13.5	-	12.4	24.7	-	83.3
Aralık	7.0	-	9.3	79.3	-	89.4

*Sinop meteoroloji istasyonu kayıtları

Kullanılan fındık zuruf kompostu, Ordu İlinde fındık tarımı yapılan bahçelerden hasat edilen fındık dış kabuklarından hazırlanmıştır. Fındık zurufları çuvallarından çıkarılarak düz bir alanda yığın haline getirilmiştir. Yığınlar oluşturulurken, kompostlaşma işlemine yardımcı olması için yığın aralarına az miktarda suni azot gübresi ile kireç uygulaması yapılmış ve yığının üzeri mikroorganizmaların daha sağlıklı çalışabilmesi için uygun sıcaklığı oluşturmak amacıyla naylon bir örtü ile örtülmüştür. İki günde bir mikroorganizmaların

aktivitesi sonucu oluşan sıcaklığı dağıtmak ve nemi sağlamak amacıyla sulanarak karıştırılmıştır. Bu şekilde kompost 5-6 ay arasında bir sürede yeterli olgunluğa gelmiştir.

Diğer organik materyal olan hayvan gübresi, Sinop İli Gerze İlçesinin muhtelif köylerinden getirilerek elenmiş ve denemede kullanılmak üzere hazır duruma getirilmiştir. Çim tohumları Gerze Belediyesi'nin çevre düzenlemesinde kullandığı tohumlardan (Semences Fourrageres) temin edilmiştir.

Örtü materyali olarak kullanılacak olan organik materyaller, hacimsel olarak değişik oranlarda ayrı ayrı karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar şöyledir:

% 100 Hayvan Gübresi (HG, kontrol)

% 100 Fındık Zuruf Kompostu (FZK)

% 75 FZK + % 25 HG

% 50 FZK + % 50 HG

% 25 FZK + % 75 HG

2.1. Denemenin Kurulması

Tesadüf blokları deneme desenine göre 4 paralelli olarak 20 parsel üzerinde kurulmuştur. Çalışmada yer alan her bir parsel 1.5 m x 2.0 m = 3.0 m² olup, toplam alan 60 m² 'dir. Parseller ve bloklar arasında etkileşim olmaması için 0.5 m aralık bırakılmış, yaklaşık 100 m²' lik bir alanda deneme kurulmuştur. Parseller oluşturulduktan sonra, uygulamalar rastlantısal olarak parsellere dağıtılmıştır. Denemen alanında toprak hazırlığı aşamasında yabancı ot temizliği, kaba tesviye, ince tesviye, tırmıklama gibi gerekli olan ön işlemler yapılmıştır. Çim tohumları her bir parsele göre 60 g tohum m⁻² olacak şekilde hesaplanmış, ayrı ayrı muhafaza edilmiş ve her bir parsele 180 g çim tohumu elle serpilerek ekilmiştir. Organik materyaller 4 mm' lik elekten elenmiş, sonrasında ayrı bir yerde karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş, belirlenen oranlarda karıştırılarak ayrı ayrı örtü materyali olarak kullanılmak üzere siyah polietilen torbalarda muhafaza edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan üst örtü materyalleri tohumların üzerini kapatmak için kullanılmış ve yuvakla sıkıştırılma işlemi yapıldıktan sonra parseller sulanmıştır. Deneme 16 ay sürmüş, bu süre boyunca 4 biçim (Eylül 2013, Kasım 2013, Nisan 2014, Ağustos 2014) yapılmıştır.

2.2. Analiz Yöntemleri

Ekim işleminden sonra tüm parseller, ilk haftalarda her gün, diğer haftalarda yağış durumuna göre belirli aralıklarla sulanarak, çıkış işlemlerinin düzenli olması sağlanmış, gerektiğinde yabancı ot kontrolü elle yapılmıştır. Bitkilerin büyüme boylarına göre deneme sonuna kadar 2-3 cm yükseklikte el makasıyla 4 biçim yapılmış, ekimden sonraki ilk haftalarda çıkış hızı (çimlenme) gözlemlenmiş, yaklaşık eşit oranda karıştırılarak hazırlanan ortamlarda çıkışın daha iyi olduğu görülmüştür. Bitki gelişimini takip etmek amacıyla bazı fenolojik ve morfolojik özellikler belirlemek için Yeşil ot verimi ve kuru ot verimi Gül (1997)'e göre hesaplanmıştır. Kuru madde oranı Kacar (1984)'e göre, dip kaplama ve kıştan çıkış durumu

Yazgan et al (1992)' na göre belirlenmiştir. Denemenin kurulduğu alana ait toprak özellikleri ve örtü materyali olarak kullanılan materyallere ve hazırlanan karışımlara ait özelliklerin belirlenmesi amacıyla da analizler yapılmıştır. Toprak bünyesi hidrometre yöntemiyle (Bouyoucos 1951), hacim ağırlığı, Blake & Hartge (1986), tarla kapasitesi Klute (1986), toprak reaksiyonu (pH) ve tuzluluk (EC) (U. S. Salinity Lab. Staff 1954), organik madde (Nelson & Sommers 1982), toplam azot (Bremner 1965), yarayışlı fosfor (Bray & Kurtz 1945), yarayışlı potasyum (Knudsen et al 1982)' de belirtildiği şekilde yapılmıştır. Organik materyallere ve karışımlara ait analizlerde hacim ağırlığı (De Boodt et al 1973), pH ve EC (Gabriels & Verdonck 1992), organik madde (DIN 11542 1978), toplam azot (Bremner 1965), bitkide fosfor ve potasyum (Chapman et al 1961)'e göre belirlenmiştir.

Deneme sonunda elde edilen veriler "JUMP" paket programında tesadüf parselleri deneme desenine göre varyans analizi ile analiz edilmiş ve istatistiksel olarak önemli bulunan sonuçlarda, uygulamalar arasındaki farklılığı belirlemek için % 5 önem düzeyinde LSD çoklu karşılaştırma testi uygulanmış, sonuçlar ortalamaların yanında harfli gösterim şeklinde ifade edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Çim alanı oluşturulmasında denemenin kurulduğu alandaki toprak killi tın bünyeye sahip olup, nötr pH ' lı ve tuzluluk sorunu taşımamaktadır. Kapsadığı nem içeriği bakımından tarla kapasitesinde % 26.55 su tutmakta olup, yeter düzeyde nem içeriğine sahiptir. Deneme toprağı organik madde, azot, fosfor ve potasyum bakımından ise yetersiz düzeydedir (Çizelge 2). Materyallerin fiziksel özellikleri incelendiğinde fındık zurufundan elde edilen kompostun hacim ağırlığı düşük olup dolayısıyla havalanma kapasitesi daha yüksek iken, hayvan gübresi daha yüksek hacim ağırlığına sahip olup, kolay alınabilir su içeriği bakımından ideal değere sahiptir. Kimyasal özellikleri bakımından ise, fındık zuruf kompostu daha yüksek organik madde içeriğine sahip iken, temel besin elementi kapsamı bakımından hayvan gübresinin daha zengin olduğu görülmekte; her iki materyal sahip oldukları özellikler bakımından birbirini tamamlayan niteliktedirler.

Çizelge 2. Deneme alanı toprağı ve materyallere ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler

Table 2. Some physical and chemical properties of the trial land soil and the materials

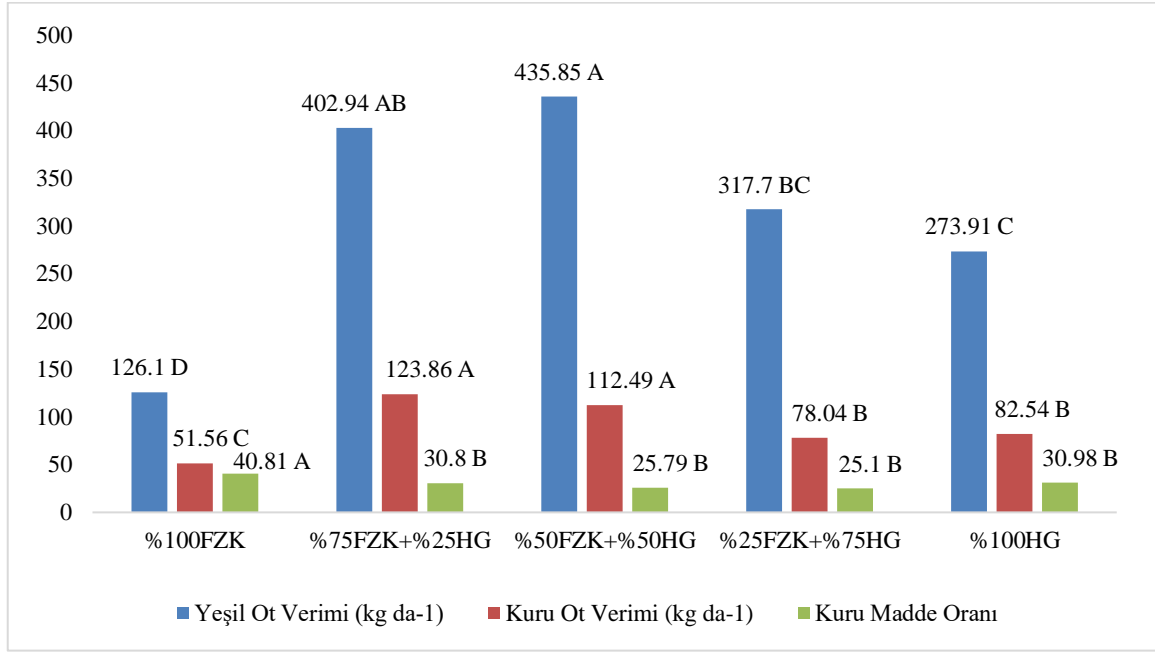
Materyal	HA	KAS	HK	pH	EC	OM	N	P	K
	(g cm ⁻³)	(%)	(%)		(dS m ⁻¹)	(%)	(%)	(%)	(%)
FZK	0.15	10.98	24.59	6.85	0.065	62.56	1.12	0.19	0.36
HG	0.33	26.58	16.05	6.60	0.042	52.58	1.29	0.25	0.50
Toprak		TK (%)							
	1.25	26.55		7.23	1.87	2.43	0.14	5.82	0.38
								(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)

FZK: Fındık Zuruf Kompostu, HG: Hayvan Gübresi, HA: Hacim Ağırlığı, KAS: Kolay Alınabilir Su İçeriği, HK: Havalanma Kapasitesi,

TK: Tarla Kapasitesi, OM: Organik Madde

3.1. Yeşil Ot ve Kuru Ot Verimi

Fındık zuruf kompostu ve hayvan gübresi ile hazırlanan örtü materyallerinin çim bitkisinin incelenen bitkisel özellikleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli farklılıklar meydana getirdiği belirlenmiştir (Şekil 1). Şekilde görüleceği üzere, yeşil ve kuru ot verimi üzerine örtü materyali olarak % 100 FZK ortamının etkisi en düşük çıkmış (126 kg da⁻¹ yeşil ot verimi, 51.56 kg da⁻¹ kuru ot verimi), en yüksek değerler % 75 FZK + % 25 HG ve % 50 FZK + % 50 HG ortamlarında elde edilmiştir (435.85 kg da⁻¹ yeşil ot verimi, 123.86 kg da⁻¹ kuru ot verimi).



Şekil 1. Çim bitkisinin yeşil ot ve kuru ot verimi ile kuru madde oranı üzerine uygulamaların etkisi

Figure 1. Effect of the applications on the of fresh and dry grass yield and the dry matter ratio of lawn plant

Tek başına fındık zuruf kompostunun etkisi düşük olurken, kontrol grubu olarak değerlendirilen % 100 HG ortamına göre, fındık zuruf kompostu ve hayvan gübresinin % 50 oranında karıştırılarak örtü materyali olarak kullanılmasının yeşil ot veriminde % 59, % 75 fındık zuruf kompostu varlığında kuru ot veriminde % 50 oranında artış sağlamıştır. Çim bitkisinin iyi gelişmesi toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Bu özelliklerin iyileştirilmesi veya ideale yaklaştırılması için organik kökenli materyallerin kullanılması tercih edilmelidir. Fındık zuruf kompostu, havalanma kapasitesi bakımından daha yüksek değere sahip iken, hayvan gübresi kullanılabilir su içeriği bakımından daha ideal değere sahiptir (Çizelge 2). Bu nedenle, bu iki materyalin aynı oranda karıştırılarak kullanılması, bitkinin hem sudan yararlanmasını hem de köklerin yeterince havalanmasını sağlamış ve bitki gelişiminin daha iyi olmasını teşvik etmiştir. Fındık zuruf kompostunun topraklara karıştırılması ile toprakların su tutma ve havalanma kapasitesinin arttığı (Zeytin

& Baran 2003), kimyasal özelliklerini de iyileştirdiği, organik madde ve organik karbon içeriğinin yükseldiği (Özenç & Çalışkan 2001) belirtilmiştir. Buna göre, geleneksel olarak kullanılan hayvan gübresinin temin edilmediği koşullarda fındık zuruf kompostu karıştırılarak hazırlanan örtü materyallerinin kullanılabilmesi söylenebilir. Le Villio et al (2004), kompost ve hayvan gübresi karışımlarının topraklarda önemli bir düzenleyici olduğunu belirtmişlerdir. Çim alanlarda ekim veya dikim yapılacak toprağın çok kumlu veya killi olmaması, yeterince organik madde ve bol besin maddesi içermesi gerekir. Eğer toprak bu özelliklere sahip değilse toprağı ıslah etmek için ortamın ihtiyacına göre organik veya inorganik materyaller karıştırılmalıdır. Organik gübreler sınırlı miktarda bitki besin maddesi içerdiğinden mineral gübreleme amacıyla değil, toprağı iyileştirici ve kök gelişmesini artırıcı unsurlar olarak dikkate alınmalıdır (Avcıoğlu & Gül 1997). Diğer taraftan, yeşil alan tesisinde atık su arıtma çamuru uygulamalarının (Küçükhemek et al 2005; Çelebi et al 2011a), çay atığı kompostunun (Aşık & Kütük 2012) çiftlik gübresinden daha yüksek yeşil ot verimi alınmasını sağladığı belirtilmiştir.

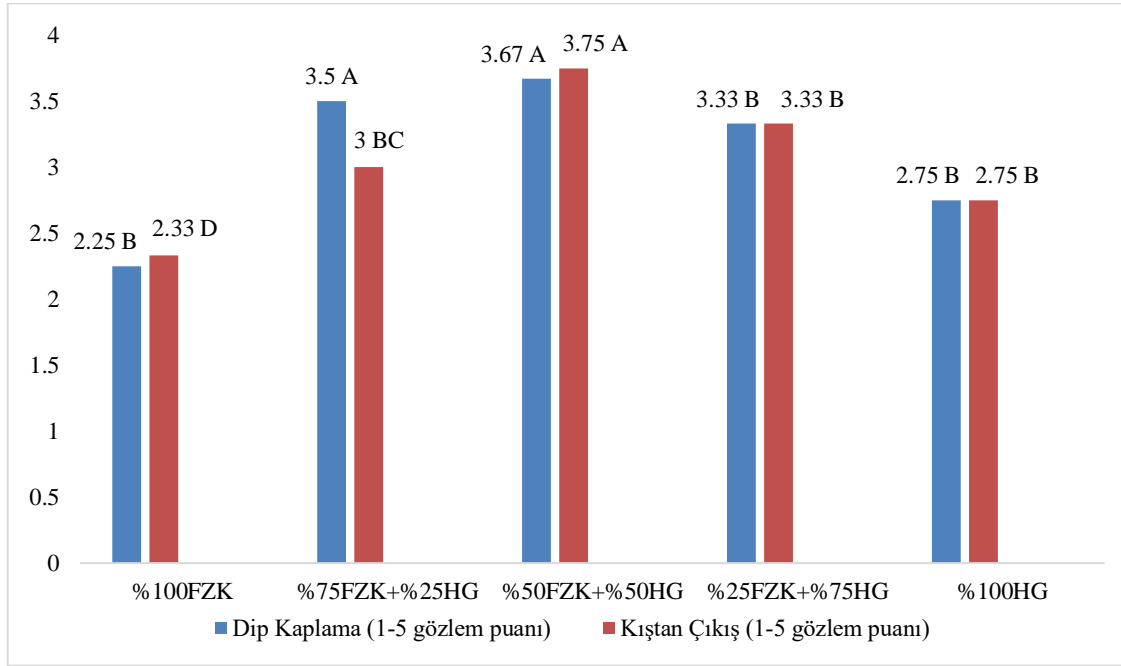
3.2. Kuru Madde Oranı

Şekil 1' de görüleceği gibi, örtü materyali olarak sadece fındık zuruf kompostu kullanıldığında ortamdaki bitkilerin kuru madde oranı en yüksek (% 40.81) çıkmış olup, en düşük kuru madde oranı % 25 FZK + % 75 HG ortamında (% 25.10) elde edilmiştir (p<0.05). Fındık zuruf kompostunun düşük su tutma kapasitesi (Çizelge 2), nedeniyle bitkiler daha seyrek ancak kalın ve kaba bir oluşum göstermiş, dolayısıyla da kuru madde miktarında artışa neden olmuştur. Örtü materyali olarak fındık zuruf kompostuna hayvan gübresi karıştırılma oranı artığında kuru madde oranı azalmış, yani bitkilerin daha uzun süre canlılığının devam edeceği sonucuna varılmıştır. Alagöz (1994), çim tesisinde çıkışın engellenmesi, toprak üzerinde boşlukların kalması gibi olumsuz etkileri gidermek için organik materyallerin karıştırıldığı kapak örtüsü kullanılması gerektiğini ifade etmiştir. Örtü materyali olarak kullanılan organik materyaller ve kompostlar sahip oldukları özelliklere göre farklı etkiler oluşturmaktadır. Kacar et al (1980), Aşık & Kütük (2012), yaptıkları çalışmalarda çay atığı kompostunun çim bitkisinin kuru madde oranında artış sağladığını bildirmişlerdir. Dede et al (2009), tarafından fındık zurufuna atık su arıtma çamuru ilavesinin süs bitkisi yetiştiriciliğinde, bitki gelişimini olumlu etkilediği ifade edilmiştir.

3.3. Dip Kaplama Kabiliyeti ve Kıştan Çıkış Durumu

Bu iki özellik çıplak gözle gözlemlenerek, 1: çok zayıf, 2: zayıf, 3: orta, 4: iyi, 5: çok iyi şeklinde oluşturulmuş olan skalaya göre karar verilerek belirlenmiştir. Şekil 2' de görüldüğü üzere her iki özellikte de % 50 FZK + % 50 HG karışımının bulunduğu parsellerde (dip kaplama kabiliyeti için 3.67, kıştan çıkış durumu için 3.75) en iyi gözlem puanı elde edilmiş olup, gözlem puanının en zayıf olduğu parseller % 100 FZK (dip kaplama kabiliyeti için 2.25, kıştan çıkış durumu için 2.33) olmuştur. Diğer incelenen özelliklere bakıldığında da, tek başına zuruf kompostu kullanılan parsellerde daha seyrek, kalın, bitki yoğunluğu daha az olacak şekilde çim gelişimi gerçekleşmiş, çim tesisinde tek başına yeterli bir materyaller olmamıştır. Diğer taraftan, denemenin kurulduğu dönem yıllar ortalaması bakımından sıcaklıkların fazla olması, beklenen sonuçlara ulaşmamızı engellemiştir. % 50 FZK + % 50 HG karışımının uygulandığı ortamdaki çim bitkisinin dip kaplaması % 100 FZK uygulamasının olduğu ortama oranla % 38.69, % 100 HG uygulamasının olduğu ortama oranı % 25.06 daha fazla bulunmuştur. Örtü materyali olarak kullanılan fındık zuruf

kompostu ve hayvan gübresi fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından birbirini tamamlayan nitelikte olması (Çizelge 2), bu iki materyalin eşit miktarlarda kullanılarak hazırlandığı ortam en etkili ortam olmuştur. Miller ve Henderson (2012), evsel atık suları ile sulanan arazilerin dip kaplama değerinin sentetik gübrelemeden daha fazla olduğunu belgelemiştir. Demiroğlu et al (2010), dip kaplama değerlerinin aylara, mevsimlere, çeşitlere (Doğrul 2013) ve çim türlerine göre % 35.8 - % 98.3 arasında değiştiğini (Çelebi et al 2011b) bildirmişlerdir.



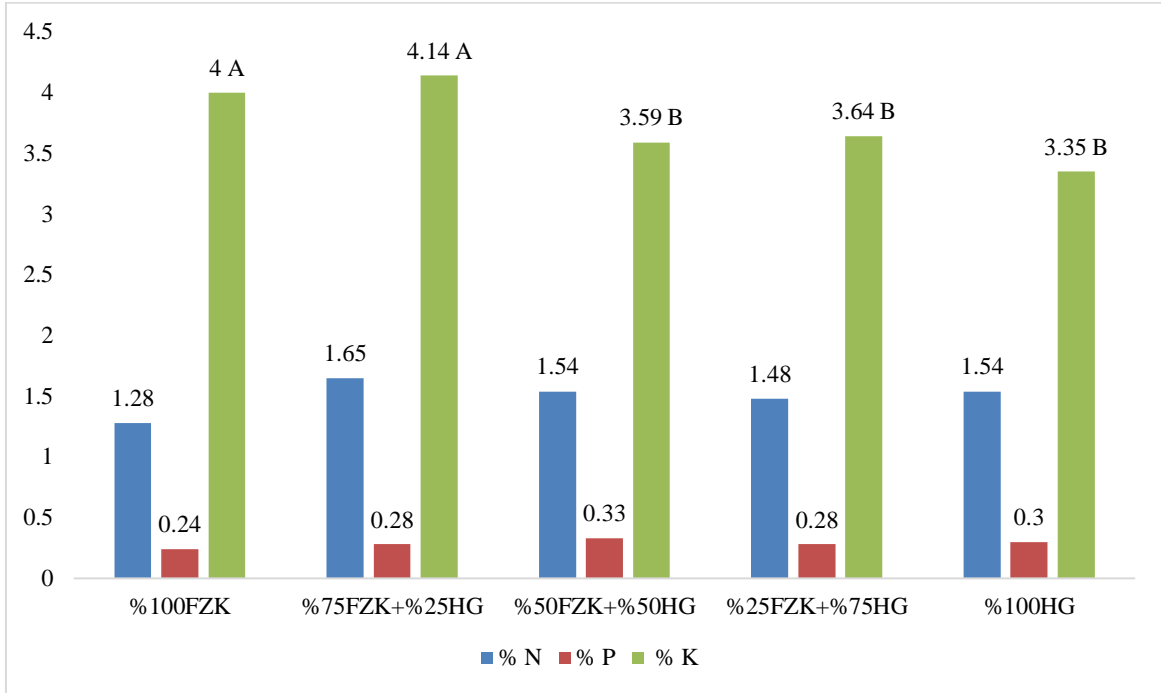
Şekil 2. Çim bitkisinin dip kaplama ve kıştan çıkış durumu üzerine uygulamaların etkisi
Figure 2. Effect of the applications on the basal covering and resistance to winter of lawn plant

3.4. Bitkide Azot, Fosfor ve Potasyum İçerikleri

Fındık zuruf kompostu ve hayvan gübresinin farklı oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan örtü materyallerinin çim bitkisinin azot ve fosfor besin elementi içerikleri üzerine önemli farklılıklar meydana getirmezken, potasyum içeriğinde istatistiksel olarak ($p < 0.01$) önemli farklılıklar meydana getirmiştir (Şekil 3).

Toplam azot ve fosfor içeriği rakamsal olarak değerlendirildiğinde azot, örtü materyali olarak % 75 FZK + % 25 HG karışımının uygulandığı çim bitkilerinde % 1.65, fosfor % 50 FZK + % 50 HG ortamındaki bitkilerde % 0.33 olarak en yüksek bulunmuştur. Bu değerler Jones (1980) tarafından belirtilen çim bitkisi için yeterli fosfor içeriğini sağladığını (% 0.1 - 0.4) göstermektedir. % 100 FZK kullanıldığı koşullarda ise en düşük azot ve fosfor içerikleri elde edilmiştir. Fındık zuruf kompostu kapsadığı besin elementleri bakımından, azot ve fosfor sınır değerler içerisinde yetersiz miktara sahipken, potasyum ve mikro elementler fazla ve yeter değerlere sahiptir (Kacar & Katkat 1998). Bu nedenle, örtü materyali olarak zuruf kompostu kullanımının bu iki özellik üzerine doğrudan bir etki yaratmadığı düşünülmektedir. Çim bitkisinin potasyum içeriği yapılan uygulamalarda % 3.35-4.14

arasında bulunmuş; bu değerler Jones (1980) tarafından belirtilen çim bitkisi için yeterli potasyum içeriğini sağladığını (%1.0-2.5) göstermektedir. En yüksek potasyum içeriği % 75 FZK + % 25 HG karışımı ile % 100 FZK kullanıldığı bitkilerden elde edilmiştir (% 4.14, % 4.00). Organik kaynaklı gübreleri kullanımı ile ilgili olarak; arıtma çamurunun kompost olarak uygulanmasının çim gelişimi için gerekli besin elementi içeriğini artırdığı (Cheng et al 2007); inorganik çözünebilir N kaynaklı gübreler ile organik N kaynaklı olanlardan daha yüksek azot ve verim değerlerine ulaşıldığı (Guertal & Green 2012) belirtilmiştir. Salman & Avcıoğlu (2010), yeşil alan oluşturmada kullandıkları palmorganik gübrenin yeterli düzeyde olmadığını, çalışmada ek gübrelemeye ihtiyaç duyulduğunu ifade etmişlerdir.



Şekil 3. Çim bitkisinin toplam azot, fosfor ve potasyum içeriği üzerine uygulamaların etkisi

Figure 3. Effect of the applications total nitrogen, phosphorus and potassium contents of lawn plant

Kacar & Katkat (1998), fındık zuruf kompostunun potasyum içeriğinin sınır değerlerin üzerinde olduğunu; Özenç & Çalışkan (2001), zuruf kompostu uygulamasının toprağın azot ve potasyum oranlarını artırdığını, ancak verim üzerine mineral gübrelerin daha fazla etkisi olduğunu, Demir et al (2006), toprak düzenleyicisi olarak fındık zurufu kullanıldığında, toprağın organik karbon ve potasyum içeriğinin arttığı ifade edilmiştir. Aşık & Kütük (2012), çim bitkisinin potasyum içeriği üzerine en iyi çay atık kompostunun geldiğini bildirmiştir. Bunu hayvan gübresi ve peatin takip ettiğini bildirilmiştir.

4. Sonuç

Elde edilen bulgular, fındık zuruf kompostunun çim alan oluşturulmasında örtü materyali olarak tek başına kullanımının yetersiz olduğunu göstermiştir. Özellikle organik madde

kaynaklarının yetersiz ve teminin gittikçe zorlaştığı günümüzde, önemli miktarlarda atıl durumda olan fındık zuruf kompostunun hayvan gübresi ile birlikte % 50 FZK + % 50 HG ve % 75 FZK + % 25 HG hazırlanan örtü materyallerinin uygun koşulları sağladığı görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri kapsamında (TF-1301 nolu proje) desteklenmiştir.

Kaynaklar

1. Açıkgöz E (1994). Çim Alanlar Yapım Ve Bakım Tekniği. Çevre Peyzaj Mimarlığı Yay. No:4, 204, Bursa
2. Alagöz Z, Yılmaz E & Öktüren F (2006). Organik materyal ilavesinin bazı fiziksel ve kimyasal toprak özellikleri üzerine etkileri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 19(2): 245-254
3. Aşık B B (2001). Çay atığı kompostunun çim alanların oluşturulmasında kullanımı. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
4. Aşık B B & Kütük C (2012). Çay atığı kompostunun çim alanların oluşturulmasında kullanım olanağı. *U.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi* 26(2): 47-57
5. Avcıoğlu R & Gül A (1997). Bazı yeşil alan buğdaygillerinin ege bölgesi sahil kuşağında kullanıma uygunluğu ve değişik çim yatağı üzerindeki performansının araştırması. Ege Üniversitesi Araştırma Fonu Proje No:94-ZRF-023, Bornova-İzmir
6. Bender Özenç D (2005). Usage of hazelnut husk compost as growing medium. Proceedings of The Sixth International Congress on Hazelnut. *Acta Hort.* 686: 309-319
7. Bender Özenç D & Özenç N (2008). Short-term effects of hazelnut husk compost and organic amendment applications on clay loam soil. *Compost Science & Utilization* 16(3): 192-199
8. Blake G R & Hartge K H (1986). Bulk Density, Particle Density. In: Methods of Soil Analysis. Part I, ASA-SSSA, Madison, WI, 363-382
9. Bouyoucos G D (1951). A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of the soil. *Agronomy Journal* (9): 434-438
10. Bray R H & Kurtz L T (1945). Determination of total organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Science* 45: 39-45
11. Bremner J M (1965). Total Nitrogen. In methods of soil analysis. (Ed. C A Black), *American Society of Agronomy*, Madison, WI, Agronomy No:9, Part 2, 1149-1178
12. Chapman H D, Pratt P F & Parker F (1961). Methods of Analysis for Soils, Plant and Waters. University of California, Division of Agricultural Sciences
13. Cheng H, Xu W, Liu J, Zhao Q, He Y & Chen G (2007). Application of composted sewage sludge (CSS) as a soil amendment for turfgrass growth. *Ecological Engineering* 29: 96-104

14. Çalışkan N, Koç N, Kaya A & Şenses T (1996). Fındık zurufundan kompost elde edilmesi. Fındık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Sonuç Raporu, s. 41, Giresun
15. Çelebi Ş Z, Arvas Ö, Şahar A K & Yılmaz İ H (2011a). Atıksu arıtma çamurunun yeşil alanlarda tesis gübresi olarak kullanılması. *Harran Üniv. Ziraat Fakültesi Dergisi* 15(3): 1-8
16. Çelebi Ş Z, Arvas Ö, Çelebi R & Yılmaz İ H (2011b). Rizomlu kırmızı yumak (*Festuca rubra* var. *Rubra*) ile tesis edilen yeşil alanda atıksu arıtma çamurunun tesis gübresi olarak değerlendirilmesi. *Ekoloji* 20,78: 18-25
17. De Boodt M, Verdonck O & Cappaert I (1973). Method for measuring the water release curve of organic substrates. *Proc. Sym. Artificial Media in Horticulture*, 2054-2062
18. DIN 11542 (1978). Torf für Gartenbau und Landwirtschaft, Germany
19. Dede Ö H, Özdemir S & Dede G (2009). Fındık zurufu ve arıtma çamurlarının tek yıllık süs bitkisi yetiştiriciliğinde kullanılması. *II. Ulusal Arıtma Çamurları Sempozyumu*, 04-06 Kasım, İzmir
20. Demir Z, Gülser C, Candemir F & İç S (2006). Organik düzenleyiciler olarak fındık zurufu ve tütün atıklarının toprağın bazı kimyasal özelliklerine etkileri. *Türkiye 3. Organik Tarım Sempozyumu*, 1-4 Kasım, Yalova, s. 542-550
21. Demiroğlu G, Geren H, Kır B & Avcioglu R (2010). Performances of some cool season turfgrass cultivars in Mediterranean environment: II. *Festuca arundinacea* Schreb., *Festuca ovina* L., *Festuca rubra* spp. *rubra* L., *Festuca rubra* spp. *trichophylla* Gaud and *Festuca rubra* spp. *commutata* Gaud. *Turkish Journal of Field Crops* 15(2): 180-187
22. Doğrul M S (2013). Arıtma tesisi sularının çim bitkisi üzerine etkileri. Yüksek lisans tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır
23. Farrel-Poe K, Koenig R, Miller B & Barnhill J (1997). Using compost in Utah turf applications. http://extension.usu.edu/files/publications/factsheet/HG_Compost_03.pdf
24. Fetter J C, Brown R N & Amador J A (2013). Effectiveness of squid hydrolystae as a Home Lawn Fertilizer. *Hortscience* 48(3): 380-385
25. Gabriels R & Verdonck O (1992). Reference methods for analysis of compost. In: Composting and compost quality assurance criteria. 173-183
26. Gardner D S (2004). Use of vermicomposted waste materials as a turfgrass fertilizer. *Hort Technology* 14(3): 372-375
27. Guertal E A & Green B D (2012). Evaluation of fertilizer sources for south-eastern (USA) turfgrass maintenance. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science* 62(1): 130-138
28. Gül A (1997). Bazı yeşil alan buğdaygillerinin ege bölgesi sahil kuşağında kullanma uygunluğu ve değişik çim yatağı üzerindeki performansının araştırılması. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
29. İç S & Gürsel C (2008). Tütün atığının farklı bünyeli toprakların bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkisi. *OMÜ Zir. Fak. Dergisi* 23(2):104-109
30. Jones J R (1980). Turf Analysis. *Golf Course Manage.* 48(1):29-32

31. Kacar B, Kovancı I & Atalay İ Z (1980). Utilization of the tea waste products of tea factories in agriculture. *A.Ü.Z.F. Yıllığı* 29 (1): 158-173
32. Kacar B (1984). Bitki Besleme Uygulama Kılavuzu. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 899, Ders Kitabı: 250, Ankara, s. 317
33. Kacar B & Katkat A V (1998). Bitki Besleme. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayın No:127, VİPAŞ Yayınları: 3, Bursa, s. 595
34. Klute A (1986). Water retention. Laboratory methods. In: *Methods of soil analysis, Part II, ASA-SSSA, Madison, WI, 635-662*
35. Knudsen D, Peterson G A & Pratt P F (1982). Lithium, sodium and potassium. methods of soil analysis, Part II, ASA-SSSA, WI, 225-245
36. Küçükhemek M, Gür K, Uyanöz R & Çetin Ü (2005). Arıtma çamuru ve çiftlik gübresinin çim bitkisi verimine ve renk özelliğine etkisi. *Dokuz Eylül Üniversitesi I. Ulusal Arıtma Çamurları Sempozyumu Bildiri Kitabı: 25-26 Mart, İzmir, s. 375-384*
37. Le Villio M, Arrouays D, Deslais W, Clergeot D, Droussin J & Le Bissonnais Y (2004). Interest of the compost as source of organic matter to restore and maintain physical properties of French soils. *Symposium No: 57, p. 1529*
38. Miller N A & Henderson J (2012). Organic management practices on athletic fields: Part 1. The effects on color, quality, cover, and weed populations. *Crop Science* 52: 890-903
39. Munsuz N & Ünver İ (1981). Çim yetiştiriciliğinde perlit kullanımı. Ankara Üniv. Ziraat Fakültesi Toprak İlimi Kürsüsü, Etibank Matbaası, Ankara
40. Nelson D W & Sommers L E (1982). Total carbon, organic carbon and soil organic matter. In: *Methods of soil analysis, Part II, ASA-SSSA, Madison, WI, 539-579*
41. Özcan S (2007). Bazı çim bitkilerinin yetiştirilmesi üzerine farklı gübrelemenin ve arıtılmış atık su ile sulamanın etkileri. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 3 (1): 23-28
42. Özenç N & Çalışkan N (2001). Effect of husk compost on hazelnut yield and quality. *Acta Horticulturae* 556: 559-566
43. Salman A & Avcıoğlu R (2010). Bazı serin iklim çim bitkilerinin farklı gübre dozlarındaki yeşil alan performansları. *Ege Üniv. Ziraat Fakültesi Dergisi* 47(3): 309-319
44. U.S. Salinity Laboratory Staff (1954). Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U.S.D.A. Agricultural Handbook, No: 60
45. Yazgan M E, Ekiz H, Karadeniz N & Kendir H (1992). Ankara koşullarında yeşil saha tesisinde kullanılacak önemli çim türlerinin belirlenmesinde bazı morfolojik ve fenolojik karakterler üzerinde bir araştırma. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yayınları:1277, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler: 710, Ankara
46. Zeytin S & Baran A (2003). Influences of composted hazelnut husk on some physical properties of soils. *Bioresource Technology* 88, 241-244

Parametrik Esnek Yarı Gruplar

Yıldırım ÇELİK^{1*} , Zühal AYDOĞAN¹ 

¹Ordu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Ordu

(Geliş Tarihi/Recived Date: 26.03.2018; Kabul Tarihi/Accepted Date: 27.05.2018)

Öz

Bu çalışmada, parametrik esnek yarı grup kavramı verildi. Ayrıca bu kavramın temel özellikleri araştırıldı ve sonuçları arasındaki ilişkiler değerlendirildi.

Anahtar Kelimeler: Esnek küme, Yarı grup, Parametrik esnek yarı grup

Parametric Soft Semigroups

Abstract

In this paper, the concept of soft intersection semigroup is given. Also, basic properties of this concept are investigated and relationships between its results are introduced.

Keywords: Soft set, Semigroup, Parametric soft semigroup

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: ycelik61@gmail.com

1. Giriş

Esnek küme teorisi Molodtsov (1999) tarafından belirsizliklerle başa çıkabilmek için yeni bir matematiksel araç olarak ortaya konuldu. Esnek küme teorisi birçok yönü ile zengin bir uygulama potansiyeline sahiptir. Bu uygulamalardan bazısı Molodtsov (1999) tarafından kendi öncü çalışmasında gösterilmiştir. Son zamanlarda esnek küme teorisi üzerindeki çalışmalar hızlı bir şekilde ilerleme göstermiştir. Maji ve ark. (2003) esnek küme teorisinin uygulamalarını tanımladılar ve esnek küme teorisi üzerinde birçok işlemle çalıştılar. Chen ve ark. (2005) esnek kümelerin parametre dönüşümleriyle ilgili yeni tanımlar ortaya koydular ve bu tanımların kaba küme teorisi (Pawlak, 1982) ile olan ilişkisini incelediler. Pei ve Miao (2005) esnek kümelerle bilgi sistemleri arasındaki ilişkiyi tartıştılar. Maji ve ark. (2001) tarafından esnek kümeler bulanık alt kümelerle taşınarak bulanık esnek kümeler tanımlandı. Bu şekilde esnek kümeler için daha önceden bilinen tanım ve teoremler bulanık küme yapısına uyarlanmış oldu.

Esnek kümelerin cebirsel yapısı bazı bilim adamları tarafından incelendi. İlk olarak, Aktaş ve Çağman (2007) esnek grupların yapısını inceleyerek, esnek grupların bulanık alt kümeler ve kaba kümelerle olan ilişkisini değerlendirdiler. Ayrıca Molodtsov'un esnek kümelerle ilgili tanımını kullanarak esnek grupların bazı özelliklerini ortaya koydular. Jun (2008) esnek BCK-BCI cebirlerini tanımladı ve bununla ilgili çalışmalar yaptı. Feng ve ark. (2008) esnek yarı halka kavramını ifade ettiler ve esnek kümeler için mevcut olan özellikleri yarı halka yapısına

uyarladılar. Ali ve ark. (2009) esnek kümeler için bilinen \cap, \cup gibi cebirsel yapıları yeniden düzenleyerek esnek kümelerde yeni ifadeleri oluşturdular. Çelik ve ark. (2011) esnek kümeleri halka yapısı üzerinde ele aldılar, esnek halka ve esnek ideal kavramlarını ortaya koydular. Aslam ve Qurashi (2012) esnek grup kavramını genişlettiler ve normal esnek grup, devirli esnek grup, değişmeli esnek grup gibi yeni yapıları tanımladılar. Feng ve ark. (2013) esnek kümeler üzerinde kongrüans bağıntısını tanımladılar ve bu bağıntıyı yarı gruplar üzerinde incelediler. Ali ve ark. (2010) bir yarı grup üzerinde esnek ideal, esnek quasi ideal ve esnek bi ideal kavramlarını ortaya koydular ve bunlara ait temel özellikleri araştırdılar.

Bu çalışmada biz parametrik esnek yarı grup kavramını vererek bu kavramın temel özellikleri ve sonuçları arasındaki ilişkileri değerlendirdik.

2. Genel Bilgiler

Tanım 2.1. $S \neq \emptyset$ ve “*” S üzerinde tanımlı bir ikili işlem olsun. Eğer her $a, b, c \in S$ için $a * (b * c) = (a * b) * c$ ise S ye bir yarı grup denir.

Tanım 2.2. $(S, *)$ bir yarı grup ve $A \neq \emptyset \subseteq S$ olsun. Eğer $A * A \subseteq A$ ise A ya S'nin bir alt yarı grubu denir. Eğer $A * S \subseteq A$ ise A ya S nin sağ ideali, $S * A \subseteq A$ ise A ya S nin sol ideali denir.

Tanım 2.3. (Çağman ve Enginoğlu, 2010) $U \neq \emptyset$ bir evren $E \neq \emptyset$ ve $A \subseteq E$ olsun. U üzerinde, $f_A: E \rightarrow P(U)$ dönüşümü ile verilen (f_A, E) ikilisine U üzerinde bir esnek küme denir. $f_A = \{(x, f_A(x)) : x \in E, f_A(x) \in P(U)\}$

Tanım 2.4. (Çağman ve Enginoğlu, 2010) $f_A, f_B \in S(U)$ olsun. $\forall x \in E$ için $f_A(x) \subseteq f_B(x)$ ise f_A ya f_B nin bir esnek alt kümesi denir ve $f_A \subseteq f_B$ şeklinde gösterilir.

Tanım 2.5. (Çağman ve Enginoğlu, 2010) $f_A, f_B \in S(U)$ olsun. $\forall x \in E$ için $f_{A \cup B}(x) = f_A(x) \cup f_B(x)$ olmak üzere $f_A \cup f_B = f_{A \cup B}$ şeklinde tanımlanan $f_A \cup f_B$ esnek kümesine f_A ve f_B nin birleşimi denir.

Tanım 2.6. (Çağman ve Enginoğlu, 2010) $f_A, f_B \in S(U)$ olsun. $\forall x \in E$ için $f_{A \cap B}(x) = f_A(x) \cap f_B(x)$ olmak üzere $f_A \cap f_B = f_{A \cap B}$ şeklinde tanımlanan $f_A \cap f_B$ esnek kümesine f_A ve f_B nin kesişimi denir.

Tanım 2.7. (Çağman ve Enginoğlu, 2010) $f_A, f_B \in S(U)$ olsun. $\forall (x, y) \in E \times E$ için $f_{A \wedge B}(x, y) = f_A(x) \cap f_B(y)$ olmak üzere $f_A \wedge f_B = f_{A \wedge B}$ şeklinde tanımlı $f_A \wedge f_B$ esnek kümesine f_A ve f_B nin \wedge - arakesiti denir.

Tanım 2.8. (Çelik ve ark., 2011) $f_A, f_B \in S(U)$ olsun. $\varphi: A \rightarrow B$ bir fonksiyon olsun. f_A nın φ dönüşümü altındaki görüntüsü $\varphi(f_A)$ ile gösterilir ve her $b \in B$ için

$$(\varphi(f_A))(b) = \begin{cases} \cup \{f_A(a) : a \in A \text{ ve } \varphi(a) = b\}, & \text{eğer } \varphi^{-1}(b) \neq \emptyset \\ \emptyset & \text{diğer durumda} \end{cases}$$

şeklinde tanımlanır.

f_B nin φ altındaki ters görüntüsü $\varphi^{-1}(f_B)$ ile gösterilir ve her $a \in A$ için $(\varphi^{-1}(f_B))(a) = f_B(\varphi(a))$ şeklinde tanımlanır.

Tanım 2.9. $f_A \in S(U)$ ve $\gamma \subseteq U$ olsun. $\{x \in A : f_A(x) \supseteq \gamma\}$ kümesine f_A nin γ -seviye kümesi denir ve $U(f_A; \gamma)$ ile gösterilir.

Tanım 2.10. f_s ve g_s U üzerinde esnek kümeler olsunlar. Her $x, y, z \in S$ için;

$$f_s \circ g_s = \begin{cases} \bigcup_{x=yz} \{f_s(y) \cap g_s(z)\} & x = yz \text{ iken} \\ \emptyset & \text{diğer durumda} \end{cases}$$

şeklinde tanımlanan $f_s \circ g_s$ 'ye f_s ve g_s 'nin parametrik esnek çarpımı denir.

Örnek 2.1. $S = \{a, b, c, d\}$ yarı grubu aşağıdaki gibi tanımlansın:

	a	b	c	d
a	a	a	a	a
b	a	a	a	a
c	a	a	b	a
d	a	a	b	b

$$U=D_3=\{\langle x, y \rangle : x^3 = y^2 = e, xy = yx^2\} = \{e, x, x^2, y, yx, yx^2\}$$

$$f_s(a) = \{e, x, y, yx\}, f_s(b) = \{e, x, y^2\}, f_s(c) = \{e, y, yx^2\}, f_s(d) = \{e, x, x^2, y\}$$

$$g_s(a) = \{e, y, y^2\}, g_s(b) = \{e, x, yx\}, g_s(c) = \{e, yx, yx^2\}, g_s(d) = \{e, y, yx\}$$

$b = cc, b = dc, b = dd$ olduğundan,

$$f_s \circ g_s(b) = \{f_s(c) \cap g_s(c)\} \cup \{f_s(d) \cap g_s(c)\} \cup \{f_s(d) \cap g_s(d)\} = \{e, y, yx, yx^2\}$$

Benzer şekilde $f_s \circ g_s(a) = \{e, x, y, yx\}$ ve $f_s \circ g_s(c) = f_s \circ g_s(d) = \emptyset$ dir.

Önerme 2.1. $f_s, g_s, h_s \in S(U)$ olsun. Bu takdirde;

i) $(f_s \circ g_s) \circ h_s = f_s \circ (g_s \circ h_s)$

ii) $f_s \circ g_s \neq g_s \circ f_s$

iii) $f_s \circ (g_s \cup h_s) = (f_s \circ g_s) \cup (f_s \circ h_s)$

$$(f_s \cup g_s) \circ h_s = (f_s \circ h_s) \cup (g_s \circ h_s)$$

iv) $f_s \circ (g_s \cap h_s) = (f_s \circ g_s) \cap (f_s \circ h_s)$

$$(f_s \cap g_s) \circ h_s = (f_s \circ h_s) \cap (g_s \circ h_s)$$

- v) Eğer $f_s \subseteq g_s$ ise $f_s \circ h_s \subseteq g_s \circ h_s$ ve $h_s \circ f_s \subseteq h_s \circ g_s$
- vi) $t_s, l_s \in S(U)$ iken $t_s \subseteq f_s$ ve $l_s \subseteq g_s$ ise $t_s \circ l_s \subseteq f_s \circ g_s$

Tanım 2.11. $X \subseteq S$ olsun.

$$S_X(x) = \begin{cases} U, & x \in X \text{ ise} \\ \emptyset, & x \notin X \text{ ise} \end{cases}$$

şeklinde tanımlanan S_X fonksiyonuna X 'in karakteristik fonksiyonu denir.

Açıkça görülüyor ki esnek karakteristik fonksiyon U üzerinde bir esnek kümedir.

Önerme 2.2. $X, Y \subseteq S$ yarı grubunun boştan farklı alt kümeleri olsun. Bu takdirde aşağıdaki özellikler geçerlidir:

- i) $X \subseteq Y$ ise $S_X \subseteq S_Y$ dir.
- ii) $S_X \cap S_Y = S_{X \cap Y}$ ve $S_X \cup S_Y = S_{X \cup Y}$
- iii) $S_X \circ S_Y = S_{XY}$

3. Parametrik Esnek Yarı Gruplar

Bu bölümde parametrik esnek yarı grup kavramını vereceğiz, bu kavrama ait bazı temel özellikleri araştıracağız ve sonuçları arasındaki ilişkiyi ortaya koyacağız.

Tanım 3.1. S bir yarı grup ve f_s, U üzerinde bir esnek küme olsun. Her $x, y \in S$ için $f_s(xy) \supseteq f_s(x) \cap f_s(y)$ ise f_s ye S nin parametrik esnek yarı grubu denir. Parametrik esnek yarı grubu kısaca PE-yarı grup olarak yazacağız.

Örnek 3.1. $S = \{a, b, c, d\}$ örnek 2.1 deki gibi bir yarı grup olsun.

$f_s, U = S_3$ simetrik grubu üzerinde bir esnek küme olsun.

$$f_s(a) = \{(1), (123), (132), (12)\}, \quad f_s(b) = \{(123), (12)\},$$

$f_s(c) = \{(12)\}, f_s(d) = \{(123)\}$ şeklinde tanımlanan f_s esnek kümesi U üzerinde bir PE-yarı gruptur.

Şimdi, $U = \left\{ \begin{bmatrix} x & 0 \\ x & 0 \end{bmatrix} : x, y \in \mathbb{Z}_4 \right\}$ şeklinde 2×2 türünde matrisini tanımlayalım.

U üzerinde g_s esnek kümesi aşağıdaki şekilde tanımlansın.

$$g_s(a) = \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 3 & 0 \end{bmatrix} \right\}, \quad g_s(b) = \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \right\}$$

$$g_s(c) = \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 3 & 0 \end{bmatrix} \right\}, \quad g_s(d) = \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 0 \end{bmatrix} \right\}$$

$g_s(dc) \not\subseteq g_s(d) \cap g_s(c)$ olduğundan g_s, U üzerinde PE-yarı grup değildir.

Eğer her $x \in S$ için $f_s(x) = U$ ise f_s, U üzerinde bir PE-yarı grup tur.

Bu şekildeki PE-yarı grupları \mathbb{S} ile göstereceğiz. Açıkca $\mathbb{S} = S_S$ dir. Yani her $x \in S$ için $\mathbb{S}(x) = U$ dur.

Önerme 3.1.

- i) $\mathbb{S} \circ \mathbb{S} \subseteq \mathbb{S}$
- ii) $f_s \circ \mathbb{S} \subseteq \mathbb{S}$ ve $\mathbb{S} \circ f_s \subseteq \mathbb{S}$
- iii) $f_s \cup \mathbb{S} = \mathbb{S}$
- iv) $f_s \cap \mathbb{S} = f_s$

Teorem 3.1. f_s, U üzerinde esnek bir küme olsun. f_s, U üzerinde PE-yarı gruptur $\Leftrightarrow f_s \circ f_s \subseteq f_s$.

İspat: f_s, U üzerinde PE-yarı grup olsun. $a \in S$ alalım.

Eğer, $(f_s \circ f_s)(a) = \emptyset$ ise $(f_s \circ f_s)(a) \subseteq f_s(a)$ dir. Böylece $f_s \circ f_s \subseteq f_s$ dir.

Diğer durumlarda;

$x, y \in S$ alalım öyleki $a = xy$ olsun. f_s, U PE-yarı grup olduğundan,

$$(f_s \circ f_s)(a) = \bigcup_{a=xy} (f_s(x) \cap f_s(y)) \subseteq \bigcup_{a=xy} f_s(xy) = \bigcup_{a=xy} f_s(a) = f_s(a)$$

Böylece, $f_s \circ f_s \subseteq f_s$ dir.

Tersine, $f_s \circ f_s \subseteq f_s$ olsun. $x, y \in S$ ve $a = xy$ alalım.

$$f_s(xy) = f_s(a) \supseteq (f_s \circ f_s)(a) = \bigcup_{a=xy} (f_s(x) \cap f_s(y)) \supseteq f_s(x) \cap f_s(y)$$

$f_s(xy) \supseteq f_s(x) \cap f_s(y)$ olduğundan f_s, U üzerinde PE-yarı gruptur.

Teorem 3.2. $X \neq \emptyset \subseteq S$. X, S nin alt yarı grubudur $\Leftrightarrow S_X, S$ nin PE-yarı grubudur.

İspat: Varsayalım ki, X, S nin alt yarı grubu olsun. O halde $XX \subseteq X$ dir.

Önerme 2.2 den $S_X \circ S_X = S_{XX} \subseteq S_X$ yazarız.

Böylece Teorem 3.1 den S_X, U üzerinde PE-yarı gruptur.

$x \in XX$ ve S_X, S nin PE-yarı grubu olsun. Teorem 3.1 den $S_X(x) \supseteq (S_X \circ S_X)(x) = S_{XX}(x) = U$.

Anlaşıyor ki, $S_X(x) = U$. Bunun sonucu olarak $x \in X$ dir. Böylece $XX \subseteq X$ ve X, S nin alt yarı grubudur.

Önerme 3.2. f_S ve f_T, U üzerinde PE-yarı grup olsun. Bu takdirde $f_S \wedge f_T$ de U üzerinde PE-yarı gruptur.

İspat: $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \in S \times T$ olsun.

$$\begin{aligned} f_{S \wedge T}((x_1, y_1), (x_2, y_2)) &= f_{S \wedge T}(x_1 x_2, y_1 y_2) \\ &= f_S(x_1 x_2) \cap f_T(y_1 y_2) \\ &\supseteq (f_S(x_1) \cap f_S(x_2)) \cap (f_T(y_1) \cap f_T(y_2)) \\ &= (f_S(x_1) \cap f_T(y_1)) \cap (f_S(x_2) \cap f_T(y_2)) \\ &= f_{S \wedge T}(x_1, y_1) \cap f_{S \wedge T}(x_2, y_2) \end{aligned}$$

Buradan, $f_{S \wedge T}$ de U üzerinde PE-yarı gruptur.

Tanım 3.2. f_S ve f_T, U üzerinde PE-yarı grup olsun. f_S ve f_T nin parametrik esnek Kartezyen çarpımı $f_S \times f_T = f_{S \times T}$ şeklinde tanımlıdır ve bütün $(x, y) \in S \times T$ için $f_{S \times T}(x, y) = f_S(x) \times f_T(y)$ dir.

Önerme 3.3. f_S ve f_T, U üzerinde PE-yarı grup ise $f_S \times f_T$ de $U \times U$ üzerinde PE-yarı gruptur.

İspat: Tanım 3.2'den $f_S \times f_T = f_{S \times T}$ dir.

Bütün $(x, y) \in S \times T$ için $f_{S \times T}(x, y) = f_S(x) \times f_T(y)$ dir.

Şimdi, $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \in S \times T$ alalım;

$$\begin{aligned} f_{S \times T}((x_1, y_1), (x_2, y_2)) &= f_{S \times T}(x_1 x_2, y_1 y_2) \\ &= f_S(x_1 x_2) \times f_T(y_1 y_2) \\ &\supseteq (f_S(x_1) \cap f_S(x_2)) \times (f_T(y_1) \cap f_T(y_2)) \\ &= (f_S(x_1) \times f_T(y_1)) \cap (f_S(x_2) \times f_T(y_2)) \\ &= f_{S \times T}(x_1, y_1) \cap f_{S \times T}(x_2, y_2) \end{aligned}$$

Buradan, $f_S \times f_T = f_{S \times T}$ de $U \times U$ üzerinde bir PE-yarı gruptur.

Önerme 3.4. f_s ve h_s , U üzerinde PE-yarı grup ise $f_s \cap h_s$ de U üzerinde PE- yarı gruptur.

İspat: $x, y \in S$ alalım.

$$\begin{aligned} (f_s \cap h_s)(xy) &= f_s(xy) \cap h_s(xy) \\ &\supseteq (f_s(x) \cap f_s(y)) \cap (h_s(x) \cap h_s(y)) \\ &= (f_s(x) \cap h_s(x)) \cap (f_s(y) \cap h_s(y)) \\ &= (f_s \cap h_s)(x) \cap (f_s \cap h_s)(y) \end{aligned}$$

Böylece, $f_s \cap h_s$ de U üzerinde PE-yarı gruptur.

Önerme 3.5. f_s, U üzerinde esnek küme olsun. $Im(f_s) = \{\beta \subseteq U: f_s(x) = \beta, x \in S \text{ için}\}$ olmak üzere $\beta \in Im(f_s) \subseteq U$ olsun. Eğer f_s, U üzerinde PE-yarı grupsa $U(f_s; \beta)$ da S 'nin alt yarı grubudur.

İspat: Bazı $x \in S$ için $f_s(x) = \beta$ olduğundan $U(f_s; \beta) \neq \emptyset \subseteq S$ dir.

$x, y \in U(f_s; \beta)$ alalım. $f_s(x) \supseteq \beta$ ve $f_s(y) \supseteq \beta$ dir.

Bizim ihtiyacımız olan $xy \in U(f_s; \beta)$ olduğunu göstermektir. f_s, U üzerinde PE-yarı grup olduğundan;

$$f_s(xy) \supseteq f_s(x) \cap f_s(y) \supseteq \beta \cap \beta = \beta. \text{ Buradan } xy \in U(f_s; \beta) \text{ dir.}$$

Tanım 3.3. f_s, U üzerinde PE-yarı grup olsun. Bu takdirde $U(f_s; \beta)$ alt yarı gruplarına f_s nin β alt yarı grupları denir.

Önerme 3.6. f_s, U üzerinde esnek küme, her $\beta \subseteq U$ için $U(f_s; \beta)$, f_s nin β -alt yarı grupları ve $Im(f_s)$ bir sıralı küme olsun. Bu takdirde f_s, U üzerinde bir PE-yarı gruptur.

İspat: $x, y \in S$, $f_s(x) = \beta_1$, $f_s(y) = \beta_2$ ve $\beta_1 \subseteq \beta_2$ olsun.

Buradan $x \in U(f_s; \beta_1)$ ve $y \in U(f_s; \beta_2)$ dir.

$\beta_1 \subseteq \beta_2$, $x, y \in U(f_s; \beta_1)$ ve $U(f_s; \beta)$, S nin bütün $\beta \subseteq U$ için alt yarı grup olduğundan $xy \in U(f_s; \beta_1)$ dir.

Buradan $f_s(xy) \supseteq a_1 = a_1 \cap a_2 = f_s(x) \cap f_s(y)$ dir.

Böylece f_s, U üzerinde PE-yarı gruptur.

Önerme 3.7. f_S ve f_T U üzerinde esnek kümeler. φ , S den T ye bir yarı grup izomorfizması olsun. Eğer f_S, U üzerinde PE-yarı grup ise $\varphi(f_S)$ de PE-yarı gruptur.

İspat: $t_1, t_2 \in T$ olsun. φ örten fonksiyon ve $s_1, s_2 \in S$ olsun. Öyleki $\varphi(s_1) = t_1$, $\varphi(s_2) = t_2$ dir.

$$\begin{aligned}
 \varphi(f_S)(t_1 t_2) &= \\
 &= \bigcup \{f_S(s) : s \in S, \varphi(s) = t_1 t_2\} \\
 &= \bigcup \{f_S(s) : s \in S, s = \varphi^{-1}(t_1 t_2)\} \\
 &= \bigcup \{f_S(s) : s \in S, s = \varphi^{-1}(\varphi(s_1 s_2)) = s_1 s_2\} \\
 &= \bigcup \{f_S(s_1 s_2) : s_i \in S, \varphi(s_i) = t_i, i = 1, 2\} \\
 &\supseteq \bigcup \{f_S(s_1) \cap f_S(s_2) : s_i \in S, \varphi(s_i) = t_i, i = 1, 2\} \\
 &= \left(\bigcup \{f_S(s_1) : s_1 \in S, \varphi(s_1) = t_1\} \right) \cap \left(\bigcup \{f_S(s_2) : s_2 \in S, \varphi(s_2) = t_2\} \right) \\
 &= (\varphi(f_S))(t_1) \cap (\varphi(f_S))(t_2)
 \end{aligned}$$

Böylece $\varphi(f_S), U$ üzerinde PE-yarı gruptur.

Önerme 3.8. f_S ve f_T U üzerinde esnek kümeler olsun. φ, S 'den T ' ye bir yarı grup homomorfizması olsun. Eğer f_T, U üzerinde PE-yarı grup ise $\varphi^{-1}(f_T)$ de PE-yarı gruptur.

İspat: $s_1, s_2 \in S$ olsun.

$$\begin{aligned}
 (\varphi^{-1}(f_T))(s_1 s_2) &= f_T(\varphi(s_1 s_2)) \\
 &= f_T(\varphi(s_1) \varphi(s_2)) \\
 &\supseteq f_T(\varphi(s_1)) \cap f_T(\varphi(s_2)) \\
 &= (\varphi^{-1}(f_T))(s_1) \cap (\varphi^{-1}(f_T))(s_2)
 \end{aligned}$$

Buradan, $\varphi^{-1}(f_T)$ nin de U üzerinde PE-yarı grup olduğu görülür.

Kaynaklar

1. Aktaş H. and Çağman N., soft sets and soft groups, Information Science, 177, 2726-2735, 2007.

2. Ali M.I., Feng F., Liu X., Min W.K. and Shabir M., On some new operations in soft set theory, *Computers and Mathematics with Applications*, 57, 1547-1553, 2009.
3. Ali M.I., Shabir M. and Shum K.P., On soft ideals over semigroups, *Southeast Asian Bulletin of Mathematics*, 34, 595-610, 2010.
4. Chen D., Tsang E.C.C., Yeung D.S. and Wang X, The parameterization reduction of soft sets and its applications, *Comput. Math. Appl.*, 49, 757-763, 2005.
5. Çağman N. and Enginoğlu S., Soft set theory and uni-int decision making, *European Journal of Operational Research*, 207, 848-855, 2010.
6. Çelik Y., Ekiz C. and Yamak S., A new view on soft rings, *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 40(2), 273-286, 2011.
7. Feng F., Jun Y.B. and Zhao X, Soft semirings, *Computers and Mathematics with Applications*, 56, 2621-2628, 2008.
8. Feng F., Muhammad I.A. and Muhammad S., Soft relations applied to semigroups, *Filomat*, 27(2), 1183-1196, 2013.
9. Jun Y.B., Soft BCK/BCI-algebras, *Computers and Mathematics with Applications*, 56, 1408-1413, 2008.
10. Maji P.K., Biswas R. and Roy A.R., Fuzzy Soft Sets, *The Journal of Fuzzy Mathematics*, 9, 589-602, 2001.
11. Maji P.K., Biswas R. and Roy A.R., Soft set theory, *Comput. Math. Appl.*, 45, 555-562, 2003.
12. Molodtsov D., Soft set theory-first results, *Comput. Math. Appl.*, 37, 19-31, 1999.
13. Pawlak Z., Rough sets, *Int. J. Inform. Comput. Sci.*, 11, 341-356, 1982.
14. Pei D. and Miao D., From Soft Sets to Information Systems, *IEEE International Conference on Granular Computing*, 2, 617-621, 2005.

Some Expressions for the Group Inverse of the Block Partitioned Matrices with an Invertible Subblock

Selahattin MADEN 

Department of Mathematics, Faculty of Arts and Sciences, Ordu University, 52200, Ordu, Turkey

(Received Date/ Geliş Tarihi: 30.03.2018; Accepted Date/ Kabul Tarihi: 15.05.2018)

Abstract

Let K be a skew field and $K^{m \times m}$ be the set of all $m \times m$ matrices over K . The purpose of this paper is to give some necessary and sufficient conditions for the existence and some expressions of the group inverse of the block matrix $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$ (A is square) under some conditions, where M be a square block matrix with an invertible subblock.

Keywords: Skew field, Block partitioned matrix, Group Inverse of a matrix, Invertible subblock, Drazin inverse.

MSC Subject Clasifications: 15A09, 65F20

Tersinir Bir Altbloğa Sahip Blok Parçalanmış Matrislerin Grup İnversonları İçin Bazı İfadeler

Öz

K bir kesir cismi ve $K^{m \times m}$ de bu kesir cismi üzerindeki $m \times m$ tipindeki tüm matrislerin kümesi olsun. Bu çalışmadaki amaç, M tersinir bir alt bloğa sahip blok parçalanmış bir kare matris olmak üzere, $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$ (A bir kare matris) matrisinin grup inversonunun mevcut olması için gerek ve yeter şartları vermek ve bazı koşullar altında blok parçalanmış matrislerin grup inversonu için ifadeler elde etmektir.

Anahtar kelimeler: Kesir cismi, Blok parçalanmış matris, Bir matrisin grup inversonu, Tersinir altblok, Drazin inverson.

* Corresponding Author/ Sorumlu Yazar: maden55@mynet.com

1. Introduction

It is well known that the expressions for the Drazin(group) inverse of block matrices are very important not only in matrix theory, but also in singular differential and difference equations, probability statistical, numerical analysis, game theory, econometrics, control theory and so on (see references Campbell & Meyer 1991; Ben-Israel & Greville 2003; Campbell 1983; Wei & Diao 2005; Zang, Cao & Ge, 2014 and etc.). In 1991, Campbell and Meyer proposed an open problem to find an explicit representation for the Drazin inverse of any 2×2 block

matrix $\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}$, where the blocks A and D are supposed to be square matrices but their sizes need not be same (see Campbell & Meyer 1991.). Until now, this problem has not been solved completely. However, there are many literatures about the existence and the representation of the Drazin(group) inverse for the block matrix $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}$ under some conditions (see Chen & Hartwig 1996; Hartwig & Shoaf 1977; Meyer & Rose 1977; Li & Wei 2007; Cvetkovic –Ilic 2008; González and E. Dopazo 2005; Bu, Zhao & Zheng 2008; Bu, Zhao & Zheng 2009; González, Dopazo & Robles 2006; Cao 2001; Cao & Tang 2006; Wei 1998; Hartwig, Li & Wei 2006.).

In 1996, Chen and Hartwig, a condition for the existence of group inverse of matrix M is given under the assumption that A and $I + CA^2B$ are both invertible over any field, however, the representation of the Drazin (group) inverse is not given. Specially, in papers, the existence and the representations of the group inverse for the following block matrices are researched.

- (i) $M = \begin{bmatrix} 0 & B \\ C & 0 \end{bmatrix}$, (see Cao 2001.),
- (ii) $M = \begin{bmatrix} A & A \\ C & 0 \end{bmatrix}$, $A = A^2$, (see Bu, Zhao & Zheng 2008.),
- (iii) $M = \begin{bmatrix} A & A \\ C & 0 \end{bmatrix}$, $r(C) \geq r(A)$, (Bu, Zhao & Zheng 2009.),
- (iv) $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix}$ or $M = \begin{bmatrix} A & B \\ 0 & C \end{bmatrix}$, A is square, (Cambell 1983.),
- (v) $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix}$, $A = I_n$, $r((CB)^2) = r(B) = r(C)$, (Cambell 1983.),
- (vi) $M = \begin{bmatrix} A & B \\ 0 & D \end{bmatrix}$, A is square, (Cambell 1983.).

Suppose K is a skew field and $K^{m \times m}$ denote the set of all $m \times m$ matrices over K . For a matrix $A \in K^{m \times m}$, the matrix $X \in K^{m \times m}$ is said to be the Drazin inverse of A , if it holds

$$A^k X A = A^k, X A X = X, A X = X A, \tag{1.1}$$

for some integer k . Denote by $X = A^D$. Where k is the index of A , the smallest non-negative integer such that $r(A^k) = r(A^{k+1})$ and is denoted by $k = \text{Ind}(A)$. It is well-known that A^D exists and is unique (see Rao 2002.). If $\text{Ind}(A) \leq 1$, A^D is also called the group inverse of A and denoted by $A^\#$. Then the group inverse of A exists if and only if $r(A) = r(A^2)$ (see Rao 2002.). In particular, if $\text{Ind}(A) = 0$, then $A^D = A^\# = A^{-1}$. I , $\mathbf{0}$ and A^π denote the identity matrix, the zero matrix of suitable size and $I - AA^\#$, respectively.

In this paper, we consider the necessary and sufficient conditions of the existence of the group inverse for the block matrix $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$, (A is square), when A, B, C and D satisfy one of the conditions listed below:

- (i) A is invertible, $S^\#$ exists, where $S = D - CA^{-1}B$;

- (ii) D is invertible, $S^\#$ exists, where $S = A - BD^{-1}C$;
- (iii) B or C is invertible.

2. Preliminaries

In this section, we present some important lemmas and investigate the expression of the group inverse. Let us began with a familiar lemma.

Lemma 2.1 [Rao, 2002] Let $A \in K^{m \times m}$ be an arbitrary matrix. Then $A^\#$ exists if and only if $r(A) = r(A^2)$.

Lemma 2.2 [Rao, 2002] Let $A \in K^{m \times m}$ be an arbitrary matrix. Then the following statements are equivalent:

- (i) $A^\#$ exists
- (ii) $A^2X = A$ for some $X \in K^{m \times m}$. In this case, $A^\# = AX^2$.
- (iii) $YA^2 = A$ for some $Y \in K^{m \times m}$. In this case, $A^\# = X^2A$.

Lemma 2.3 [Li & Wei 2007] Let $A \in K^{m \times m}$ be an arbitrary matrix. Then the matrix A has a group inverse if and only if there exists nonsingular matrices $P \in K^{m \times m}$ and $A_1 \in K^{r \times r}$ such that

$$A = P \begin{bmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} P^{-1} \quad \text{and} \quad A^\# = P \begin{bmatrix} A_1^{-1} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} P^{-1},$$

where $r(A) = r$.

Lemma 2.4 [Bu, Zhao & Zheng, 2008] Let $A = P \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & A_1 \end{bmatrix} Q \in K^{m \times m}$, where $P, Q \in K^{m \times m}$ and $A_1 \in K^{r \times r}$ are invertible and $r(A) = r$. Then

$$A^{(1)} = Q^{-1} \begin{bmatrix} X_1 & X_2 \\ X_3 & A_1^{-1} \end{bmatrix} P^{-1},$$

where $X_1 \in K^{r \times r}$, $X_2 \in K^{r \times (m-r)}$ and $X_3 \in K^{(m-r) \times r}$ are arbitrary matrices.

Lemma 2.5 [Bu, Zhao & Zheng, 2008] Let $A \in K^{m \times n}$ and $B \in K^{n \times n}$. If $r(A) = r(BA)$ and $r(B) = r(AB)$, then the group inverses of both AB and BA exist.

Lemma 2.6 [Bu, Zhao & Zheng, 2009] Let $A, B \in K^{m \times m}$. If $r(A) = r(BA) = r(B) = r(AB)$, then the following expressions hold:

- (i) $(AB)^\#A = A(BA)^\#$,

- (ii) $(BA)^\#B = B(AB)^\#$,
- (iii) $B(AB)^\pi = 0$,
- (iv) $(AB)^\pi A = 0$.

Lemma 2.7 Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$ be a matrix, where $A \in K^{n \times n}$ is invertible. Let us denote $S = D - CA^{-1}B$. If $S^\#$ exists, $S^\pi = I_{m-n} - SS^\#$ and $R = A^2 + BS^\pi C$ is invertible, then

- (i) $CAR^{-1} = CA^{-1} - DS^\pi CR^{-1}$,
- (ii) $R^{-1}AB = A^{-1}B - R^{-1}BS^\pi D$.

Proof: It is easy to get

$$\begin{aligned} CA^{-1} &= CA^{-1}I_n = CA^{-1}(A^2R^{-1} + BS^\pi CR^{-1}) \\ &= CAR^{-1} + (D - S)S^\pi CR^{-1}, \\ CA^{-1} &= CA^{-1}I_n = CA^{-1}(A^2R^{-1} + BS^\pi CR^{-1}) \\ &= CAR^{-1} + (D - S)S^\pi CR^{-1}. \end{aligned}$$

Then, the conclusions hold.

Lemma 2.8 [Bu, Zhao & Zheng, 2008] Let $A \in K^{m \times m}$ be a matrix. Then there exist invertible matrices $P, Q \in K^{m \times m}$ such that

$$I_m - AA^{(1)} = P \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I_{m-r} \end{bmatrix} P^{-1} \quad \text{and} \quad I_m - A^{(1)}A = Q^{-1} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I_{m-r} \end{bmatrix} Q,$$

where $r(A) = r$ and $A^{(1)}$ is a $\{1\}$ -inverse of A , that is, $A^{(1)} \in K^{m \times m}$ is a matrix satisfying the matrix equation $AA^{(1)}A = A$. Denote the set of all a $\{1\}$ -inverses of A by $A\{1\}$.

Lemma 2.9 [Bu, Zhao & Zheng, 2008] Let $A, B, C \in K^{m \times m}$, where B is invertible, $Z = (I_m - CC^{(1)})B^{-1}A(I_n - C^{(1)}C)$ and $\Delta = (I_m - C^{(1)}C)Z^{(1)}(I_m - CC^{(1)})$, for any $C^{(1)} \in C\{1\}$ and $Z^{(1)} \in Z\{1\}$. In this case, if $r(Z) = m - r(C)$, then the following expressions satisfy:

- (i) $(I_m - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}C = I_m - \Delta B^{-1}A$
- (ii) $CC^{(1)}(I_m - BA^{-1}\Delta) = I_m - BA^{-1}\Delta$,
- (iii) $(I_m - \Delta B^{-1}A)\Delta = \Delta(I_m - B^{-1}A\Delta) = 0$,
- (iv) $(I_m - \Delta B^{-1}A)^2 = I_m - \Delta B^{-1}A$,
- (v) $(I_m - B^{-1}A\Delta)^2 = I_m - B^{-1}A\Delta$.

Proof: Suppose that $r(C) = r$. Then, by Lemma 2.7, we see that there exist invertible matrices $P, Q \in K^{m \times m}$, such that

$$I_m - CC^{(1)} = P \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I_{m-r} \end{bmatrix} P^{-1} \quad \text{and} \quad I_m - C^{(1)}C = Q^{-1} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I_{m-r} \end{bmatrix} Q,$$

and so we have

$$CC^{(1)} = P \begin{bmatrix} I_r & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} P^{-1} \quad \text{and} \quad C^{(1)}C = Q^{-1} \begin{bmatrix} I_r & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} Q.$$

Suppose $B^{-1}A = P \begin{bmatrix} X & Y \\ U & V \end{bmatrix} Q$, where $U \in K^{(m-r) \times r}$, $V \in K^{(m-r) \times (m-r)}$, $Y \in K^{r \times (m-r)}$, $X \in K^{r \times r}$. Therefore, we have

$$Z = P \begin{bmatrix} I_r & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} P^{-1} P \begin{bmatrix} X & Y \\ U & V \end{bmatrix} Q Q^{-1} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I_{m-r} \end{bmatrix} Q = P \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V \end{bmatrix} Q$$

since $r(Z) = m - r(C)$. So we get that V is invertible. From this, applying Lemma 2.4, we can write

$$Z^{(1)} = Q^{-1} \begin{bmatrix} X_1 & X_2 \\ X_3 & V \end{bmatrix} P^{-1},$$

where $X_1 \in K^{r \times r}$, $X_2 \in K^{r \times (m-r)}$ and $X_3 \in K^{(m-r) \times r}$ are arbitrary. Consequently, we have

$$\Delta = Q^{-1} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V^{-1} \end{bmatrix} P^{-1},$$

$$I_m - B^{-1}A\Delta = P \begin{bmatrix} I_r & -YV^{-1} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} P^{-1},$$

$$I_m - \Delta B^{-1}A = Q^{-1} \begin{bmatrix} I_r & 0 \\ -V^{-1}U & 0 \end{bmatrix} Q.$$

According to the above results, we can easily prove that (i)-(v) hold.

3. Main Results

Theorem 3.1 Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$, where $A \in K^{n \times n}$ is invertible, $S = D - CA^{-1}B$.

If the group inverse $S^\#$ exists, then

(i) $M^\#$ exists iff $R = A^2 + BS^\pi C$ is invertible and $S^\pi = I_{m-n} - SS^\#$,

(ii) If $M^\#$ exists, then

$$M^\# = \begin{bmatrix} X & Y \\ Z & W \end{bmatrix}, \tag{3.1}$$

where

$$X = AR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}A,$$

$$Y = AR^{-1}(A + BS^{\#}C)R^{-1}BS^{\pi} - AR^{-1}BS^{\#},$$

$$Z = S^{\pi}CR^{-1}(A + BS^{\#}C)R^{-1}A - S^{\#}CR^{-1}A,$$

$$W = S^{\pi}CR^{-1}(A + BS^{\#}C)R^{-1}BS^{\pi} - S^{\#}CR^{-1}BS^{\pi} - S^{\pi}CR^{-1}BS^{\#} + S^{\#}.$$

Proof: (i) Since A is invertible, we get

$$r(M) = r\left(\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}\right) = r\left(\begin{bmatrix} A & B \\ 0 & D - CA^{-1}B \end{bmatrix}\right) = r\left(\begin{bmatrix} A & 0 \\ 0 & S \end{bmatrix}\right),$$

where $S = D - CA^{-1}B$, so $r(M) = r(A) + r(S)$. On the other hand, as $S^{\#}$ exists, we can write

$$\begin{aligned} r(M^2) &= r\left(\begin{bmatrix} A^2 + BC & AB + BD \\ CA + DC & CB + D^2 \end{bmatrix}\right) \\ &= r\left(\begin{bmatrix} A^2 + BC & AB + BD \\ CA + DC - CA^{-1}(A^2 + BC) & CB + D^2 - CA^{-1}(AB + BD) \end{bmatrix}\right) \\ &= r\left(\begin{bmatrix} A^2 + BC & AB + BD \\ SC & SD \end{bmatrix}\right) \\ &= r\left(\begin{bmatrix} A^2 + BC & AB + BD - (A^2 + BC)A^{-1}B \\ SC & SD - SCA^{-1}B \end{bmatrix}\right) \\ &= r\left(\begin{bmatrix} A^2 + BC & BS \\ SC & S^2 \end{bmatrix}\right) \\ &= r\left(\begin{bmatrix} A^2 + BC - BSS^{\#}C & BS \\ SC - S^2S^{\#}C & S^2 \end{bmatrix}\right) \end{aligned}$$

and

$$r\left(\begin{bmatrix} R & RS \\ 0 & S^2 \end{bmatrix}\right) = r\left(\begin{bmatrix} R & BS^{\#}S^2 \\ 0 & S^2 \end{bmatrix}\right) = r\left(\begin{bmatrix} R & 0 \\ 0 & S^2 \end{bmatrix}\right).$$

Therefore, we get $r(M^2) = r(R) + r(S^2)$. Then it follows from Lemma 2.1 and existence of $S^{\#}$ that $r(S) = r(S^2)$ and so $r(M^2) = r(R) + r(S)$. From this, the matrix $M^{\#}$ exists if and only if $r(A) = (R)$, i.e., $M^{\#}$ exists if and only if R is invertible.

(ii) Let $N = \begin{bmatrix} X & Y \\ Z & W \end{bmatrix}$. Then we prove that $N = M^{\#}$. In this case, we observe that

$$MN = \begin{bmatrix} AX + BZ & AY + BW \\ CX + DZ & CY + DW \end{bmatrix}$$

and

$$NM = \begin{bmatrix} XA + YC & XB + YD \\ ZA + WC & ZB + WD \end{bmatrix}.$$

Therefore, we can prove that

$$\begin{aligned} AX + BZ &= A^2R^{-1}(A + BS^{\#}C)R^{-1}A + BS^{\pi}CR^{-1}(A + BS^{\#}C)R^{-1}A - BS^{\pi}CR^{-1}A \\ &= (A^2R^{-1} + BS^{\pi}CR^{-1})(A + BS^{\#}C)R^{-1}A - BS^{\pi}CR^{-1}A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= I_m(A + BS^\#C)R^{-1}A - BS^\pi CR^{-1}A \\
 &= AR^{-1}A,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 AY + BW &= (A^2R^{-1} + BS^\pi CR^{-1})(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi + BS^\# \\
 &\quad - (A^2R^{-1} + BS^\pi CR^{-1})BS^\# - BS^\#CR^{-1}BS^\pi \\
 &= (A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi + BS^\# - BS^\# - BS^\#CR^{-1}BS^\pi \\
 &= AR^{-1}BS^\pi,
 \end{aligned}$$

according to Lemma 2.6(i), we can write

$$\begin{aligned}
 CX + DZ &= CAR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}A + DS^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}A - DS^\pi CR^{-1}A \\
 &= (CA^{-1} - DS^\pi CR^{-1})(A + BS^\#C)R^{-1}A - DS^\pi CR^{-1} \\
 &\quad + DS^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}A \\
 &= CA^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}A - DS^\pi CR^{-1}A \\
 &= S^\pi CR^{-1}A,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 CY + DW &= CAR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi - CAR^{-1}BS^\# - DS^\pi CR^{-1}BS^\# + DS^\# \\
 &\quad + DS^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi - DS^\#CR^{-1}BS^\pi \\
 &= CA^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi - CA^{-1}BS^\# - DS^\#CR^{-1}BS^\pi + DS^\# \\
 &= S^\pi CR^{-1}BS^\pi + SS^\#,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 XA + YC &= AR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}A^2 + AR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi C - AR^{-1}BS^\#C \\
 &= AR^{-1}(A + BS^\#C)(R^{-1}A^2 + R^{-1}BS^\pi C) - AR^{-1}BS^\#C \\
 &= AR^{-1}(A + BS^\#C)I_m - AR^{-1}BS^\#C \\
 &= AR^{-1}A,
 \end{aligned}$$

and, from Lemma 2.6(ii), we can write

$$\begin{aligned}
 XB + YD &= AR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}AB + AR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi D - AR^{-1}BS^\#D \\
 &= AR^{-1}(A + BS^\#C)A^{-1}B - AR^{-1}BS^\#D \\
 &= AR^{-1}BS^\pi,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 ZA + WC &= S^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)(R^{-1}A^2 + R^{-1}BS^\pi C) - S^\pi CR^{-1}BS^\#C \\
 &\quad + S^\#C - S^\#C(R^{-1}A^2 + A^{-1}BS^\pi C) \\
 &= S^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C) - S^\pi CR^{-1}BS^\#C + S^\#C - S^\#C \\
 &= S^\pi CR^{-1}A,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 ZB + WD &= S^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}AB - S^\#CR^{-1}AB + S^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi D \\
 &\quad - S^\#CR^{-1}BS^\pi D - S^\pi CR^{-1}BS^\pi D + S^\#D \\
 &= S^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)A^{-1}B - S^\#CA^{-1}B - S^\pi CR^{-1}BS^\#D + S^\#D \\
 &= S^\pi CR^{-1}BS^\pi + SS^\#.
 \end{aligned}$$

Therefore, we have

$$MN = NM = \begin{bmatrix} AR^{-1}A & AR^{-1}BS^\pi \\ S^\pi CR^{-1}A & S^\pi CR^{-1}BS^\pi + SS^\# \end{bmatrix}.$$

From this, we get

$$MNM = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} AR^{-1}A & AR^{-1}BS^\pi \\ S^\pi CR^{-1}A & S^\pi CR^{-1}BS^\pi + SS^\# \end{bmatrix}$$

and

$$NMN = \begin{bmatrix} AR^{-1}A & AR^{-1}BS^\pi \\ S^\pi CR^{-1}A & S^\pi CR^{-1}BS^\pi + SS^\# \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X & Y \\ Z & W \end{bmatrix},$$

according to Lemma 2.6, we can prove that $MNM = M$ and $NMN = N$. Thus $N = M^\#$.

Corollary 3.1 Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$, where $A \in K^{n \times n}$ is invertible and

$S = -CA^{-1}B$. If the group inverse $S^\#$ exists, then

- (i) $M^\#$ exists if and only if $R = A^2 + BS^\#C$ is invertible and $S^\pi = I_{m-n} - SS^\#$,
- (ii) If $M^\#$ exists, then

$$M^\# = \begin{bmatrix} X & Y \\ Z & W \end{bmatrix}, \quad (3.2)$$

where

$$\begin{aligned} X &= AR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}A, \\ Y &= AR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi - AR^{-1}BS^\#, \\ Z &= S^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}A - S^\#CR^{-1}A, \\ W &= S^\pi CR^{-1}(A + BS^\#C)R^{-1}BS^\pi - S^\#CR^{-1}BS^\pi - S^\pi CR^{-1}BS^\# + S^\#. \end{aligned}$$

Proof: We can obtain the conclusions directly by applying Theorem 3.1 while $D = 0$.

Corollary 3.2 Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix} \in \mathbb{Z}^{m \times m}$, where $A \in K^{n \times n}$. If $AB = B$, $CA = C$, then

- (i) $M^\#$ exists if and only if $(CB)^\#$ and $A^\#$ exist;
- (ii) If $M^\#$ exists, then

$$M^\# = \begin{bmatrix} A^\# - 2B(CB)^\pi C - B(CB)^\# C & B(CB)^\# + B(CB)^\pi \\ (CB)^\# C + (CB)^\pi C & -(CB)^\# \end{bmatrix}. \quad (3.3)$$

Proof: We can obtain the conclusions directly by applying Theorem 3.1 and Reference [5].

Example 3.1 Let \mathbb{Z} be the integer ring and let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix}$ be a matrix over $\mathbb{Z}/6\mathbb{Z}$,

where

$$A = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} 3 & 1 \\ 3 & 3 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ and } C = \begin{bmatrix} 3 & 1 & 0 \\ 3 & 2 & 0 \end{bmatrix}.$$

It is easy to verify that $AB = B$, $CA = C$ and $A^2 \neq A$. Furthermore, $(CB)^\#$ and $A^\#$ exist. By computing,

$$A^\# = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{and} \quad (CB)^\# = CB = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 3 & 3 \end{bmatrix}.$$

Thus, by Corollary 3.2 $M^\#$ exist and

$$M^\# = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & 3 & 1 \\ 0 & -2 & 0 & 3 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 2 & 0 & 3 & 3 \end{bmatrix}.$$

Theorem 3.2 Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$, where $D \in K^{n \times n}$ is invertible and $S = A - BD^{-1}C$. If the group inverse $S^\#$ exists, then

- (i) $M^\#$ exists iff $R = D^2 + CS^\pi B$ is invertible and $S^\pi = I_{m-n} - SS^\#$,
- (ii) If $M^\#$ exists, then

$$M^\# = \begin{bmatrix} X & Y \\ Z & W \end{bmatrix}, \tag{3.4}$$

where

$$\begin{aligned} X &= S^\pi BR^{-1}(D + CS^\#B)R^{-1}CS^\pi - S^\#BR^{-1}CS^\pi - S^\pi BR^{-1}CS^\# + S^\#, \\ Y &= S^\pi BR^{-1}(D + CS^\#B)R^{-1}D - S^\#BR^{-1}D, \\ Z &= DR^{-1}(D + CS^\#B)R^{-1}CS^\pi - DR^{-1}CS^\#, \\ W &= DR^{-1}(D + CS^\#B)R^{-1}D. \end{aligned}$$

Proof: (i) The matrix M can be written as

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & I_n \\ I_{m-n} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D & C \\ B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & I_n \\ I_{m-n} & 0 \end{bmatrix}^{-1} = PNP^{-1},$$

where

$$P = \begin{bmatrix} 0 & I_n \\ I_{m-n} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{and} \quad N = \begin{bmatrix} D & C \\ B & A \end{bmatrix}.$$

So $M^\#$ exists if and only if $N^\#$ exists. Since $D \in K^{n \times n}$ is invertible, then using Theorem 3.1(i), we know that $N^\#$ exists if and only if $R = D^2 + CS^\pi B$ is invertible. Hence, we prove that (i) holds.

(ii) If $M^\#$ exists, then $M^\# = (PNP^{-1})^\# = PN^\#P^{-1}$. Using Theorem 3.1(ii), we obtain the expression of $M^\#$ as in (3.3).

Theorem 3.2. Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$ be a matrix, where $A, B, C \in K^{n \times n}$ and B is invertible. Then

(i) $M^\#$ exists if and only if $r(Z) = n - r(C)$, where $Z = (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A(I_n - C^{(1)}C)$,

(ii) If $M^\#$ exists, then

$$M^\# = \begin{bmatrix} \Delta B^{-1} & X \\ (I_n - BA^{-1}\Delta)B^{-1} & Y \end{bmatrix}, \quad (3.5)$$

where

$$\Delta = (I_n - C^{(1)}C)Z^{(1)}(I_n - CC^{(1)}),$$

$$X = \Delta B^{-1}\Delta + (I_n - BA^{-1}\Delta)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta)$$

$$Y = (I_n - BA^{-1}\Delta)B^{-1}\Delta - B^{-1}A(I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta),$$

for any $C^{(1)} \in C\{1\}$ and $Z^{(1)} \in Z\{1\}$.

Proof. (i) We known that

$$r(M) = r \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix} = r \begin{bmatrix} 0 & B \\ C & 0 \end{bmatrix} = r \begin{bmatrix} B & 0 \\ 0 & C \end{bmatrix} = r(B) + r(C) = m + r(C)$$

and

$$\begin{aligned} r(M^2) &= r \begin{bmatrix} A^2 + BC & AB \\ 0 & CB \end{bmatrix} = r \begin{bmatrix} BC & AB \\ 0 & CB \end{bmatrix} \\ &= r \begin{bmatrix} C & B^{-1} & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = r \begin{bmatrix} C & B^{-1}A & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A & 0 \end{bmatrix} \\ &= r \begin{bmatrix} C & B^{-1}A - CC^{(1)}B^{-1}A & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A & 0 \end{bmatrix} \\ &= r \begin{bmatrix} C & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A & 0 \end{bmatrix} \\ &= r \begin{bmatrix} C & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A & (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A(I_n - C^{(1)}C) \end{bmatrix} \\ &= r \begin{bmatrix} C & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A & (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A(I_n - C^{(1)}C) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$= r \begin{bmatrix} C & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & 0 & (I_n - CC^{(1)})B^{-1}A(I_n - C^{(1)}C) \end{bmatrix}$$

$$= 2r(C) + r(Z).$$

It follows from Lemma 2.1 that $M^\#$ exist if and only if $r(Z) = n - r(C)$.

(ii) We denote the right side of the identity (3.5). by direct computation, we have

$$ME = \begin{bmatrix} A_1 & A_2 \\ A_3 & A_4 \end{bmatrix} \quad \text{and} \quad EM = \begin{bmatrix} B_1 & B_2 \\ B_3 & B_4 \end{bmatrix},$$

where

$$A_1 = A\Delta B^{-1} + B(I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1} = I_n,$$

$$A_2 = A(I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1} + A\Delta B^{-1}\Delta$$

$$+ B(I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1}\Delta - A(I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta) = \Delta,$$

$$A_3 = C\Delta B^{-1} = 0,$$

$$A_4 = C\Delta B^{-1} + C(I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta)$$

$$= CC^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta).$$

It follows from Lemma 2.9(i) that $A_2 = I_n - B^{-1}A\Delta$;

$$B_1 = \Delta B^{-1}A + \Delta B^{-1}\Delta C + (I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta)C$$

$$= \Delta B^{-1}A + I_n - \Delta B^{-1}A = I_n,$$

$$B_2 = \Delta B^{-1}B = \Delta,$$

$$B_3 = (I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1}A + (I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1}\Delta C$$

$$- B^{-1}A(I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta)$$

$$= (I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1}A - B^{-1}A(I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}C.$$

By using Lemma 2.9 (i), we can get

$$B_3 = 0, \quad B_4 = (I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1}B = I_n - B^{-1}A\Delta.$$

Therefore, we have

$$ME = EM = \begin{bmatrix} I_n & 0 \\ 0 & I_n - B^{-1}A\Delta \end{bmatrix}.$$

Furthermore, from Lemma 2.9 (ii), we can write

$$MEM = \begin{bmatrix} I_n & 0 \\ 0 & I_n - B^{-1}A\Delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A + \Delta C & B \\ (I_n - B^{-1}A\Delta)C & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix} = M,$$

$$\begin{aligned}
 EME &= \begin{bmatrix} \Delta B^{-1} & X \\ (I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1} & Y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_n & 0 \\ 0 & I_n - B^{-1}A\Delta \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \Delta B^{-1} & \Delta B^{-1}\Delta + (I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta) \\ (I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1} & (I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1}\Delta - B^{-1}A(I_n - \Delta B^{-1}A)C^{(1)}(I_n - B^{-1}A\Delta) \end{bmatrix} \\
 &= E.
 \end{aligned}$$

As a result, we obtain $ME = EM$, $MEM = M$ and $EME = E$. Thus $E = M^\#$.

Corollary 3.3 Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$ where $A, B, C \in K^{n \times n}$ and C is invertible. Then

- (i) $M^\#$ exists if and only if $r(Z) = n - r(B)$, where $Z = (I_n - BB^{(1)})AC^{-1}(I_n - B^{(1)}B)$,
- (ii) If $M^\#$ exists, then

$$M^\# = \begin{bmatrix} C^{-1}\Delta & C^{-1}(I_n - \Delta AC^{-1}) \\ X & Y \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

where

$$\begin{aligned}
 \Delta &= (I_n - B^{(1)}B)Z^{(1)}(I_n - BB^{(1)}), \\
 X &= \Delta C^{-1}\Delta + (I_n - \Delta AC^{-1})B^{(1)}(I_n - AC^{-1}\Delta) \\
 Y &= \Delta C^{-1}(I_n - \Delta AC^{-1}) - (I_n - \Delta AC^{-1})B^{(1)}(I_n - AC^{-1}\Delta)AC^{-1},
 \end{aligned}$$

for any $B^{(1)} \in B\{1\}$ and $Z^{(1)} \in Z\{1\}$.

Proof: (i) Now we consider that

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} AC^{-1} & I_n \\ I_n & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CAC^{-1} & C \\ B & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} AC^{-1} & I_n \\ I_n & 0 \end{bmatrix}^{-1} = PNP^{-1},$$

where $P = \begin{bmatrix} AC^{-1} & I_n \\ I_n & 0 \end{bmatrix}$ and $N = \begin{bmatrix} CAC^{-1} & C \\ B & 0 \end{bmatrix}$. Then we know that $M^\#$ exists if and only if $N^\#$ exists. Since C is invertible, then by applying Theorem 3.2 (i), we get $N^\#$ exists if and only if $r(Z) = n - r(B)$, where $Z = (I_n - BB^{(1)})AC^{-1}(I_n - B^{(1)}B)$. Hence (i) is proved.

(ii) Since the proof is similar to Theorem 3.2(ii), it is easy to check that the result holds.

Corollary 3.4 Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$, where $A, B, C, D \in K^{n \times n}$ and B is invertible.

Then

- (i) $M^\#$ exists iff $r(Z) = n - r(S)$, where $Z = (I_n - SS^{(1)})W(I_n - S^{(1)}S)$, $W = B^{-1}A + DB^{-1}$ and $S = C - DB^{-1}A$.

(ii) If $M^\#$ exists, then

$$M^\# = \begin{bmatrix} \Delta B^{-1} - EDB^{-1} & E \\ (I_n - B^{-1}A\Delta)B^{-1} - FDB^{-1} & F \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$

where

$$\begin{aligned} \Delta &= (I_n - S^{(1)}S)Z^{(1)}(I_n - SS^{(1)}), \\ E &= \Delta B^{-1}\Delta + (I_n - \Delta W)S^{(1)}(I_n - W\Delta), \\ F &= (I_n - B^{-1}\Delta A)B^{-1}\Delta - B^{-1}A(I_n - \Delta W)S^{(1)}(I_n - W\Delta), \end{aligned}$$

for any $S^{(1)} \in S\{1\}$ and $Z^{(1)} \in Z\{1\}$.

Proof: (i) Notice that

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_n & 0 \\ DB^{-1} & I_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A + BDB^{-1} & B \\ C - DB^{-1}A & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_n & 0 \\ DB^{-1} & I_n \end{bmatrix}^{-1} = PNP^{-1},$$

where $P = \begin{bmatrix} I_n & 0 \\ DB^{-1} & I_n \end{bmatrix}$ and $N = \begin{bmatrix} A + BDB^{-1} & B \\ C - DB^{-1}A & 0 \end{bmatrix}$. So $M^\#$ exists if and only if $N^\#$ exists.

Since B is invertible, then by applying Theorem 3.2(i), we know that $N^\#$ exists if and only if $r(Z) = n - r(S)$, where $Z = (I_n - SS^{(1)})W(I_n - S^{(1)}S)$ and $W = B^{-1}A + DB^{-1}$. Therefore, we prove that (i) is holds.

(ii) Since the proof is similar to Theorem 3.2(ii), it is easy to check that the result holds.

Corollary 3.5 Let $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \in K^{m \times m}$ be a matrix, where $A, B, C, D \in K^{n \times n}$ and C is invertible. Then

(i) $M^\#$ exists if and only if $r(Z) = n - r(S)$, where $Z = (I_n - SS^{(1)})V(I_n - S^{(1)}S)$, $V = B^{-1}A + DB^{-1}$ and $S = C - DB^{-1}A$.

(ii) If $M^\#$ exists, then

$$M^\# = \begin{bmatrix} C^{-1}\Delta - C^{-1}DE & C^{-1}(I_n - \Delta AC^{-1}) - C^{-1}\Delta F \\ E & F \end{bmatrix}, \quad (3.8)$$

where

$$\begin{aligned} \Delta &= (I_n - S^{(1)}S)Z^{(1)}(I_n - SS^{(1)}), \\ E &= \Delta C^{-1}\Delta + (I_n - \Delta V)S^{(1)}(I_n - V\Delta), \\ F &= \Delta C^{-1}(I_n - \Delta AC^{-1}) - (I_n - V\Delta)S^{(1)}(I_n - V\Delta)AC^{-1}, \end{aligned}$$

for any $S^{(1)} \in S\{1\}$ and $Z^{(1)} \in Z\{1\}$.

Proof: The proof is similar to Corollary 3.4.

References

1. Ben-Israel A & Greville T N E (2003). Generalized Inverses: Theory and Applications, 2. ed., Wiley, New York.
2. Bu C, Zhao J & Zheng J (2008). Group inverse for a class 2x2 block matrices over skew fields, *Appl. Math. Comput.* 204: 45–49.
3. Bu C, Zhao J & Zheng J (2009). Some results on group inverses of the block matrix over skew fields, *Eelectro. J. Linear Algebra* 18: 117-125.
4. Campbell S (1983). The Drazin inverse and systems of second order linear differential equations, *Linear Multilinear Algebra* 14: 195–198.
5. Campbell S L & Meyer C D (1991). Generalized Inverses of Linear Transformations, Pitman, London, Dover, New York.
6. Cao C (2001). Some results of group inverses for partitioned matrices over skew fields, *J. Natural Sci. Heilongjiang Univ.* 18 (3): 5–7.
7. Cao C & Tang X (2006). Representations of the group inverse of some 2x2 block matrices, *Int. Math. Forum* 31: 1511–1517.
8. Chen X & Hartwig R E (1996). The group inverse of a triangular matrix, *Linear Algebra Appl.* 237/238: 97–108.
9. Cvetkovic -Ilic D S (2008). A note on the representation for the Drazin inverse of 2x2 block matrices, *Linear Algebra Appl.* 429: 242–248.
10. González N C & Dopazo E (2005). Representations of the Drazin inverse of a class of block matrices, *Linear Algebra Appl.* 400: 253–269.
11. González N C, Dopazo E & Robles J (2006). Formulas for the Drazin inverse of special block matrices, *Appl. Math. Comput.* 174: 252–270.
12. Hartwig R E & Shoaf J M (1977). Group inverse and Drazin inverse of diagonal and triangular Toeplitz matrices, *Aust. J. Math.* 24: 10–34.
13. Hartwig R, Li X & Wei Y (2006). Representations for the Drazin inverse of 2x2 block matrix, *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* 27: 757–771.
14. Li X & Wei Y (2007). A note on the representations for the Drazin inverse of 2x2 block matrices, *Linear Algebra Appl.* 423: 332–338.
15. Meyer C D & Rose N J (1977). The index and the Drazin inverse of block triangular matrices, *SIAM. J. Appl. Math.* 33: 1–7.
16. Rao K P S B (2002). The Theory of Generalized Inverses over Commutative Rings, Taylor and Francis, London and New York.
17. Wei Y (1998). Expression for the Drazin inverse of a 2x2 block matrix, *Linear Multilinear Algebra* 45: 131–146.
18. Wei Y & Diao H (2005). On group inverse of singular Toeplitz matrices, *Linear Algebra Appl.* 399: 109–123.
19. Zang H, Cao C & Ge Y (2014). Further results on group inverse of some anti-triangular block matrices, *Jour. Applied Math. Comput.* 46: 169–179.

Maden Yataklarında Bulunan Bazı Bakterilerin Ağır Metallerin Biyoremidasyonunda Kullanılabilir Potansiyellerinin Belirlenmesi

Tuğba ÖZBUCAK^{1*}, Ömer ERTÜRK¹, Öznur ERGEN AKÇİN¹, Gülaycan POLAT¹, Selahattin ÖZBUCAK²

¹ Ordu Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Ordu
² Dr. Hilmi Güler Bilim Sanat Merkezi, Ordu

(Geliş Tarihi/Recived Date: 17.04.2018; Kabul Tarihi/Accepted Date: 25.05.2018)

Öz

Bu çalışmada Ordu ili sınırları içinde bulunan Cu(bakır)-Pb(kurşun)- Zn(çinko) maden yatağına ait topraklardan izole edilen bazı bakterilerin ağır metallerin biyoremidasyonunda kullanılabilir potansiyelleri araştırılmıştır. Ordu ili içerisindeki maden ocağı yakınından steril şekilde alınan topraktan hazırlanan kültür ortamlarından yedi farklı bakteri izolatu elde edilmiştir. Bu bakteriler mikrobiyolojik teknikler ile saf kültür haline getirilerek, ışık mikroskopunda görüntülenmiştir. Biyokimyasal özellikleri ise Vitek 2 yöntemi ile belirlenmiştir. Çalışmamızda tespit edilen 7 çeşit bakteriden ağır metal absorbe edebilen *Pseudomonas luteola*, *Paenibacillus polymyxa* ve *Pseudomonas stutzeri* türleri kültür yapılarak çoğaltılmıştır. Elde edilen bakteri izolatlarının gerek bireysel gerekse sinerjik etkisini belirlemek için steril hale getirilen topraklara bu üç bakterinin tekli ve ikili kombinasyonları inkübe edilmiştir. Bu etkileşim (1 tanesi kontrol, 6 toprak örneği) topraktaki Cu(bakır)-Pb(kurşun)-Zn(çinko) ağır metalleri ile organik madde ve Ph değişimi açısından değerlendirilmiştir. Kontrol toprağındaki sonuçlara göre maden yatağı topraklarında en fazla miktarda kurşun daha sonra çinko, en az miktarda ise bakır elementinin bulunduğu tespit edilmiştir. Deneme topraklarında ise ortama ilave edilen bakteri ve bakterilere göre ağır metallerde, organik madde ve pH'da kontrole göre bazı değerlerin arttığı bazı değerlerinde düştüğü tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Biyoremidasyon, *Paenibacillus polymyxa*, *Pseudomonas luteola*, *Pseudomonas stutzeri*

Determination of Possible Use in the Bioremediation of Heavy Metal of Some Bacteria Found in Mine

Abstract

The aim of this study is to determine the possible use of some bacteria isolated from Cu(copper)-Pb (lead)-Zn(zinc) mine soils found in Ordu province in the bioremediation of heavy metal. For this purpose, 7 kinds of bacteria isolates were obtained in pure cultures fields taken from mine soil. These bacteria were purified by microbiological techniques and observed by a light microscopy. The biochemical properties were determined by Vitek 2 method. From among 7 kinds bacteria determined in our study, *Pseudomonas luteola*, *Paenibacillus polymyxa* and *Pseudomonas stutzeri* species, which can absorb heavy metals, were grown by culture. Single and double combinations of those three bacterial strains were incubated in the sterilized soil to determine both the individual effect and the synergistic effect of the obtained bacterial isolates. This interaction (1 in control, 6 soil samples) has been evaluated in terms of Cu (copper) -Pb (lead) -Zn (zinc) heavy metals and organic matter in the soil and Ph exchange. According to the results of the control soil, the maximum amount of lead in the mineral bed soil and zinc respectively and the copper element as the least amount were detected. In the experimental soil, some values of organic matter in heavy metals were found to fall in some values in comparison with the bacteria added to the medium and some values relative to the control in pH were found to fall in some of the excess values.

Keywords: Bioremidation, Heavy metal, *Paenibacillus polymyxa*, *Pseudomonas luteola*, *Pseudomonas stutzeri*

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: tsiozbucak@hotmail.com

Giriş

Ağır metaller, yoğunlukları 5 g/cm³'den büyük olan elementlerin oluşturduğu yok edilemeyen bileşiklerdir. Bu kategoriye giren yaklaşık 40 kadar element bulunmaktadır (Alcorlo et al., 2006). Bakır (Cu), Çinko (Zn), Kadmiyum (Cd), Kurşun(Pb), Civa (Hg) ve Nikel (Ni) bu sözü edilen ağır metallerden bazılarıdır. Ağır metaller, toprak, su ve canlı organizmada birikme özelliğinden dolayı ağır metal kirliliğine sebep olabilmektedir. Ancak bu metotlar farklı metaller için farklı verimlilikler sunabilmekte ve çok pahalıya mal olabilmektedir (Miretzky ve ark., 2004; Hou ve ark., 2007; Üçüncü, 2011). Bundan dolayı bu metallerin uzaklaştırılmasında alternatif yöntemler kullanılmaya başlanmıştır. "Biyoremediasyon (Biyolojik İyileştirme)" bunlardan birisi olup 1980'li yılların başında bilim insanları tarafından ortaya atılmış bir terimdir. Bu yöntem etkili, ucuz ve çevre dostu bir yöntem olması ile diğerlerinden ayrılır (Malik, 2004). Biyoremediasyonda rol oynayan mikroorganizmalar funguslar, mayalar ve bakterilerdir (Frazar, 2000; Strong, 2008). Bu yol, doğal biyolojik aktiviteyi kullanarak zararsız çeşitli kirleticileri yok etme imkânı sunan bir seçenektir (Sharma, 2012). Aynı zamanda biyoremediasyon kirlenen ortamı yönetmek ve kirlenmiş toprakları kurtarmak için etkili bir yönetim aracıdır. Biyoremediasyonun başarılı olması, biyolojik iyileştirme yöntemlerinin doğru mikroorganizmalar ve doğru çevresel faktörlerle doğru yerde olmasına bağlıdır (Boopathy, 2000; Ceyhan ve Esmeray, 2012).

Akıncı ve ark. (2016)'na göre Türkiye'de çeşitli bilim dallarında (peyzaj, orman, ziraat, toprak, biyoloji, tıp, maden vb.) ağır metallerin çevresel etkileri üzerine birçok yayın ve araştırma yapılmıştır (Baş ve Demet, 1992; Okcu ve ark., 2009; Özay ve Mammadov, 2013, Kocaer ve Başkaya, 2003; Hamutoğlu ve ark., 2012; Aybar ve ark., 2015; Yurdakul, 2015). Dünya genelinde Evanko ve Dzombak, 1997, Garbisu ve Alkorta 2003, Usman ve ark., 2006; Marques ve ark., 2009, Damodaran ve ark., 2011, Montinaro ve ark., 2012 gibi çeşitli bilim insanlarının ağır metalli toprakların iyileştirilmesi konulu çalışmaları vardır.

Orta Karadeniz Bölgesinde bulunan Ordu İli, jeolojik konumundan dolayı maden yataklarınca zengin bir kuşak içerisinde yer almaktadır. MTA (Maden Teknik Arama), maden yatakları açısından zengin olan ilde volkanik kayaların yaygın olduğunu bildirilmektedir. Özellikle demir, bakır, kurşun, çinko, altın, gümüş ve manganez maden yatakları dikkat çekicidir. Bu özellikleriyle Ordu İli maden arayıcılar için önemli bir yer olmuştur (Anonim, 2011). Ayrıca bölgede gerek özel şirketler gerekse MTA genel müdürlüğü tarafından yapılan çeşitli araştırmaların bulunduğu bildirilmektedir. Bu çalışmanın amacı Ordu ilinin maden yataklarının bulunduğu topraklardaki bakterileri belirleyerek bu bakterilerin ağır metallerin biyoremediasyonunda kullanılabilir potansiyellerini belirlemektir.

Materyal ve Yöntem

Çalışmamızda öncelikli olarak maden yataklarınca zengin bölgeler belirlenmeye çalışılmıştır. Ordu İli çevre durum raporuna göre, ilin farklı bölgelerinde bakır, kurşun, çinko, demir, mangan ve altın maden yatakları bulunmaktadır. Bu yataklar ilin Ünye, Fatsa, Ulubey, Kabadüz, Korgan, Mesudiye, Çambaşı gibi farklı ilçelerinde yayılmış göstermektedir. Bu maden yataklarından Kabadüz ilçesinde bulunan Pb-Zn-Cu maden yatağı işletilmektedir (Anonim, 2011). Bu nedenle çalışmamız maden işletmesinin bulunduğu Kabadüz ilçesinde gerçekleştirilmiştir.

Toprak Örneklerinin Alınması

2016-2017 tarihleri arasında Ordu İli Kabadüz ilçesinde maden yataklarının işletildiği araziden 10 farklı toprak örneği alınmıştır. Toprak örnekleri alınmadan önce steril bir spatula ile yüzey materyalleri süpürülmüş ve yüzeyden 2-5 cm arası derinlikten alınan yaklaşık 1 kg. toprak örneği steril kaplara konularak laboratuvara getirilmiştir. Bu örneklerin bir kısmı analiz için toprak analizleri için kullanılmıştır. Bir kısmı ise 4°C’de bakterilerin izolasyonu için saklanmıştır.

Saf Kültürlerin Hazırlanması

Alınan toprak örnekleri çeşitli ön işlemlerden geçirilerek nutrient agarlı besiyerlerine ekilerek 28-30°C’de 3-4 gün inkübasyona bırakılmıştır (Bülbüloğlu, 2000). İnkübasyon sonunda besiyeri üzerinde oluşan koloniler tek tek tespit edilmiştir. Bunlar arasında koloni morfolojisine ve rengine göre birbirinden farklı olanlar belirlenip bu koloniler alınarak çizgi ekim yöntemiyle besiyerine ekilerek saf kültürler hazırlanmıştır.

Bakteriyel İzolatların Belirlenmesi ve Görüntülenmesi

Birbirlerinden morfolojik olarak farklı olan bu izolatlar basit boyama, gram boyama ve endospor boyama yapılarak incelenmiştir (Benson, 1985). Araştırma alanımızda bulunan topraklarda tespit edilen bu bakteriler ışık mikroskopunda görüntülenmişlerdir. Bakteriyel izolatların biyokimyasal özellikleri ise Vitek 2 sistemiyle belirlenmiştir (Verweij ve ark., 1999; Pincus, 2002). Çalışmamızda tespit edilen bu bakterilerden ağır metal absorbe edebilen ve biyoremidasyon potansiyeli olan *P. luteola*, *P. polymyxa* ve

P. stutzeri türleri kültür yapılarak çoğaltılmıştır. Arazi çalışması sırasında alınan toprakların bir kısmı steril hale getirildikten sonra birisi kontrol olmak üzere 7 farklı kaba eşit bir şekilde bölünmüştür. Aşağıda belirtilen düzende 3 bakteri üç ayrı kaba (2,3,4 numaralı topraklar), bakterilerin kombinasyonlarını da diğer üç kaba (5,6,7 numaralı topraklar) konulmuştur. 1 numaralı toprak kontrol toprağı olarak belirlenmiştir (Şekil 1).

	<i>P. luteola</i>	<i>P. polymyxa</i>	<i>P. stutzeri</i>
1. Toprak-Kontrol			
2. Toprak	+		
3. Toprak		+	
4. Toprak			+
5. Toprak	+	+	
6. Toprak		+	+
7. Toprak	+		+

Şekil 1. Topraklara ilave edilen bakteri kombinasyonları

Bakterilerin mikrobiyal faaliyetlerini gerçekleştirebilmeleri için numuneler 1 ay 20 °C

civarında iklim dolabında, 2 ay kadar oda sıcaklığında bırakılarak belirli aralıklarla sulanmıştır. Bu süre sonunda toprak numuneleri alınarak Bakır (Cu), Çinko (Zn) ve Kurşun (Pb), Organik madde ve pH tayini için analize gönderilmiştir.

Bulgular

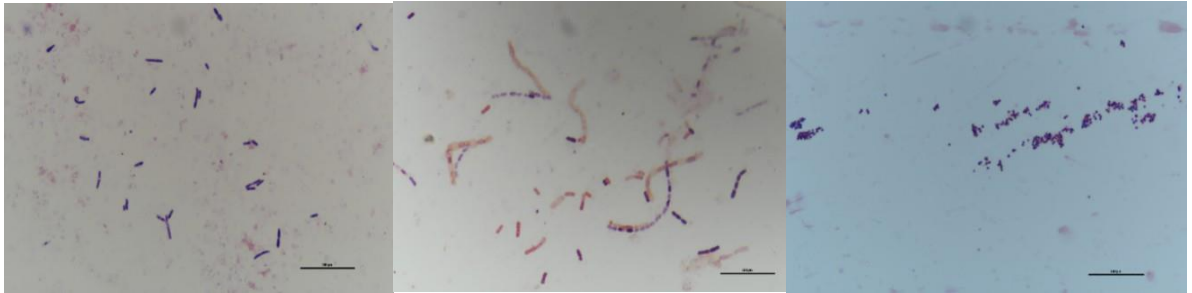
Toprak Örneklerinden İzole Edilen Bakteriler ve Genel Özellikleri

Araştırma alanımızda bulunan topraklarda belirlenen bakterilerden çalışmamızda kullanılan bakterilerin genel özellikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri aşağıda verilmiştir.

1-*Pseudomonas luteola* Kodoma ve ark., 1985 (Pseudomonaceae), *P. luteola*, özellikle maden kuyu ve yataklarında bulunabilen fırsatçı, gram negatif, aerob bir bakteridir. *Pseudomonas luteola* endüstriyel atık sularda bulunabilen Cr (krom) ve Al (alüminyum) gibi ağır metalleri absorbe edebilmektedir (Şekil 2-a).

2-*Paenibacillus polymyxa* (Prazmowski 1880) Mace 1889 (Paenibacillaceae), *P. polymyxa*, *Bacillus polymyxa* olarak da bilinen, bitki kökleri, toprak ve deniz diplerinde bulunan, azot tespit edebilen bir bakteridir. Bitki köklerinde bulunan bu bakterilerin oluşturduğu biyofilm bitkiyi patojenlerden korumaktadır. Bakteri aynı zamanda biyoremediasyonda kullanılabilme potansiyeline sahiptir (Şekil 2-b).

3-*Pseudomonas stutzeri* (Lehman ve Neumann 1896) Sijderius 1946 (Pseudomonadaceae), *Pseudomonas stutzeri* gram-negatif bir toprak bakterisidir. Bakteri karbon tetra kloridi indirgeyebildiği için biyoremediasyon çalışmaları için kullanılabilir (Şekil 2-c).



a)

b)

c)

Şekil 2. a) *P. luteola*, b) *P. polymyxa*, c) *P. Stutzeri* türlerinin ışık mikroskobu görüntüleri

Toprak Analiz Sonuçları

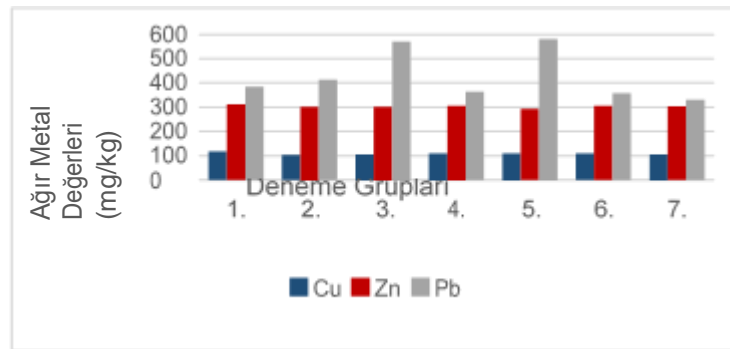
Çizelge 1'de toprak kirliliği kontrol yönetmeliğine (Anonim, 2005) göre verilen sınır değerleri ile mevcut çalışmanın sonuçları verilmiştir. Yapılan toprak analizleri sonucunda

toprağın Kumlu-Tınlı bünyesinde olduğu belirlenmiştir. 1-7 numaralı toprak örneklerine ait yapılan analiz sonuçları ise Şekil 2’de verilmiştir.

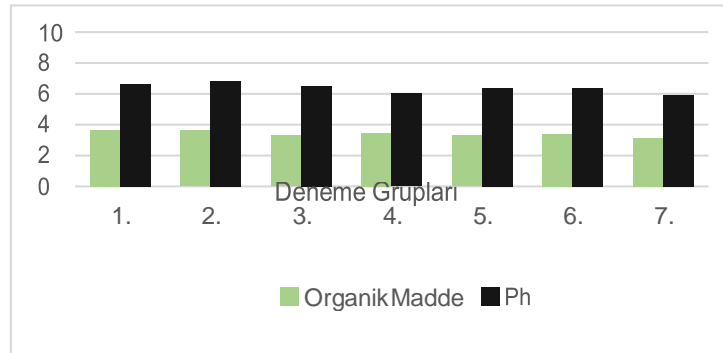
Çizelge 1. Toprak Kirlilik Yönetmeliğine Göre Topraktaki Ağır Metal Sınır Değerleri

Ağır Metal (Toplam)	$6 \leq \text{pH} < 7$ mg. kg-1 Fırın Kuru Toprak	$\text{pH} \geq 7$ mg. kg-1 Fırın Kuru Toprak	Mevcut çalışmanın sonuçları (Kontrol toprağında)
Kurşun (Pb)	70	100	385 mg/kg
Bakır (Cu)	50	100	118.5 mg/kg
Çinko (Zn)	150	200	313.5 mg/kg

Kontrol toprağındaki sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde maden yatağı topraklarında en fazla miktarda kurşun daha sonra çinko, en az miktarda ise bakır elementinin bulunduğu görülmektedir. Diğer topraklarda ise ortamda bulunan bakteri ve/veya bakterilerin ilavesi ile çalışılan ağır metallerde, organik madde ve pH’da kontrole göre azalış veya artışlar tespit edilmiştir. Şekil 3’de bulunan topraktaki bakır (Cu) analizi sonuçlarına bakıldığında bütün gruplarda (2-7 numaralı topraklar) kontrole göre bakır miktarının düştüğü görülmektedir. En fazla düşüş %13.75’lik bir azalma ile *P. luteola* (2 numaralı toprak) ilave edilmiş toprakta görülmüştür. En az düşüş ise % 6.12 ile *P. luteola* ve *P. polymyxa* ilave edilmiş (5 numaralı) toprakta görülmüştür.



Şekil 3. Kontrol ve Deneme topraklarında bulunan Cu, Zn, Pb analiz sonuçları



Şekil 4. Kontrol ve Deneme topraklarında bulunan Organik madde ve Ph sonuçları

Çinko (Zn) analiz sonucunda ise bütün deneme gruplarında çinko miktarında azalma görülmüştür. En fazla azalma % 6.16 ile *P. luteola* ve *P. polymyxa* ilave edilmiş (5 numaralı) toprakta belirlenmiştir. En az düşüş ise %2.04 ile *P. stutzeri* ilave edilmiş (4 numaralı) toprakta tespit edilmiştir. Çalışılan topraklarda bulunan kurşun (Pb) miktarları karşılaştırıldığında 2,3 ve 5 numaralı topraklarda artış, 4, 6 ve 7 numaralı topraklardaki kurşun miktarlarında ise azalış tespit edilmiştir (Şekil 3). Organik madde sonuçlarına bakıldığında kontrol dâhil bütün gruplarda toprakların organik madde bakımından iyi olduğu, kontrole göre en fazla azalışın ise 7 numaralı toprakta olduğu görülmektedir. pH açısından değerlendirildiğinde de kontrol toprağı ve 2 numaralı toprağın nötr, diğerlerinin hafif asidik özellikte olduğu tespit edilmiştir. pH miktarındaki artış ve azalışlar organik madde sonuçları ile benzerlik göstermektedir (Şekil 4).

Tartışma

Çalışmamızın sonucunda Şekil 3’de görüldüğü üzere bakır metalinin farklı bakterilerin ilave edildiği bütün topraklarda kontrole göre değişik oranlarda azalması önemli ve dikkat çekici bulunmuştur. Özellikle *P. luteola* bakterisinin olduğu ortamdaki azalış en fazla orandadır. Onu *P. polymyxa* bakterisinin bulunduğu toprak sonucu izlemektedir.

Gram negatif bir bakteri olan *Pseudomonas* ‘un özellikle bakır, kadmiyum, selenyum gibi çeşitli ağır metallerin detoksifikasyonunda önemli rol oynadığı bildirilmektedir (Sedky ve ark., 2009; Halder ve Basu, 2016; Ceve Emn, 2017). Ayrıca yapılan bazı çalışmalar bazı *Pseudomonas* bakterilerinin özellikle petrol ile kirlenmiş alanların biyoremidasyonunda kullanılabildiğini belirtmektedir (Ceyhan ve Esmeray, 2012).

Çinko analizi ile ilgili sonuçlar değerlendirildiğinde bütün toprak gruplarında kontrole göre azalma olduğu görülmektedir. Çinko için en fazla azalma *P. luteola* ve *P. polymyxa* bakterilerinin bulunduğu topraklarda tespit edilmiştir. *P. luteola*’nın bulunduğu ortamdaki çinko miktarındaki azalış dikkat çekici bulunmuştur. Bunun nedeni *P. luteola*’nın çinkoyu bakırda olduğu gibi ortamdaki uzaklaştırabilmesi olabilir. Topraklara karışan ve buralarda birikme yapan ağır metallerin, mikrobiyal aktiviteye sebep olduğu bildirilmektedir (Vanlı ve Yazgan, 2008). *P. polymyxa* biyoremidasyonda kullanılma potansiyeline sahiptir. Bu bakteri kendisini eksopolisakkarit veya ekstraselüler polimerik madde adı verilen bir bileşik ile çevreler. Bu madde onun bitki köklerine ve toprak partiküllerine tutunmasında ve biyofilm oluşturmasında önemlidir. Bu eksopolisakkarit kolay ve ucuz bir şekilde sucul ortamlardan kadmiyumun uzaklaştırılmasında kullanılabilir (Mokaddem ve ark., 2009). Bizim çalışmamızda bu bakterinin bakır ve çinkonun topraktan uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüştür.

Ağır metaller ile kontamine olmuş toprakların iyileştirilmesinde kullanılan maliyeti yüksek pek çok teknoloji vardır (Yoon ve ark., 2006). Ancak günümüzde, metallerin mikrobiyolojik anlamda ekstraksiyonu için kullanılan teknikler oldukça sınırlıdır. Çeşitli fizibilite çalışmaları, kirlenmiş toprakların *Thiobacilli* tarafından biyolojik sızma denilen bir teknikte etkin bir şekilde ıslah edilebileceğini göstermiştir (Mulligan ve ark., 2001). Yapılan bir çalışmada radyoaktif elementler ve toksik ağır metallerle kirlenmiş

bir tarım toprağındaki mikroflora aktivitesi toprağın su, oksijen ve bitki besin maddesi içeriğı gibi bazı önemli çevresel faktörlerde uygun değişiklikler yapılarak artırılmıştır. Mikroflora aktivitesi sonucu çözünür hale geçen metal iyonları toprağın periyodik olarak yıkanması sonucu topraktan uzaklaştırılmış ve uygulama sonucu topraktaki ağır metal seviyeleri makul seviyelere düşürülmüştür.

Topraktaki kurşun analiz sonuçlarına bakıldığında 3 toprak grubunda azalma, 3 toprak grubunda ise artışın olduğu görülmektedir. *P. luteola* ve *P. polymyxa* bakterilerinin olduğu topraklarda hem ayrı hem de bir arada bulduklarında kurşun miktarının arttığı tespit edilmiştir. Özellikle her iki bakterinin birlikte olduğu topraktaki artış en fazladır. Kurşun miktarında azalmanın olduğu gruplar ise *P. stutzeri* ve onun kombinasyonlarının olduğu (4, 6 ve 7) topraklardır. Buradaki azalma ağır metal biriktirebilme özelliğinden dolayı *P. stutzeri* bakterisinden kaynaklanmış olabilir. Bu bakterinin karbon tetra klorit gibi zararlı maddeleri parçalayıp karbondioksite dönüştürdüğü de bildirilmektedir (Lyceyl ve ark., 1999).

Bu elementler doğaları gereğı yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Metallerin toprakta tutunma mekanizmaları, metal iyonlarının killer, organik maddeler gibi toprak bileşenlerinin yüzeyine adsorbe olması ve oksit, karbonat, sülfid, fosfat gibi farklı metal bileşiklerinin çökmesi şeklinde iki temel kategoride sınıflandırmıştır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Topraktaki Pb' nin çözünürlüğü ve davranışı ortamın pH' sı, toplam Pb içeriğı, topraktaki organik maddelerin varlığı ve redoks koşulları gibi özelliklerden de etkilenmektedir. Kurşun spesifik adsorbsiyon özelliğı nedeniyle toprağı, diğer tüm metallerden daha kuvvetli bağlanmaktadır. Özellikle demir oksit, mangan oksit ve alüminyum oksitler Pb için pH artışı ile birlikte artan bağlanma kapasitesi göstermektedir (Alloway, 1995). Kurşun organik madde içeriğı fazla olan topraklarda, organik madde içeriğı az olan topraklara oranla göre daha düşük çözünürlük göstermektedir. Kurşunun organik maddelerle hareketsiz forma dönüşmesi özellikle yüksek stabiliteye sahip çözünmez metal-organik komplekslerin meydana gelmesiyle olmaktadır. Yaptığımız çalışmada özellikle 2, 3 ve 5 numaralı topraklarda kurşunun kontrol grubuna göre bir miktar artığı tespit edilmiştir. Literatürde böyle bir artışın referansının olmadığı görülmüştür. Yapılan bazı çalışmalarda yukarıda da belirtildiğı üzere kurşunun organik maddenin bulunma miktarına göre çözünürlüğünün değıştiğı tespit edilmiştir. Şekil 4' de kurşun ağır metalinin arttığı durumlarda organik madde azalışının en üst seviyede olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni topraktaki bakterilerin organik maddeyi tüketmesi ve organik maddeye bağlı olan kararlı kurşunun serbest forma geçmesi şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte serbest kalan kurşunun (*P.luteola+P.polymyxa*) bakterileri tarafından adsorsiyona uğratılmadığı sonucuna varılmıştır. Yapılan analizde kurşun element formunda aranmıştır. Belki de kontrol grubunda bileşik formunda bulunan kurşun bu iki bakterinin faaliyeti ile element formuna dönüşmüş bu da sonuçların yüksek çıkmasına neden olmuş olabilir.

Toprağın doğal özellikleri, kirleticinin konsantrasyonu ve kontaminasyonunun ölçüsü, başarılı biyoremediasyon olasılığının belirlenmesinde önemlidir (Troy, 1994). Kirleticinin durumu, diğer maddelere sorpsiyonu, taşınımı ve biyolojik parçalanması, topraktaki biyolojik aktiviteyi etkiler. Bu etkiler; toprak pH'ını, iyon değıştirme kapasitesini, nutrient, tuz, ağır metal, mineral ve organik madde içeriğini değıştirebilmektedir (Dindar ve ark., 2010). Toprak organik maddesi yüksek katyon değıştirme kapasitesine sahiptir bu durum ağır metaller ile organik kimyasalların sorpsiyonunda önemli etkiler meydana getirmektedir

(Cheng ve Mulla, 1999).

Toprakların çoğu 5–9 arasında pH değerine sahiptir. Bu pH aralığı pek çok mikroorganizmanın büyümesi için uygun bir aralıktır. Bakterilerin bir çoğunun büyümesi için optimum pH 6,5-7,5 arasındadır. Bizim çalışmamızda da bakterilerin pH aralığı 5.92-6.807 arasında belirlenmiştir. En yüksek Ph değerine *P. luteola* bakterisinin ilave edildiği toprakta en düşük Ph değerine ise *P. luteola* ve *P. stutzeri* bakterilerinin ilave edildiği toprakta rastlanmıştır. Optimum pH değeri substrata göre de değişmektedir (Alexander, 1999). Ayrıca, genellikle toprakta pH ve organik maddenin yüksek olduğu zamanlarda ağır metallerin toprakta bulunuşu ve hareketi düşüktür (Jung ve Thornton, 1996; Roselli ve ark., 2003). Bu durum bizim çalışmamızın sonuçlarını desteklemektedir. Ağır metal adsorpsiyonu ile ilgili daha önceki çalışmalarda ağır metal adsorpsiyonun pH ile arttığı, düşük pH' da, metalin adsorpsiyon kapasitesinin çok düşük olduğu belirtilmiştir (Salehizadeh ve Shojaosadati, 2003; Kim ve ark., 1996). Çünkü büyük miktarda hidrojen iyonu, sorpsiyon alanlarında metal iyonlarıyla yarışmaktadır. Ağır metal alımındaki artış, kanyonlar ve polisakkaritin fonksiyonel gruplarının negatif yükleri arasındaki etkileşime bağlı olabilir (Salehizadeh ve Shojaosadati, 2003; Kim ve ark., 1996). Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlarda Şekil 4' de görüldüğü üzere ağır metal adsorpsiyonuna paralel olarak pH nın azaldığını göstermektedir.

Organik madde açısından toprağın iyi durumda olduğu belirlenmiştir. Organik madde toprakta yararlı fonksiyonlara sahiptir. Mikroorganizmalar için önemli bir nutrient kaynağıdır ve derinlikle organik madde içeriğinin azalması, mikrobiyal popülasyon yoğunluğunun azalmasına ve dolayısıyla toksik kimyasalların parçalanabilirliğinin de azalmasına yol açmaktadır (Mallawatantri ve ark., 1996). Organik maddenin enerji ve nutrient kaynağı olarak kullanılması biyolojik toprak koşullarını da etkilemektedir (Cheng ve Mulla, 1999).Yapılan çalışmada organik madde miktarı ortama ilave edilen bakterilere göre değişen oranda azalma göstermiştir. Bu da yukarıda belirtildiği gibi organik maddenin besin kaynağı olarak kullanılması sonucu olabilir.

Sonuç

Yapılan çalışmada kullanılan *P. luteola* ve *P. polymyxa* bakterilerinin ayrı bulduklarında özellikle bakır elementini, *P. luteola* ve *P. polymyxa* bakterilerinin bir arada buldukları ortamda ise çinko elementini uzaklaştırmada etkili oldukları belirlenmiştir. Bu iki bakterinin ayrı ve bir arada buldukları ortamlarda ise kurşun miktarının attığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu çalışma bu bakteriler ile moleküler düzeyde yapılacak çalışmalar ile bunların tolerans ve biyoremidasyon potansiyellerinin aydınlatılması ve incelenmesi çalışmalarına katkı sağlayacaktır.

Kaynaklar

1. Akıncı YC, Yüksek T, Demirel Ö. 2016. Ağır metaller ile kirlenmiş toprağın iyileştirilmesinde Vetiver Grass (*Vetiveria zizanioides* (Linn.) Nash) ve solucanların kullanılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Mimarlık Bilimleri ve Uygulamaları Dergisi Araştırma makalesi, 1(1):1-11.
2. Alcorlo P, Otero M, Crehuet M, Baltanás A, Montes C. 2006. The use of the red swamp crayfish (*Procambarus clarkii*, Girard) as indicator of the bioavailability of heavy metals in

- environmental monitoring in the River Guadiamar (SW, Spain). Science of the Total Environment, Vol:366, pp. 380– 390.
3. Alexander M, 1999. Biodegradation and bioremediation second edition, Academic Press New York. Alloway BJ, 1995. Heavy metals in soils, Second Edition, Chapman & Hall, New York, p., 368.
 4. Anonim 2005. Toprak kirliliği kontrol yönetmeliği. EK I-A/ Topraktaki Ağır Metal Sınır Değerleri. Anonim 2011. Ordu çevre durum raporu. Ordu Valiliği, Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü
 5. Aybar M, Bilgin A, Sağlam B. 2015. Fitoremediasyon yöntemi ile topraktaki ağır metallerin giderimi. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi, 1(1-2): 59-65.
 6. Baş AL, Demet Ö. 1992. Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller. Çevre Dergisi, 5: 42-46. Benson HJ, 1985. Microbiological applications, a laboratory manual in general microbiology, Brock, Fourth Edition, Wm C. Brown Publishers, Dubuque, Iowa Boopathy R, 2000. Factors limiting bioremediation technologies. Bioresource Technology, 74: 6367.8:3, 2-7.
 7. Bülbüloğlu Ö, 2000. Çeşitli toprak örneklerinden izole edilen *Bacillus thuringiensis*' lerin izolasyonu, karakterizasyonu ve insektisidal etkilerinin belirlenmesi", 2000. Yüksek Lisans Tezi, KTU Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1-11
 8. Ce Vessels, Emn, Chirwa. 2017. Reduction of Selenium by *Pseudomonas stutzeri* Nt-I: Growth, Reduction and Kinetics. Journal of J Bioremediation & Biodegradation.
 9. Ceyhan N, Esmeray E. 2012. Petrol kirliliği ve biyoremediasyon. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 5 (1): 95-101.
 10. Cheng HH, Mulla DJ. 1999. The soil environment. In: ed. D. M. Kral et al. Bioremediation of contaminated soils. SSSA Publ. 677 S, Agronomy Monograph no. 37. SSSA, Madison, WI, pp. 1-13,
 11. Damodaran D, Suresh G, Mohan B R 2011. Bioremediation of soil by removing heavy metals using *Saccharomyces cerevisiae*. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, Singapore.
 12. Dindar E, Topaç Şağban, FO, Başkaya HS. 2010. Kirlenmiş toprakların biyoremediasyon ile Islahı. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 15, Sayı 2.
 13. Evanko CR, Dzombak DA. 1997. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. technology evaluation report, E Series: TE-97-01, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center.
 14. Frazar C, 2000. The bioremediation and phytoremediation of pesticide-contaminated sites, National Network of Environmental Studies (NNEMS).
 15. Garbisu C, Alkorta I. 2003. Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 3(1): 58-66.
 16. Halder D, Basu M. 2016. Role of *Pseudomonas stutzeri* MTCC101 in cadmium bioremediation. Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci, 5(2): 139-148.
 17. Hassan SH, Kim SJ, Jung AY, Joo JH, Eun Oh S, Yang JE. 2009. Biosorptive capacity of Cd(II) and Cu(II) by lyophilized cells of *Pseudomonas stutzeri*. J. Gen. Appl. Microbiol. Feb;55(1):27-34.
 18. Hamutoğlu R, Dinçsoy A.B, Cansaran-Duman D, Aras S. 2012. Biyosorpsiyon,

- adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4): 235-53.
19. Hou W, Chen X, Song G, Wang Q, Chang CC. 2007. Effects of copper and Cadmium on heavy metal pollutant waterbody restoration by Duckweed (*Lemna minor*). Plant Physiology and Biochemistry, Vol:45, pp.62-69.
 20. Jung MC, Thornton I. 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. Appl Geochem, 11:53-9.
 21. Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B. 2007. Trace elements from soil to human, Springer Berlin Heidelberg and Business Media, 1-519.
 22. Kim SY, Kim JH, Kim CI, Oh OK. 1996. Metal adsorption of the polysaccharide produced from *Methylobacterium organophilum* Biotechnol. Lett., 18 (1996), pp. 1161-1164.
 23. Kocaer FO, Başkaya HS. 2003. Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 8(1): 121-131.
 24. Lycely Del C, Sepúlveda-Torres, Narayanan Rajendran, Michael J. Dybas · Craig S. Criddle. 1999. Generation and initial characterization of *Pseudomonas stutzeri* KC mutants with impaired ability to degrade carbon tetrachloride. Arch Microbiol., 171:424-429.
 25. Malik A. 2004. Metal bioremediation through growing cells. Environment International, Vol:30, pp.261- 278.
 26. Mallawatantri AP, McConkey BG, Mulla DJ. 1996. Characterization of pesticide sorption and degradation in macropore linings and soil horizons of Thatuna Silt Loam. J. Environ. Quality 25:227-235.
 27. Marques AGC, Rangel AOSS, Castro PL (2009). Remediation of heavy metal contaminated soils: Phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 39(8): 622-654.
 28. Miretzky P, Saralegui A, Cirelli AF. 2004. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). Chemosphere, Vol:57, pp. 997-1005.
 29. Mokaddem H, Sadaoui Z, Boukhelata N, Azouaou N, Kaci Y. 2009. Removal of cadmium from aqueous solution by polysaccharide produced from *Paenibacillus polymyxa*. Journal of Hazardous Materials. 172(2-3): 1150- 1155.
 30. Montinaro S, Concas A, Pisu M, Cao G. 2012. Remediation of heavy metals contaminated soils by Ball milling. Chemical Engineering Transactions, 28: 187-192.
 31. Mulligan C N, Yong R N, Gibbs BF. 2001. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation, Engineering Geology, 60, 193-207.
 32. Okcu M, Tozlu E, Kumlay AM, Pehlivan M. 2009. Ağır metallerin bitkiler üzerine etkileri. Alınteri, 17(B): 14- 26.
 33. Özay C, Mammadov R. 2013. Ağır metaller ve süs bitkilerinin fitoremediasyonda kullanılabilirliği. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 15(1): 67-76.
 34. Pincus DH, 2002. Microbial identification using the biomérieux Vitek 2 system, Biomérieux Inc., Hazelwood, MO, USA.

35. Rosselli W, Keller C, Boschi K. 2003. Phytoextraction capacity of trees growing on metal contaminated soil. *Plant Soil*, 256:265–72.
36. Salehizadeh H, Shojaosadati SA. 2003. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*, *Water Res.*, 37, pp. 4231-423.
37. Sharma S, 2012. Bioremediation: Features, Strategies and applications. *Asian Journal of Pharmacy and Life Science*, 2(2): 202-213.
38. Strong PJ, Burgess J E. 2008. Treatment methods for wine-related ad distillery wastewaters: a review. *Bioremediation Journal*, 12: 70-87.
39. Troy MA, 1994. Bioengineering of Soils and Groundwater. P. 173-201. In: K.H. Baker and D.S Herson (ed.). *Bioremediation*, McGraw-Hill, New York.
40. Usman AR, Kuzyakov Y, Lorenz K, Stahr K. 2006. Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 169: 205-212.
41. Üçüncü E, 2011. Su Mercimeği (*Lemna minor* Linneaus 1753) Kullanarak Farklı Konsantrasyonlardaki ağır metal (Cu, Cr, Pb) karışımlarının laboratuvar ortamında biyoremediasyonu. Yüksek Lisans Tezi, 84 s.
42. Vanlı Ö, Yazgan M. 2008. Ağır metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde fitoremediasyon Tekniği. Verweij PE, Breuker IM, Rijs AJ. 1999. Comparative study of seven commercial yeast identification systems. *Journal of Clinical Pathology*, 52:271–273.
43. Yurdakul İ, 2015. Kirlenmiş topraklarda ve sularda bitkisel iyileştirme teknikleri ve önemi. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 2: 55-62.
44. Yoon J, Cao X, Zhou Q, Ma L. 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on contaminated Florida site. *Science of the Total Environment* 368 (2006) 456–464.

Comparison of Otolith Mass Asymmetry in Two Different *Solea solea* Populations in Mediterranean Sea

Serdar Yedier^{1*}, Derya Bostancı¹, Seda Kontaş², Gülşah Kurucu¹, Nazmi Polat³

¹Ordu University, Department of Molecular Biology and Genetics, Ordu, Turkey

²Ordu University, Department of Fisheries Technology Engineering, Ordu, Turkey

³Ondokuz Mayıs University, Department of Biology, Samsun, Turkey

(Received Date/ Geliş Tarihi: 04.01.2018; Accepted Date/ Kabul Tarihi: 19.04.2018)

Abstract

In general, water pollution can be called as a kind of pollution resulting from natural and human activities on water resources such as oceans, seas, rivers, lakes and ground waters. Fish species are directly and indirectly adversely affected by water pollution. Like other living things in the aquatic system, fish are confronted with different types of stresses from different pollutants such as pesticides, insecticides, herbicides and heavy metals in their habitats. Otolith mass asymmetry may reflect some developmental disorders of fish caused by environmental stress. Especially high-level otolith mass asymmetry can adversely affect fish life, so the determination of the asymmetry is very important for each species. The aim of the present study to compare the otolith mass asymmetry of *Solea solea* from Mersin and İskenderun populations. A total of 100 fish with 17.5-25.0cm total length and 36.4-126.6g weight were collected from the Mediterranean Sea. The asymmetry was calculated considering the difference between blind and eye sides otolith masses. In the present study, the asymmetry values were found within -0.25483 and +0.41220 in the populations. The otolith mass asymmetry and absolute otolith mass asymmetry of *S. solea* in the Mersin and İskenderun populations are not related to the total length.

Keywords: Otolith; Mass asymmetry, *Solea solea*; Ecological factors; Water pollution

Akdeniz'de İki Farklı *Solea solea* Popülasyonunda Otolit Kütle Asimetrisinin Karşılaştırılması

Öz

Su kirliliği genel olarak okyanuslar, denizler, nehirler, göller ve yeraltı suları gibi su kaynakları üzerinde doğal ve insan faaliyetleri sonucu oluşmuş bir tür kirlilik olarak adlandırılabilir. Su kirliliği balık türlerini doğrudan ve dolaylı olarak olumsuz etkilenmektedir. Sucul sistemdeki diğer canlılar gibi balıklar da habitatlarında bulunan pestisitler, insektisitler ve herbisitler ve ağır metaller gibi farklı kirleticilerden kaynaklı farklı stres türleriyle karşı karşıyadır. Otolit kütle asimetrisinin, balıklarda çevresel stresin neden olduğu bazı gelişimsel bozuklukları yansıtabilir. Özellikle yüksek seviyedeki otolit kütlesi asimetrisi balıkların yaşamını olumsuz yönde etkileyebilir, bu nedenle bu asimetrinin belirlenmesi her balık türü için çok önemlidir. Bu çalışmanın amacı Mersin ve İskenderun popülasyonlarındaki *Solea solea*'nın otolit kütle asimetrisini karşılaştırmaktır. Total boyları 17,5-25,0 cm ve ağırlıkları 36,4-126,6 gr olan toplam 100 adet balık Akdeniz'den yakalanmıştır. Asimetri, kör ve göz bölge otolitlerinin kütleleri arasındaki fark dikkate alınarak hesaplanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, asimetri değerleri, bu iki popülasyonda -0,25483 ve +0,41220 değerleri arasında bulunmuştur. Mersin ve İskenderun popülasyonlarındaki *Solea solea*'nın otolit kütle asimetrisi ve mutlak otolit kütle asimetrisi, balıkların total boyuyla ilişkili değildir.

Anahtar Kelimeler: Otolith; Kütle asimetrisi, *Solea solea*; Ekolojik faktörler; Su kirliliği

* Corresponding Author/ Sorumlu Yazar: serdar7er@gmail.com

1. Introduction

Ecological factors such as abiotic and biotic factors affect the life of animals in their habitats. Generally, fish species are faced with different types of stress from different pollutants such as pesticides, herbicides, and heavy metals found in their habitats. Otoliths are bony structures were found in the inner ear of the marine and freshwater teleost. Asteriscus, lapillus, and sagitta are three types of otoliths and their growth is continuous throughout the life of the fish (Campana & Thorrold 2001; Campana 2004). Organic and inorganic materials of otoliths are not re-metabolized by fish species; therefore, accumulation in the otoliths can represent an uninterrupted record of the fish life (Arai et al 2007). Otoliths are kind of conserved sensory organs in the fish species. The otoliths play an important role in balance, hearing, gravity sensation and linear acceleration in the species; therefore, they are crucial for the survival of the fish species (Nolf 1985; Poper & Lue 2000). The otoliths do not always have to grow equally in all dimensions, even though they have a three-dimensional structure (Campana 1999; Campana & Thorrold 2001). These otoliths are normally bilaterally expected to be symmetrical in the fish but a weight difference between the left and right otolith masses is observed in some cases, and this is called otolith mass asymmetry.

The asymmetry in fish species is assumed to reflect the developmental disorders of fish caused by different type of stress such as genetic or environmental stress (Valentine et al 1973). Increase or decrease of otolith mass asymmetry can negatively affect other activities necessary for the life of the fish, especially the sense of hearing and balance. The otolith mass asymmetry has been used as a bioindicator to test the condition between different aquatic habitats (GrønkJaer & Sand 2003) and it was also used to test different environmental effects in fish populations. Soleidae is a flatfish family and it contains 32 genera and 174 species distributed in the freshwater, brackish and marine aquatic habitats (Froese & Pauly 2017). *Solea* is one of the genera in Soleidae family and it is commonly found in the Mediterranean Sea, East Atlantic, and Indo-Pacific Oceans. Genus *Solea* is represented by 9 species worldwide such as *S. capensis*, *S. aegyptiaca*, *S. elongate*, *S. ovata*, *S. heinii*, *S. turbynei*, *S. solea*, *S. senegalensis* and *S. stanalandi* (Froese & Pauly 2017). There are two species of these flatfish such as *Solea senegalensis* and *Solea solea* are widely found in Turkish waters.

Solea solea are called several names such as common sole, dover sole, and black sole. They have an oval and compressiform body, and their eyes on the right side. The fish are bilaterally symmetrical when they leave the egg, but after they have metamorphosed. The metamorphosis shifts their left eye to the right side thus they lose these symmetries and gain an asymmetrical structure. They usually live on muddy or sandy floors at depths of 20-40 meters and go down to 100 meters in the winter (Froese & Pauly 2017). *S. solea* feeds on mollusks, soft-shelled bivalves, small fish, and crustaceans. The average size of the species is 30-35 cm, maximum 50 cm and average weight is around 300-350 grams (Froese & Pauly 2017). Their meats are delicious and marketed as fried, frozen, broiled, fresh, microwaved, steamed and baked. Therefore, it is also commercially important species in Turkey (Bingel 1987; Özyurt et al 2008) Although the increase in otolith mass asymmetry studies throughout the world, information of otolith mass asymmetry in *S. solea* remains largely unknown in Turkey. In the current study, the first objective was to compare the otolith mass asymmetry and absolute otolith mass asymmetry of *S. solea* in the Mersin and İskenderun populations. The second objective was to

compare total length-otolith mass asymmetry and total length- absolute otolith mass asymmetry relationships *Solea* in the Mersin and İskenderun populations.

2. Materials and methods

Solea solea samples were collected from commercial anglers in Mersin and İskenderun Bays, Turkey. The total length of the samples was measured to the nearest 0.1 cm and their weight was recorded to the 0.1g for each species. Sagittal pairs were removed, cleaned and undamaged otolith pair (blind and eye sides) was weighted to the nearest 0.0001g for each species. The otolith mass asymmetry (x) was calculated using the formula: $x=(M_R-M_L)/M$, where M_R and M_L are the otolith masses of the right and left paired otoliths and M is the mean mass of the right and left paired otoliths. Theoretically otolith mass asymmetry (x) can change from -2 to +2. While -2 or +2 values indicate maximal asymmetry, '0' value refers to the absence of the mass asymmetry ($M_R=M_L$).

In the present study, the relationship between otolith mass asymmetry (x) and total length was calculated using $x=a.TL+b$ formula and the same formula also used for determination of the relationship between absolute otolith mass asymmetry ($|x|$) and total length. In this formula, TL is the total length of the fish, “ a ” is the coefficient characterizing the growth rate of the otolith, and “ b ” is a constant for the given species. The relationships were estimated using the linear regression methods in Excel software (Ver. 2016). In addition, the left and right otolith were compared and the differences between variables of pairs were investigated using the paired t-test for all individuals. A MINITAB (Ver. 16.0) software statistical analysis program was used for calculations and statistical analysis.

3. Results

Solea solea were collected from Mersin and İskenderun Bays in the Mediterranean Sea (Fig. 1). A total of 200 sagittal otoliths of 100 samples were removed in Mersin Bay and İskenderun Bay. Their total length ranged from 17.5 to 25.0 cm and weight range of the samples was to 36.4-126.6 g.



Figure 1. Two sampling habitats for *Solea solea* in the Mediterranean Sea; İskenderun Bay, Mersin Bay.

It is determined that the blind side otoliths of *S. solea* in the İskenderun and Mersin populations are heavier than the eye side otoliths. The blind and eye side otolith weight mean values are 0.013793 ± 0.000217 and 0.013381 ± 0.000219 for İskenderun population, respectively and 0.015822 ± 0.000422 and 0.015420 ± 0.000376 for Mersin population, respectively (Table 1). There is a statistical difference between blind and eye side otolith weights of *S. solea* for Mersin Bay (Paired-t; P -value= 0.019) and İskenderun Bay (Paired-t; P -value= 0.017) (Table 1).

Table 1. Descriptive statistics of *Solea solea* blind and eye side otolith weights in İskenderun and Mersin Bays.

Population	Side	n	Mean	SE Mean	Minimum	Maximum	T-values	P-values
İskenderun	blind	50	0.013793	0.000217	0.010600	0.017000	2.47	0.017*
	eye	50	0.013381	0.000219	0.010900	0.017200		
Mersin	blind	50	0.015822	0.000422	0.009600	0.024300	2.42	0.019*
	eye	50	0.015420	0.000376	0.009100	0.020400		

While the otolith asymmetry was calculated within the range of $-0.25483 \leq x \leq +0.31077$ for İskenderun population, it was also calculated within the range of $-0.06620 \leq x \leq +0.41220$ for Mersin population (Table 2). Absolute otolith mass asymmetry was calculated as $0.00000 \leq |x| \leq +0.31077$ for İskenderun population $0.00000 \leq |x| \leq +0.41220$ for Mersin population (Table 2). The mean values of x are 0.01391 ± 0.00667 and 0.03030 ± 0.01220 for İskenderun and Mersin populations (Table 2). Furthermore, the mean values of $|x|$ are 0.04301 ± 0.00505 and 0.04558 ± 0.00795 for İskenderun and Mersin populations (Table 2). According to *Solea solea* otolith mass asymmetry and absolute otolith mass asymmetry results, there were no differences between İskenderun and Mersin populations ($P > 0.05$).

Table 2. Descriptive statistics of *Solea solea* otolith mass asymmetry (x) and absolute otolith mass asymmetry ($|x|$) in İskenderun and Mersin Bays.

Population	Variable	n	Mean	SE Mean	Minimum	Maximum	T-values	P-values
İskenderun	x	50	0.01391	0.00667	-0.25483	0.31077	1.06	0.291
Mersin		50	0.03030	0.01220	-0.06620	0.41220		
İskenderun	$ x $	50	0.04301	0.00505	0.00000	0.31077	0.15	0.884
Mersin		50	0.04558	0.00795	0.00000	0.41220		

There were no relationships between total length and otolith mass asymmetry for Mersin and İskenderun populations, and their correlation coefficients and regression equations were $y = 0.0204x - 0.3923$; $R^2 = 0.0725$ and $y = 0.0017x - 0.0237$; $R^2 = 0.0013$, respectively (Figure 2A-D). According to regression analysis of total length-absolute otolith mass asymmetry results, the correlation coefficients and regression equations were calculated as $y = 0.0209x - 0.3828$; $R^2 = 0.0977$ and $y = 0.0052x - 0.074$; $R^2 = 0.0204$ for Mersin and İskenderun populations respectively (Figure 2C-D).

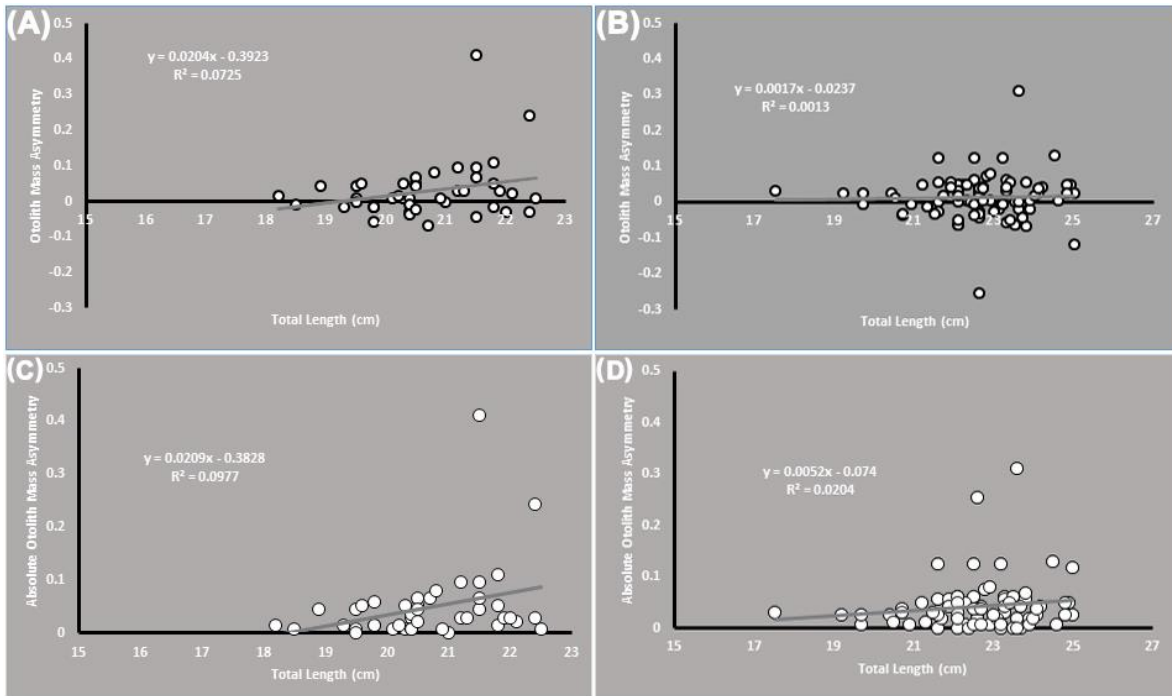


Figure 2. *Solea solea* otolith mass asymmetry (x) and absolute otolith mass asymmetry (|x|) as a function of total length in (A-C) Mersin Bay and (B-D) İskenderun Bay.

4. Discussion and Conclusion

Pollution in Turkey as well as all over the world comes at the beginning of the most important environmental problems. Some of the most common types of pollution are air pollution, water pollution, thermal pollution, soil pollution, radioactive pollution, noise pollution, light and visual pollutions. Some or all of these pollutions are affecting the life of the creatures, either separately or together. When considering the importance of water in living organisms, water pollution is a quite different position in other pollutions. Whether it is aquatic or terrestrial, there is only one purpose of investigating contamination; it is to examine the direct or indirect effects of pollution on living things or living resources and to take necessary measures according to the results obtained. These influences are also known to determine the physiology, histology and anatomy, behavioral patterns and nutritional habits of living things.

İskenderun and Mersin Bays where fish areas are caught in the present study are quite concerned with their pollution in the Mediterranean. Gündoğdu & Çevik (2017) reported that Mediterranean coast of Turkey, especially these areas, are very significantly polluted because of the oil storage stations, iron-steel industry, high maritime traffic, fertilizer, power plants and tourism activities.

The aquatic environment is constantly polluted by exposure to domestic, industrial and agricultural wastes and the negative impact of pollution on the ecosystem is increasing. This causes the degradation of the quality of water resources and the constant change of the aquatic

ecosystem (Turgut & Özgül 2009). The pollution in the living environment causes stress in the aquatic animals. This stress can cause developmental instabilities in fish. The fact remains that, based on previous studies in this area, there is a direct correlation between environmental stress and asymmetry resulting from pollutions (Jawad et al 2012).

Otolith mass asymmetry may have been a consequence of environmental stress caused by pollution, pesticides, insecticides, herbicides, predator pressure, lack of food and heavy metals, ion exchange in the water, accumulation problems in otoliths, crystal structures of otoliths (e.g. Aragonitic, Vateritic), and disease, genetic predisposition and even combination of some or all of these (Bostanci et al 2017).

In fisheries, there are several studies on otolith mass asymmetry were conducted and the otolith mass asymmetry values were ranged $-0.2 < x < +0.2$ for several marine and freshwater species (Lychakov et al 1988; Lychakov 1992; Takabayashi & Ohmura-Iwasaki 2003; Lychakov & Rebane 2004; Lychakov & Rebane 2005). As a result of the present study, this value was ranged $-0.25483 \leq x \leq +0.41220$ in these values for both İskederun and Mersin populations of *Solea solea*. The data obtained in current study indicate that the otolith mass asymmetry and absolute otolith mass asymmetry values of the *S. solea* are above the critical values in both the İskenderun and the Mersin populations.

However, Lychakov et al (2008) examined the otolith asymmetry of different types of flatfish and they determined the mean absolute otolith mass asymmetry value for *Solea solea* as 0.075 ± 0.012 in Catalan coast. This value was calculated as 0.04301 ± 0.00505 and 0.04558 ± 0.00795 for in both the İskenderun and the Mersin populations, respectively. This difference in the same species from İskenderun, Mersin and Catalan coasts can have several reasons. The main reasons are sampling size, size distributions of *S. solea* in this samples and gender differences. Another reason may be the differences in biotic and abiotic factors in the sampling areas. However, no statistical difference was found both the populations and species in terms of otolith mass asymmetry and absolute mass asymmetry in the current study ($P > 0.05$). High-level otolith mass asymmetry can adversely affect fish life, so the determination of the asymmetry is very important for each species. In the current study, the average otolith mass asymmetry of both populations of *Solea solea* was low, whereas the mass asymmetry of individuals with very high otolith mass asymmetry was determined when they were examined on an individual basis. These results show us that both populations are under environmental stress. It has been found that the otolith mass asymmetry of the *S. solea* individuals in the Mersin population is higher than those in the İskenderun population. In this case, it may be described that Mersin population is more exposed to pollution or other factors originating from the stress, and this is reflected by the otolith mass asymmetry of the fish.

On which side of the fish's eyes the blind or eye sides can be a cause for the weight of the otoliths to be greater. Otolith mass asymmetry value of *Pleuronectes platessa* which is right-eyed flatfish is around the zero and there is no significant difference between otolith pair (Helling et al 2005). However, in our study, average blind side otolith mass of *Solea solea* which is right side flatfish, is heavier than eye side otolith. Furthermore, *Psetta maxima* which is left-eyed flatfish, eye side otoliths are lighter than blind side otoliths (Helling et al 2005).

In several studies, the relationships between otolith mass asymmetry and total length and between absolute mass asymmetry and total length have been examined in several roundfishes and flatfishes (Lychakov et al 2006; Mille et al 2015). In the present study, we have investigated the relationships which are total length-otolith mass asymmetry and total length-absolute otolith mass asymmetry in *S. solea* individuals in both İskenderun and Mersin populations. According to present study results, the otolith mass asymmetry and absolute otolith mass asymmetry did not depend on total length for both İskenderun and Mersin populations. These results are correlated with other researchers results in several freshwater and marine species (Lychakov et al 2006, Jawad et al 2011; Jawad & Sadighzadeh 2013; Jawad 2013; Lychakov 2013; Jawad et al 2017).

In Turkey, otolith mass asymmetry studies on both flatfish and round fish are limited and there is not even a comparison study between populations. This study is expected to provide as a roadmap for future otolith mass asymmetry studies in marine and freshwater fish species and will allow researchers which will work on otolith mass asymmetry of *Solea solea* from both Turkey and abroad, to make comparisons between *S. solea* populations.

Acknowledgements

This study was financially supported by Scientific Research Funding of Ordu University with the project number: AR-1334.

References

1. Arai T, Ohji M & Hirata T (2007). Trace metal deposition in teleost fish otolith as an environmental indicator. *Water, Air, & Soil Pollution* 179(1–4): 255-263.
2. Bingel F (1987). Quantitative fisheries on eastern Mediterranean. Middle East Technical University, Institute of Marine Sciences, Erdemli, Mersin, Turkey.
3. Bostanci D, Yedier S, Konaş S, Kurucu G, Polat N 2017. Comparison of the Otolith Mass Asymmetry in *Solea solea* and *Trachurus mediterraneus*. International Ecology Symposium 2017, 11-13 May, Kayseri, Turkey.
4. Campana SE (1999). Chemistry and composition of fish otoliths: pathways, mechanisms and applications. *Marine Ecology Progress Series* 188: 263-297.
5. Campana SE & Thorrold SR (2001). Otoliths, increments, and elements: keys to a comprehensive understanding of fish populations? *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 58(1): 30-38.
6. Campana SE (2004). Photographic Atlas of Fish Otoliths of the Northwest Atlantic Ocean. Ottawa, Ontario: NRC Research Press.
7. Froese R & Pauly D (Eds) (2017). Species list: *Solea* genus Fishbas website. Available at: <http://www.fishbase.org/identification/SpeciesList.php?genus=Solea> (accessed on 07 December 2017).
8. Gronkjaer P & Sand MK (2003). Fluctuating asymmetry and nutritional condition of Baltic cod (*Gadus morhua*) larvae. *Marine Biology* 143(1):191-197.

9. Gündoğdu S & Çevik C (2017). Micro- and mesoplastics in Northeast Levantine coast of Turkey: the preliminary results from surface samples. *Marine Pollution Bulletin*. 118(1–2): 341-347.
10. Helling K, Scherer H, Hausmann S & Clarke AH (2005). Otolith mass asymmetries in the utricle and saccule of flatfish. *Vestibular Research* 15(2): 59-64.
11. Jawad LA, Al-Mamry JM, Al-Mamari HM, Al-Yarubi MM, Al-Busaidi HK & Al-Mamary DS (2011). Otolith mass asymmetry in *Rhynchorhamphus georgi* (Valenciennes, 1846) (Family: Hemiramphidae) collected from the Sea of Oman. *Journal of the Black Sea / Mediterranean Environment* 17(1): 47-55.
12. Jawad LA, Al-Mamry JM, Al-Mamari D & Al-Hasani L (2012). Study on the otolith mass asymmetry in *Lutjanus bengalensis* (Family: Lutjanidae) collected from Muscat City on the Sea of Oman. *Journal of Fisheries Sciences* 6(1): 74-79.
13. Jawad LA, Mehanna SF, El-Regal MAA & Ahmed YA (2012). Otolith Mass Asymmetry in Two Parrotfish Species, *Chlorurus sordidus* (Forsskål, 1775) and *Hipposcarus harid* (Forsskål, 1775) from Hurghada, Red Sea Coast of Egypt. *International Journal of Marine Science* 7(21): 200-204.
14. Jawad LA (2013). Otolith Mass Asymmetry in *Carangoides caerulepinnatus* (Rüppell, 1830 (Family: Carangidae) Collected from the Sea of Oman. *Croatian Journal of Fisheries* 71(1): 37-41.
15. Jawad LA & Sadighzadeh Z (2013). Otolith mass asymmetry in the mugilid fish, *Liza klunzingeri* (Day, 1888) collected from Persian Gulf near Bandar Abbas. *Anales de Biología* 35: 105-107.
16. Lychakov DV, Boyadzhieva-Mikhailova A, Christov I, Pashchinin AN, Evdokimov II & Matkov AA (1988). Changes in the otolith apparatus of rat and fish after prolonged exposure to acceleration. *Kosmicheskaya biologiya I Aviakosmicheskaya Meditsina* 22: 27-33.
17. Lychakov DV (1992). Morphometric studies of fish otoliths in relation to vestibular function. *Zhurnal Evoliutsionnoi Biokhimii I Fiziologii* 28: 531-539.
18. Lychakov DV & Rebane YT (2004). Otolith mass asymmetry in 18 species of fish and pigeon. *Journal of Gravitational Physiology* 11(3): 17-34.
19. Lychakov DV & Rebane YT (2005). Fish otolith mass asymmetry: morphometry and influence on acoustic functionality. *Hearing Research* 201(1-2): 55-69.
20. Lychakov DV, Rebane YT, Lombate A, Fuiman LA & Takabayashi T (2006). Fish Otolith asymmetry: morphometry and modelling. *Hearing Research* 219(1-2): 1-11.
21. Lychakov DV, Rebane YT, Lombate A, Demestre M & Fuiman L (2008). Saccular otolith mass asymmetry in adult flatfishes. *Journal of Fish Biology* 72(10): 2579-2594.
22. Lychakov DV (2013). Behavioural lateralization and otolith asymmetry. *Journal of Evolutionary Biochemistry Physiology* 49(4): 441-456.
23. Mille T, Mahe K, Villanueva MC, De Pontual H & Ernande B (2015). Sagittal otolith morphogenesis asymmetry in marine fishes. *Journal of Fish Biology* 87(3): 646-663.

24. Nolf D (1985). Otolith piscium. In: Schultze HP (Eds), Handbook of Paleoichthyology, Vol. 10, Stuttgart: Gustav Fisher Verlag, pp. 1-145.
25. Özyurt CE, Kiyaga VB & Akamca E (2008). İskenderun Körfezi'nde Fanyalı Uzatma Ağları ile Dil Balığı Avcılığı. *Ege University Journal of Fisheries & Aquatic Sciences* 25(3): 233-237.
26. Popper A N & Lu Z (2000). Structure-function relationships in fish otolith organs. *Fisheries Research* 46(1-3): 15-25.
27. Takabayashi A & Ohmura-Iwasaki T (2003). Functional asymmetry estimated by measurements of otolith in fish. *Biological Sciences in Space* 17(4): 293-297.
28. Turgut E & Özgül G (2009). Sucul Ekosistemin İzlenmesinde Kirlilik Biyoindikatörü Olarak Balık Parazitlerinin Kullanılması. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 26(1): 13-18.
29. Valentine DW, Soule ME & Samollow P (1973). Asymmetry in fishes: a possible statistical indicator of environmental stress. *Fishery Bulletin* 71(2): 357-370.