

İĞDIR ÜNİVERSİTESİ

FBEDJIST

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



İĞDIR ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

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

www.igdir.edu.tr



İĞDIR ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)

Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)

(Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal)

Basılı ISSN 2146-0574

Elektronik ISSN 2536-4618

Veri Tabanı / Indexed by

TR Dizin, EBSCO, ROAD, Open Access Library (oalib), COSMOS IF, Sobiad, Google Scholar, Türkiye Atf Dizini, International Institute of Organized Researches, Sindex, CrossRef, Eurasian Scientific Journal Index

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA

Rektör / Rector

Sorumlu Müdür / Director

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü / Director of the Inst. of Sci. and Technology

Baş Editör / Editor in Chief

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

Yardımcı Editörler / Associate Editors

Doç. Dr. Bilal KESKİN / Assoc. Prof. Dr. Bilal KESKİN

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

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

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

Yayın Komisyonu / Publication Committee

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

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

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

Dr. Öğr. Üyesi Yakup Erdal ERTÜRK / Assist. Prof. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK

Tasarım / Design

Hangar Marka İletişim Reklam Hizmetleri Yayıncılık Ltd. Şti.

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

Tel / Phone : +90 312 425 07 34

Faks / Fax : +90 312 425 07 36

www.hangarreklam.com.tr

ULUSAL EDİTÖRLER KURULU

NATIONAL EDITORIAL BOARD

Doç. Dr. Mikdat ŞİMŞEK, Bahçe Bitkileri
Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Bahçe Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

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

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

Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Bitki Koruma
Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye

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

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

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

Dr. Öğr. Üyesi Emel DİRAZ, Biyoloji
Kahramanmaraş Üniversitesi Sütçü İmam Üniversitesi,
K.Maraş, Türkiye

Doç. Dr. Hakan KİBAR, Biyosistem
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Doç. Dr. Sefa ALTİKAT, Biyosistem,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Adem KOÇYİĞİT, Elektrik-Elektronik Müh.
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi İkrım ORAK, Fizik
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Gıda Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Gıda Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

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

Doç. Dr. İlker KAZAZ, İnşaat Mühendisliği,
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Yasin ÇODUR, İnşaat Müh.,
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

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

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

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

Prof. Dr. Ömer GÜNDOĞDU, Makine Mühendisliği,
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Faruk YEŞİLDAL, Makine Müh.
İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İsmail Hakkı KORKMAZ, Makine Müh.
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Matematik
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Orman Endüstri Mühendisliği,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Ahmet Tuğrul POLAT, Peyzaj Mimarlığı,
Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

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

Prof. Dr. Deniz ÇOBAN, Su Ürünleri
Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İlknur MERİÇ, Su Ürünleri
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Prof. Dr. Füsün ERDEN, Tarım Ekonomisi
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

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

Prof. Dr. Kamil HALILOĞLU, Tarla Bitkileri
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Bilal KESKİN, Tarla Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Adem GÜNEŞ, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Prof. Dr. Sulhattin YAŞAR, Zootekni
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Eser Kemal GÜRCAN, Zootekni
Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İsa YILMAZ, Zootekni, İğdır Üniversitesi
İğdır, Türkiye

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, Mathematic
Lahore Üniversitesi, Lahore, Pakistan

Prof. Dr. Muhammad SARWAR, Animal Science
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Tan YANWEN, Economics
South China Agricultural University, Guangzhou, China

Prof. Dr. Abdul WAHID, Department of Botany
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Zafar IQBAL, Veterinary Science
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Khalid JAVED, Dep. of Livestock Prod.
University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan

Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, Forestry,
Beijing Forestry University, China

Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, Chemistry,
Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan

Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, Food Science and Technology
Free University of Bozen, Bolzano, Italy

Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition,
Czech University of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic

Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, Dep. of Bus. Admin.
Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece

Dr. Abdul WAHEED, Animal Science
Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan

Dr. Snezana ANDJELKOVIC, Forage Crops
Institute for Forage Crops(IFC), Krusevac, Republic of Serbia

Dr. Ferhat ABBAS, Vet- Animal Science, CASVAB
University of Balochistan, Balochistan, Pakistan

Dr. Naveen KUMAR, Horticulture
University of Florida, Florida, USA

DİL EDİTÖRLERİ

LANGUAGE CONSULTANTS

Okutman Didem ERDEL,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Uzm. Handan YILDIZ,
Milli Eğitim Müdürlüğü, İğdır, Türkiye

Uzm. Talha YILDIZ,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

BU SAYININ HAKEM LİSTESİ

REFEREE LIST IN THIS NUMBER

Prof. Dr. Muharrem ÖZCAN, Bahçe Bitkileri
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Ali KOYUNCU, Bahçe Bitkileri
Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye

Prof. Dr. Mustafa ERKAN, Bahçe Bitkileri
Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye

Prof. Dr. Halit DEMİR, Kimya
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof. Dr. Perviz AHMEDZADE, İnşaat Mühendisliği
Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof. Dr. Veyis TANSI, Tarla Bitkileri
Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye

Prof. Dr. Ali KOÇ, Tarla Bitkileri
Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

Prof. Dr. Ayşen UZUN, Tarla Bitkileri
Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye

Prof. Dr. Salim YÜCE, Matematik
Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

Prof. Dr. Hamit AKBULUT, Makine Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Gürsel DELLAL, Zootekni
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

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

Prof. Dr. Lütfi PIRLAK, Bahçe Bitkileri
Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

Prof. Dr. Ökkeş ATICI, Biyoloji
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. İlhan ÜREMİŞ, Bitki Koruma
Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye

Prof. Dr. Fatmagül YUR, Kimya
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, Türkiye

Prof. Dr. Hüseyin KARLIDAĞ, Bahçe Bitkileri
İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

Prof. Dr. Serhan TANYEL, İnşaat Mühendisliği
Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof. Dr. Hasan Ersin ŞAMLI, Zootekni
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye

Prof. Dr. İbrahim TÜMEN, Orman Ürünleri Kimyası
Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye

Prof. Dr. Turgay ŞİŞMAN, Biyoloji,
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Mustafa TAN, Tarla Bitkileri
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Uğur BAŞARAN, Tarla Bitkileri
Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye

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

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

Doç. Dr. Ahmet TOPAL, Su Ürünleri
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Fisun KOÇ, Zootekni
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye

Doç. Dr. Beyhan TAŞ, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Ordu Üniversitesi, Ordu, Türkiye

Doç. Dr. Bilgen OSMAN, Kimya
Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye

Doç. Dr. Mikdat ŞİMŞEK, Bahçe Bitkileri
Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Doç. Dr. Çiğdem SAKICI, Peyzaj Mimarlığı
Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu, Türkiye

Doç. Dr. Cahit GÜRER, İnşaat Mühendisliği
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, Türkiye

Doç. Dr. Ashabil AYGAN, Moleküler Biyoloji
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye

Doç. Dr. Levent EFİL, Bitki Koruma
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

Doç. Dr. Halil KÜTÜK Bitki Koruma
İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Doç. Dr. Nevzat ESİM, Moleküler Biyoloji ve Genetik
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Doç. Dr. Cafer TÜRKMEN, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

Doç. Dr. Didem Balun KAYAN, Kimya
Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye

Doç. Dr. Ayşe Bayrakçeken YURTCAN, Kimya
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Rezzan Demir ÇAKAN, Kimya
Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye

Doç. Dr. Murat KÜLEKÇİ, Tarım Ekonomisi
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Mustafa GÜRSOY, İnşaat Mühendisliği
Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

Doç. Dr. Özlem TONÇER, Tarla Bitkileri
Dicle Üniversitesi, Türkiye

Doç. Dr. Emel SÖZEN, Biyoloji/Botanik
Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

Doç. Dr. Ahmet Metin KUMLAY, Tarla Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Doç. Dr. Veysel ÇOMAKLI, Kimya
Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Türkiye

Doç. Dr. Ferhat MURADOĞLU, Bahçe Bitkileri
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Sezgin SANCAKTAROĞLU, Tarla Bitkileri
İğdır Üniversitesi, İğdir, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Abdullah OSMANOĞLU, Bahçe Bitkileri
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Fatma Ekmekyapar TORUN, Çevre Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Nesrin HAŞİMİ, Moleküler Biyoloji
Batman Üniversitesi, Batman, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin ALKAN, Kimya
Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ertuğrul ALTUNTAŞ, Orman Endüstri Mühendisliği
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Eyyüp KARAOĞUL, Kimya
Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Matematik
İğdir Üniversitesi, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Tülay ERIŞİR, Matematik
Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI, Kimya
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Semih YAŞAR, Kimya
Van Yüztüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Melehat GÖKTAŞ, Kimya
Van Yüztüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Bedrettin SAVAŞ, Kimya
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İkrım ORAK Fizik
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Selçuk DEMİREZEN, Fizik
Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Candan Kuş ŞAHİN, Peyzaj Mimarlığı
Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye

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

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

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ARSLAN, Biyoloji
Ardahan Üniversitesi, Ardahan, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Vesile DÜZGÜNER, Biyoloji
Ardahan Üniversitesi, Ardahan, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Selma BOYACI, Bahçe Bitkileri
Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kenan GEÇER, Bahçe Bitkileri
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KEÇECİ, Bitki Koruma
İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Adil AYDIN, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Birol GÜNDÜZ, Matematik
Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Mesut IŞIK, Eczane Hizmetleri
Harran Üniversitesi, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Zübeyir HUYUT, Biyokimya
Yüztüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Bahri GÜR, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Halim KOVACI, Makine Mühendisliği
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Harun ÖZER, Bahçe Bitkileri
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Hatice Elif GÜRKAN, Kimya
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Barış AVAR, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Özgür DOĞRU, Geomatik Mühendisliği
İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

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

Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Yasin ÇODUR İnşaat Mühendisliği
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Aysun ALTIKAT, Çevre Mühendisliği
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Öğr. Gör. Ulaş ÇALIŞIR, Mikrobiyoloji
İğdir Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, İğdir, Türkiye

Uzm. Zühal ALIM, Kimya
Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye

Uzm. Merve Gülfer ÖZCAN, İnşaat Mühendisliği
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

İĞDIR ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)
YAYIN İLKELERİ

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

IĞDIR UNIVERSITY
Journal of The Institute of Science and Technology (JIST)
PUBLISHING POLICIES

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

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Bahçe Bitkileri / Horticulture

Fındıkta (*Corylus avellana* L.) Kurutma Yöntemlerinin Muhafaza Süresince Bazı Kimyasal Özellikler Üzerine Etkisi

Effect of Drying Methods on Some Chemical Characteristics of Hazelnuts (Corylus avellana L.) During Storage

Ali TURAN, Ali İSLAM

11

Çitlembik Bitkisinin Kimyasal Bileşimi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Chemical Composition of Hackberry Plant and Its Effects on Human Health

Ali İKİNCİ, Mikdat ŞİMŞEK, Ersin GÜLSOY

21

Farklı Uç Alma Dönemleri ve Farklı Dozlarda Azot Uygulamalarının Merlot (*Vitis vinifera* L.) Üzüm Çeşidinde Verim ve Kalite Üzerine Etkileri

Effect of Different Tipping Periods and Different Nitrogen Doses on Yield and Quality in cv. Merlot (Vitis vinifera L.)

İlknur KORKUTAL, Elman BAHAR, Gülderen KAYGUSUZ

31

Iğdır İlinin Meyvecilik Potansiyeli ve İl Ekonomisine Katkısı

Fruit Production Potential and its Contribution to the Local Economy in Iğdır Province

Mikdat ŞİMŞEK, Ersin GÜLSOY, Köksal KARADAŞ

39

Çileklerde Bor Elementinin Önemi, Taşınma Mekanizması, ve Çilek Tarımında Bor Kullanımı

Prominent of Boron Element, Transportation Mechanism in Strawberry and Usage of Boron in Strawberry Cultivation

Mehmet Ali SARIDAŞ, Sevgi PAYDAŞ KARGI

45

Doğu Anadolu'nun Güneyinden Toplanan Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Gen Kaynaklarının Çiçek ve Tohum Özelliklerinin Belirlenmesi

Determination of Flower and Seed Characteristics of Bean (Phaseolus vulgaris L.) Gene Resources Collected from the South of Eastern Anatolia

Mustafa ÇİRKA, Vahdettin ÇİFTÇİ

53

Bitki Koruma / Plant Protection

Artemisia santanicum L. ve *Artemisia absinthium* L. Uçucu Yağlarının Çam Keseböceği (*Thaumetopoea pityocampa* (Denis & Schiffermüller) (Lepidoptera: Thaumetopoeidae))'ne Larvasidal Etkisi

Larvicidal Effect of Two Artemisia Essential Oils to The Pine Processionary Moth, Thaumetopoea pityocampa (Denis & Schiffermüller) (Lepidoptera: Thaumetopoeidae)

Ayşe Usanmaz BOZHÜYÜK, Memiş KESDEK, Şaban KORDALI, Sebile ÖZCAN

63

Biyoloji / Biology

Bazı Ağır Metallerin Yem Şalgamı'nda (*Brassica rapa* L. var. *rapa*) Tohum Çimlenmesi ve Fide Büyümesi Üzerine Etkisi

Effect of Some Heavy Metals on Seed Germination and Seedling Growth in Fodder Turnip (Brassica rapa L. var. rapa)

Cennet ÖZAY

71

Limnophila aromatica (Lamk.) Merr.'nin Boğum ve Boğum Arası Eksplantlarından *In Vitro* Sürgün Rejenerasyonu

In Vitro Shoot Regeneration of Limnophila aromatica (Lamk.) Merr. from Nodal and Internodal Explants

Muhammet DOĞAN

77

85

İmidakloprit ve Asetamiprit'in *Gammarus kischineffensis* (Amphipoda:Crustacea) Üzerine Akut Toksik Etkisinin Değerlendirilmesi
The Evaluation of Acute Toxic Effect of Imidacloprid and Acetamiprid on Gammarus kischineffensis (Amphipoda: Crustacea)
Özlem DEMİRCİ

93

Sucul Deney Hayvanları Seçilmesi, Avantajlar ve Dezavantajlar
Selection of Experimental Aquatic Animals, Advantages and Disadvantages
Utku GÜNER

Çevre Mühendisliği / Environment Engineering

101

Aksaray İli Madenciliğinin SWOT Analizi
SWOT Analysis of Aksaray Mining Activities
Hakan ÇELEBİ, Gülden GÖK, Özlem GÜLLÜ

109

Kent Parklarındaki Gürültünün Değerlendirilmesi: Hüdavendigâr Parkı Örneği
Assessment of Noise in Urban Parks: Hüdavendigâr Park Example
Melike Yalılı KILIÇ, Merve Nur ABUŞ

Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

119

TiO₂ Ara Katmanlı Si-Tabanlı Heteroeklemin Dielektrik Karakterizasyonu
Dielectric Characterization of Si-Based Heterojunction with TiO₂ Interfacial Layer
Abdulkerim KARABULUT

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

131

Ticari Olarak Satın Alınan Nar Suyunun Antibakteriyal ve Bazı Antibiyotiklerle Sinerjistik Etkisi
Antibacterial Effect of Purchased Pomegranate Juice and Its Synergistic Effect With Some Antibiotics
Merve ARI, Nurcan ERBİL

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

137

Yapı Bilgi Modellerinde Mekansal Verilerin Rolü
The Role of Spatial Data in Building Information Modelling
Ömer AKIN, Burak MERT, Onur EROĞLU, Murat ARSLAN, Dursun Zafer ŞEKER, Hande DEMİREL

145

Beton Kaplama Kalınlığına Etki Eden Parametrelerin Parametrik Olarak İncelenmesi
Parametric Study of The Parameters Affecting Concrete Pavement Thickness
Aydın KICI, Mesut TİĞDEMİR, Şengül Figen KALYONCUOĞLU,

153

Taksi Duraklarının Konum ve Kapasitelerinin, Erişilebilirlik Ölçütleri ve Nüfus Dağılımı Kapsamında Değerlendirilmesi: Tekirdağ-Çorlu Örneği
Evaluation of Taxi Stop Locations and Capacities in the Scope of Accessibility Measures and Population Distribution: Example of Tekirdag-Corlu
Halil İbrahim YİĞİT, Görkem GÜLHAN

Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

167

Farklı Metal (Bakır, Çinko, Kurşun, Kalsiyum ve Mangan) Oksitlerin Sıcak Baca Gazı Kükürt Tutma Aktiviteleri
Sulfur Hold up Activity of Different Metal (Copper, Zinc, Lead, Calcium, and Manganese) Oxides in Hot Flue Gas
Arzu KANCA

Oksidatif DNA Hasarına Karşı <i>Punica granatum</i> 'un Koruyucu Etkisi <i>Oxidative DNA Damage Protective Ability of Punica granatum</i> Bircan ÇEKEN TOPTANCI	177
Hindi Karaciğerinden NADPH-Sitokrom P450 Redüktaz'ın Safaştırılması, Karakterizasyonu ve Bazı Metal İyonlarının Enzim Aktivitesi Üzerindeki Etkileri <i>Purification, Characterization of NADPH-Cytochrome P450 Reductase from Turkey Liver and Effects of Some Metal Ions on Enzyme Activity</i> Ebru AKKEMİK, Mehmet ÇİFTÇİ	183
Dereotundan (<i>Anethum Graveolens</i>) Safaştırılan Polifenol Oksidaz (PFO) Enziminin Bazı Killerle İmmobilizasyonu <i>Purification and immobilization by certain clays of Poliphenol Oxidase (PFO) from Dill (Anethum Graveolens)</i> Nuran AKBULUT, Halis ŞAKİROĞLU	191
Fotovoltaik İnce Film Olarak Elektrokimyasal Depozit Edilmiş Cu-Grafen ve Cu ₂ O-Grafen Nanokompozitler <i>Electrochemically Deposited Cu-Graphene and Cu₂O-Graphene Nanocomposites for Thin Film Photovoltaics</i> Hülya Öztürk DOĞAN, Tuba ÖZNÜLÜER, Ümit DEMİR	201
Hindi Karaciğerinden Safaştırılan Glutasyon Redüktaz ve Glutasyon S-Transferaz Aktiviteleri Üzerine Bazı Pestisitlerin Etkilerinin İn Vitro Şartlarda İncelenmesi <i>Investigation of Some Pesticides' Effects on Activities of Glutathione Reductase and Glutathione S-Transferase Purified from Turkey Liver under In Vitro Conditions</i> Pınar GÜLLER, Ebru AKKEMİK, Sevil KÖR, Mehmet ÇİFTÇİ	211
Pestisit Tayini için Nanopartiküllerle Duyarlılığı Arttırılmış Moleküler Baskılama Temelli Yüzey Plazmon Rezonans Sensörlerin Hazırlanması <i>Preparation of Nanoparticle-Amplified Surface Plasmon Resonance Sensors Based on Molecular Imprinting for Pesticide Determination</i> Oğuz ÇAKIR, Monireh BAKHSHPOUR, Fatma YILMAZ, Zübeyde BAYSAL	219
Kalsiyum Karbonat Polimorflarının Oluşumuna Yaşlandırma Süresinin Etkisi <i>Effects of Aging Time on The Formation of Calcium Carbonate Polymorphs</i> Özlem DOĞAN	227
Yeni Elma Kültürü: Piraziz Elmasının (<i>Malus Communis</i> L.) Antioksidan İçeriğinin ve Antidiyabetik Etkisinin Araştırılması <i>New Apple Culture: Investigation of Antioxidant Contents and Antidiabetic Effect of Piraziz Apple (Malus Communis L.)</i> Sevim Çiftçi YEGİN, Aytaç GÜDER, Aslı KILIÇ, Habib AYDIN	237
Synthesis of PMMA-b-PEG-b- PMMA by Controlled Polymerization Using Macro-RAFT Agents Mehmet BAĞLAN, Ümit YILDIKO, İsmail ÇAKMAK, Ahmet Turan TEKEŞ	243

Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

Inter-ply Hibrit Kompozit Yapılarda Elyaf Diziliş Sıralamasının Mekanik ve Dinamik Özelliklere Etkisi <i>Influence of Fiber Stacking Sequence in Interply Hybrid Composites Structures on the Mechanical and Dynamics Properties</i> Muhammet Raci AYDIN, Volkan ACAR, Furkan YAPICI, Kaan YILDIZ, Muhammed Vefa TOPCU, Ömer GÜNDOĞDU	255
---	-----

Matematik / Mathematics

265 Zaman Skalasında Dual Değişkenli Fonksiyonlar
Dual-Variable Functions on Time Scale
Hatice Kuşak SAMANCI

279 Konveks Fonksiyonlarla İlgili Bazı Yeni İntegral Eşitsizlikler
Some New Integral Inequalities Related to Convex Functions
Çetin YILDIZ, Mustafa GÜRBÜZ

Orman Mühendisliği / Forestry Engineering

287 Meyan Kökü (*Glycyrrhiza glabra*) Ekstraktı ve Sıvıcam Karışımı ile Boyanan Bazı Odun Türlerinin Yanma Özellikleri
Combustion Characteristics of Some Wood Species Dyed by Liquorice (Glycyrrhiza Glabra) Extraction and Liquid Glass (Sio₂) Mixture
Mehmet YENİOCAK, Osman GÖKTAŞ, Ertan ÖZEN, Mehmet ÇOLAK, Mehmet UĞURLU

Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture

295 Dirençlilik Kavramı: Erzurum Kentinin Eleştirel Değerlendirmesi
The Concept of Resilience: A Critical Evaluation of Erzurum
Doğan DURSUN

Tarla Bitkileri / Field Crops

305 Farklı Ekim Oranlarının Mısır-Soyanın Birlikte Üretiminin Bazı Agronomik ve Verim Özellikleri Üzerine Etkisi
The Effect of Different Sowing Rates on Some Agronomic and Yield Characteristics of Corn-Soybean Together Production
Serap KIZIL AYDEMİR

313 Sera Gazı Salınımı ve Çevre Kirliliğinin Azaltılması Yönünden Yemlik Baklagillerin Önemi
Mitigating Effects of Forage Legumes on Greenhouse Gases Emission and Some Pollutants
Zeki ACAR, Mehmet CAN, Özlem Önal AŞÇI, Erdem GÜLÜMSER, Gülcan KAYMAK, İlknur AYAN

Toprak Bilimi ve Bitki Besleme / Soil Science and Plant Nutrition

319 Farklı Dozlarda Fosfor ve Humik Asit Uygulamalarının Glayöl Çeşitlerinde Mikro Besin Elementi (Fe, Cu, Zn ve Mn) İçeriklerine Etkisi
Effects of Different Doses of Phosphorus and Humic Acids on Micro Nutrients Contents (Fe, Cu, Zn ve Mn) in Gladiolus Cultivars
Füsün GÜLSER, Nalan TÜRKOĞLU, Ferit SÖNMEZ, Mehmet Nuri ÇAVUŞOĞLU

Zootekni / Animal Science

327 Tek Hücre Proteinlerinin İnsan ve Hayvan Beslemede Kullanımı
Single Cell Proteins for Human and Animal Nutrition
Ramazan DEMİREL, Dilek Şentürk DEMİREL

Effect of Drying Methods on Some Chemical Characteristics of Hazelnuts (*Corylus avellana* L.) During Storage*

Ali TURAN¹, Ali İSLAM²

ABSTRACT: This study was conducted to determine the effects of different drying methods of sun-dried (grass and concrete ground) machine drying on chemical properties of Levant quality hazelnut in coastal region (Ordu, Turkey) during storage. In conventional drying, only solar energy was used and the drying time was about 50-58 h (concrete ground and grass ground, respectively), and in the drying machine it lasted about 30 h. After the drying and storage time, while the highest rancimat value (5.73 h) and the lowest peroxide value (0.27 meqO₂kg⁻¹) were found in the drying machine and the concrete ground gave the lowest free fatty acid (0.04 %). At the end of the storage period, the lowest free fatty acid and peroxide value were determined on concrete ground (0.29 %) and on drying machine (0.00 meqO₂kg⁻¹), respectively. In addition, total aflatoxin and aflatoxin B₁ were not detected in any drying methods during storage. As a result, the drying machine was more effective than the other two drying methods for nut quality and preservation. In addition, it has been observed that hazelnuts can be stored for 24 months without significant change in nut quality in room conditions.

Keywords: Drying machine, free fatty acid, rancimat value, storage, sun-dried.

Fındıkta (*Corylus avellana* L.) Kurutma Yöntemlerinin Muhafaza Süresince Bazı Kimyasal Özellikler Üzerine Etkisi

ÖZET: Bu çalışma, sahil kuşak (Ordu, Türkiye) Levant kalite fındıklarda makineli kurutma ve geleneksel kurutma yöntemlerinin (güneşte kurutma; beton harman ve çimen harman) depolama boyunca meyvelerin kimyasal özellikleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Geleneksel kurutma işlemlerinde sadece güneş enerjisi kullanılmış ve kuruma yaklaşık 50-58 sa (beton harman ve çimen harman, sırasıyla), kurutma makinesinde ise yaklaşık 30 sa sürmüştür. Kurutma süreci sonrasında en yüksek ransimat değeri (5.73 sa) ve en düşük peroksit değeri (0.27 meqO₂kg⁻¹) kurutma makinesi ortamında, en düşük serbest yağ asitliği değeri ise beton harmanda (% 0.04) tespit edilmiştir. Muhafaza süresi sonunda ise en düşük serbest yağ asitliği değeri beton harmanda (% 0.29), en düşük peroksit değeri kurutma makinesi ortamında (0.00 meqO₂kg⁻¹) kaydedilmiştir. Ayrıca depolama süresince hiçbir uygulamada aflatoxin B₁ ve toplam aflatoxin tespit edilmemiştir. Çalışma sonucunda, kurutma makinesi meyve kalitesi ve muhafazası üzerine diğer iki ortama göre daha etkili olmuştur. Ayrıca çalışma sonucunda, fındıkların adi depo şartlarında kalite özelliklerinde önemli bir değişiklik olmadan 24 ay süreyle muhafaza edilebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kurutma makinesi, serbest yağ asitliği, ransimat değeri, depolama, güneşte kurutma.

¹ Ali TURAN (0000-0002-2961-6605), Giresun University, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Fındık Ekspertiği Programı, Giresun, Türkiye

² Ali İSLAM (0000-0002-2165-7111), Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Ordu, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ali TURAN, alituran61@gmail.com

* Bu çalışma 4-7 Ekim 2016 tarihinde düzenlenen VII. Bahçe Ürünlerinde Muhafaza ve Pazarlama Sempozyumu'nda sunulmuştur.

INTRODUCTION

Hazelnuts grown in Turkey are found between 37-42° latitude and 40-41° longitude within these boundaries, the most suitable areas in terms of ecological conditions are the Black Sea shores. Hazelnut cultivation reaches up to 60 km inland and 750 m in height from the Black Sea coast (Köksal, 2002). In these areas, it is divided into three sections according to the distance from the coast and its height. The areas 0-250 m above sea level and 10 km inner area are coastal section, 251-500 m height and 10-20 km inside area, middle section and 501-750 m height and more than 20 km inner area is called the high section (Turan, 2017). According to hazelnut quality specifications, Giresun and Levant quality are divided into two. Tombul hazelnuts produced in this region, including Vakfikebir district of Trabzon province, from Piraziz district east of Ordu province are named as Giresun quality. Hazelnuts produced in regions outside Giresun region are called Levant quality hazelnuts (Fiskobirlik, 2004). It is named for the region where it is produced in trade (Akçakoca, Ordu and Trabzon) and is of lower quality than Giresun quality. Although the Black Sea Region has the most qualified hazelnut varieties and ecology of the world, modern hazelnut management is not common. The inability to use modern techniques in cultural practices reduces the quality of the nut on one side and increases the postharvest losses on the other. Especially, mistakes made during the drying stage lead to significant quality losses in hazelnut, leading to major problems in product preservation and marketing stages (Turan, 2017). Thus, rapid postharvest processing of hazelnut, particularly drying, is crucial for the quality of the last product during storage. Because hazelnuts are dried late, there is a risk of mold development and damage by harmful substances (Ozdemir et al., 1998). Hazelnuts should be dried as soon as possible to prevent these risks. Dry and sunny days are needed to dry the nuts by traditional methods. However, during the harvest season, there are few sunny days continuing one after the other due to the ecology of the region, and therefore there is no continuous hazelnut drying opportunity in some periods. In Turkey, only a few study is currently available in the literature the effects of drying methods of sun-dried on grass and concrete ground and machine drying on chemical properties of hazelnut during long-term storage.

Therefore, the aim of this study was to determine the effects of the drying methods of sun drying on grass and concrete grounds, and drying machine on chemical properties of kernels during 24 months of storage.

MATERIALS AND METHODS

Samples and drying methods

The experiments were carried out on Levant quality hazelnuts harvested in a single orchard, located in Karapınar neighborhood (latitude 40°57'15.84 N, longitude 37°55'17.32 E, altitude 80 m, Altınordu district, Ordu, Turkey). Levant quality hazelnuts consisted of 43.08 % Tombul, 36.56 % Kalinkara and 20.36 % Palaz cultivars. Nuts in the husks were harvested by hand by picking from the ground after shaking the branches when husks turned into yellow, $\frac{3}{4}$ of nut shell browned and husks started to fall. Average kernel moisture was about 25 % at harvest. Husks were laid on grass ground and dehydrated for four days to lose moisture. Then nuts were separated from the husks by huskers, and divided into three groups. The first group was dried under the sun on grass ground (GG): grasses were cut by string trimmer, canvas was laid on ground and samples were placed on canvas to dry in the sun with occasional mixing (Total 3.5 labor). Second group was dried on concrete ground (CG): nuts were directly placed on concrete ground and dried in the sun with occasional mixing (Total 2.5 labor). The last group was dried in drying machine (DM): nuts were placed directly into drying machine and dried with hot air at 45°C (FACMA ES 3000) (Total 115 kW electric energy and 26 l diesel oil consumption). Shell and kernel moisture content were measured during all drying periods (Table 1). And also, the drying time was given as hours on the same table. At the end of the drying, the samples were stored under ambient temperature in jute bag and analyzed every three months. Every three months, about 10 kg in shell (about 5 kg kernels) samples were taken and total of 100 kg nuts were used throughout the research.

Storage conditions

Dried hazelnuts were stored in 10 kg jute bags in store room at 20-25°C temperature and 70-90 % humidity. The samples were stored for 24 months and analyses were performed at three months intervals.

Table 1. Moisture content of hazelnuts during drying methods, and drying time

Drying methods	Initial moisture content (%)		Moisture content after dehydration (%)		Final moisture (%) content, after drying (prestorage)		Drying time (h)
	Shell	Kernel	Shell	Kernel	Shell	Kernel	
Concrete ground					8.70	5.42	50
Grass ground	28.45	25.92	21.70	18.58	9.26	6.95	58
Drying machine					9.03	5.89	30

Extraction of hazelnut oil

Oil from hazelnut kernels for free fatty acid (FFA), peroxide value (PV), rancimat value (RV) and aflatoxin (AF) assay were extracted by cold extraction. The hazelnut oil was extracted using a cold pressing method using ceselsan's nut oil extraction system (10 t, AISI, Ceselsan, Giresun, Turkey). Samples of 2 kg kernel (approximately 4 kg in shell) were randomly selected and compressed. The recovered oil was classified by centrifugation at 4800 rpm for min and the oil was stored at -18°C in freezer until analyses.

Chemical analyses

Protein content and lipid content were determined using the AOAC Standard Method (Anonymous, 1990a). Samples of 0.5 g were used to estimate protein content (PC) (Nx6.25) by macro Kjehldahl method. Lipid content (LC) was determined by extracting a known weight of samples (5 g) with petroleum ether, using soxhlet apparatus (Venkatachalam et al., 2006). Moisture content (MC) was determined according to TS 3075 (TSE, 2001). Water activity (a_w) was determined according to Novasina aw Sprint TH 500 water activity analyzers method (Anonymous, 2004). Free fatty acids were determined by using the AOAC Standard Method (Anonymous, 1990a). 2.5–5 g (m) oil was weighted in a glass vial and dissolved in 25–50 mL mixture of ethanol, diethyl ether (1/1, v/v) and 2–3 drops of phenolphthalein were titrated with NaOH (0.1 N) (V) until the pink color persisting for at least 10s. The free fatty acids (FFA) were calculated by the formula: $FFA (\%) = (V/m) \times 28.2$. To determine peroxide value (PV), 2–2.5 g of oil was weighted in a glass vial and dissolved in 100 mL acetic acid/isooctane (3/2, v/v) and supplemented with 0.2 mL potassium iodide (Anonymous, 1990b). Lingered in a dark place for 5 min and then 50 mL distillate water was added. After titration, the value acquired was expressed as $meqO_2 kg^{-1}$. Rancimat value (RV) was determined by using rancimat 743 devices

(Velasco et al., 2004). Total aflatoxin (AF) and aflatoxin in B_1 (AFB₁) were determined by using HPLC (TSE, 2010). Total aflatoxin and aflatoxin B_1 were calculated by Formula: $m (ngg^{-1}) = 50 g/250 mL \times 5 mL/2 mL$.

Statistical analysis

The research was carried out with 3 replications in complete randomized block design. Descriptive statistics were made in the SPSS 22.0 package program. Statistical analyzes were performed in the SAS-JAMP 10.0 package program and LSD test was applied for multiple comparisons.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Protein content

The effect of drying methods on the protein content (PC) was found to be significant ($p < 0.001$) (Table 2). Among the drying methods, the highest PC was recorded in the DM (14.13 %) and statistically different from the other two drying methods ($p < 0.001$). Similarly, results were obtained and it was reported that drying methods affected the ratio of chestnut protein (7.32-8.52 %) (Delgado et al., 2017). However, other studies have reported that drying methods do not affect the PC (Gölkücü, 2015; Kermani et al., 2017). During the storage, the PC was increased in all the drying method with fluctuation ($p < 0.001$) (Table 2). The highest PC in the study was detected at 21. month (18.33 %) of the DM while the lowest value was recorded at 3. months (11.42 %) of the CG. In similar studies as in our study, it was reported that PC increased during storage (Delgado et al., 2017). However, Thakur et al. (2014) reported that the PC of the pine nuts was not affected during storage.

Lipid content

The effect of drying methods on lipid content (LC) was not found significant ($p > 0.05$) (Table 2). Turan and Islam (2016) and Kermani et al. (2017) obtained similar

results and reported that drying methods were not effective on the LC. However, Delgado et al. (2017) reported that drying methods on chestnuts were effective on LC (2.14-3.07 %). There was no statistically significant change in LC after 24 months of storage ($p>0.05$) (Table 2). Thakur et al. (2014) and Bostan et al. (2016) obtained similar results and reported that the LC remained almost stable throughout the storage period. However, Turan and Islam (2016) and Koc Güler et al. (2017) show that the LC decreases during the storage period, Koyuncu et al. (2004; 2005) reported that the LC increased during the storage period. These differences may be due to drying methods, storage conditions, cultural practices and genetic differences.

Moisture content

The effect of drying methods on moisture content (MC) was statistically significant ($p<0.001$). The highest value in the study was recorded in the DM (4.47 %) and the lowest values were recorded in the CG and GG (4.36 % and 4.33 %, respectively). Turan and Islam (2016) reported similarly that the effect of drying methods on MC was important. In addition, it was reported that the highest value in the study was CG (4.87 %) and the lowest value was GG (4.66 %). In both studies, the lowest values were recorded on GG and the highest values were recorded on different drying methods. These results may be due to the differences in the cultivars of our study, as well as the shell properties of different thickness. In order to maintain the quality of nuts for a long time without deterioration, the internal moisture must never exceed the 5 % threshold limit (Ghirardello et al., 2013). In our study, the MC varied between 5.57-3.21 % throughout the storage period (Table 2). During storage the MC showed a tendency to decrease with fluctuation ($p<0.001$). The highest MC was recorded at 12. months (5.57 %) in the DM, while the lowest value was recorded at 18. months (3.21 %) in the CG. Similar results were obtained in other studies and the moisture value decreased during storage (Koyuncu et al., 2003; Koc Güler et al., 2017). In another study, however, MC increased in hazelnuts maintained at ambient conditions for twelve months (Ghirardello et al., 2013). On the other hand, Thakur et al. (2014) reported that the MC was not affected during storage period.

Water activity (a_w)

Water activity is one of the most important factors affecting fat oxidation (Cam et al., 2008). It is gener-

ally known that the rate of oil oxidation at a_w value of 0.3-0.5 is low. There was no effect on a_w value of drying methods ($p<0.001$) (Table 2). At the beginning of the storage period, the lowest value was recorded in the DM (0.60) and the highest value was recorded in the CG (0.63). At the end of the storage, there was no difference (0.69) between drying methods. Turan and Islam (2016) obtained similar results and reported that drying methods did not affect the a_w (0.55). The a_w value was reduced ($p<0.001$) (Table 2), while fluctuation was observed throughout the storage period. The highest values were recorded at 12. months (0.72), while the lowest values were recorded at 18. months (0.41). Thakur et al. (2014) and Koc Güler et al. (2017) reported that water activity value decreased during storage. In another study, however, a_w was reported to increase at the end of the 24. months storage period (0.50-0.54) (Demirci Ercoskun, 2009). It has been reported that AF may develop if the a_w exceeds 0.83 for two days (Ozay et al., 2008). The a_w in our study has never exceeded 0.72 in any drying methods and storage time. The a_w during the study was in the range of 0.72-0.39. In another study, a_w was reported to be 0.34 in case of 5 % of kernel (Ceylan et al., 2005). These results may be due to the differences in the drying methods and shell characteristics as well as the kernel characteristics.

Free fatty acids

The effect of drying methods on free fatty acids (FFA) was found to be significant ($p<0.0001$) (Table 3). At the beginning and end of the storage period, the lowest FFA was detected in CG (0.04-0.29 %, respectively). There was no difference between the beginning and the end of storage (0.07-0.32 % and 0.07-0.33 %, respectively) on GG and DM. Contrary to our findings, Kashani Nejad et al. (2003) reported that different drying methods did not affect the FFA and there was no difference between sun and other artificial drying. However, Fu et al. (2016) and Qu et al. (2016) reported that drying methods were effective on FFA. In addition, FFA was found to be higher in all of these studies in sun drying. Because lipid molecules release FFA that affect the stability of the oil in temperature and light (Fu et al., 2016) and increase fat oxidation. The FFA decreased except for small fluctuations during the storage period ($p<0.001$). The highest value at the end of storage time was found at 21. months (0.34 %) while the lowest FFA was recorded at the beginning of storage period (0.04 %) (Table 3).

Table 2. Effect of drying methods on protein content, lipid content, moisture content and water activity during 24 months storage periods.

P	M	Storage periods (months)												Mean	Sign.		
		0	3	6	9	12	15	18	21	24	S	M	SXM				
PC (%)	CG	12.66±0.56i	11.43±0.60j	14.55±0.48gh	14.98±0.08gh	17.21±0.27bc	17.71±0.25abc	16.14±0.29def	15.06±0.42gh	15.06±0.09gh	14.98±1.95c						
	GG	12.68±0.33i	11.73±0.39ij	14.72±0.65gh	16.23±0.87de	16.98±0.07cd	17.05±0.12bcd	16.89±0.36cd	16.85±0.63cd	15.38±0.37efg	15.39±1.95b						
	DM	14.13±0.69h	15.19±1.89fg	16.91±0.32cd	17.04±0.08bcd	17.97±0.92ab	18.00±0.00ab	17.26±0.26bc	18.33±0.20a	17.75±0.85abc	16.96±1.51a						
	Mean	13.15±0.87e	12.78±2.07e	15.40±1.22d	16.09±1.00c	17.39±0.66a	17.59±0.44a	16.76±0.56b	16.75±1.47b	16.07±1.35c							
LC (%)	CG	59.47±2.54	54.00±2.51	55.67±3.20	55.53±2.91	60.87±0.99	59.00±2.46	58.73±0.95	62.47±3.24	54.37±0.33	57.79±3.48a						
	GG	59.93±0.70	55.13±5.32	57.87±0.81	56.60±1.71	58.20±0.72	56.67±0.70	51.60±3.80	52.53±0.42	55.20±1.11	55.64±2.93ab						
	DM	52.53±4.39	55.06±2.68	56.60±0.40	53.93±1.02	53.53±0.60	53.80±0.52	53.53±0.46	56.60±1.63	57.80±0.72	52.64±5.64b						
	Mean	56.31±3.97	54.73±3.28	50.16±2.70	55.36±2.11	57.53±3.28	56.49±2.60	54.62±3.74	57.20±4.69	55.79±1.69							
MC (%)	CG	4.62±0.03f	4.39±0.02i	4.00±0.01n	4.31±0.01k	5.52±0.02b	3.82±0.03p	3.29±0.01r	4.81±0.01e	4.52±0.03gh	4.37±0.61b						
	GG	4.55±0.16g	4.09±0.01m	4.00±0.01n	4.35±0.01j	5.40±0.01c	3.96±0.03o	3.21±0.01s	4.61±0.02f	4.82±0.02e	4.34±0.60c						
	DM	4.82±0.03e	4.52±0.01h	4.13±0.04l	4.32±0.02jk	5.57±0.02a	3.81±0.02p	3.38±0.02q	4.90±0.01d	4.82±0.02e	4.48±0.63a						
	Mean	4.66±0.12d	4.33±0.19e	4.05±0.07f	4.33±0.02e	5.50±0.07a	3.87±0.08g	3.30±0.08h	4.78±0.13b	4.72±0.15c							
a _w	CG	0.63±0.01ef	0.58±0.00i	0.51±0.06lm	0.62±0.01fg	0.71±0.01b	0.52±0.01l	0.42±0.01o	0.63±0.01ef	0.69±0.00c	0.59±0.09						
	GG	0.61±0.01gh	0.56±0.01j	0.51±0.01m	0.63±0.01de	0.72±0.01a	0.53±0.01k	0.44±0.02n	0.63±0.02ef	0.69±0.01c	0.59±0.09						
	DM	0.60±0.00h	0.58±0.00i	0.51±0.00m	0.63±0.00de	0.72±0.00a	0.51±0.01m	0.39±0.01p	0.64±0.01d	0.69±0.01c	0.59±0.10						
	Mean	0.62±0.01d	0.58±0.00e	0.51±0.00g	0.63±0.00c	0.72±0.01a	0.52±0.01f	0.42±0.02h	0.64±0.01c	0.69±0.00b							

P: Parameter, PC: Protein content, LC: Lipid content, MC: Moisture content, a_w: Water activity, M: Drying methods, S: Storage periods, CG: Concrete ground, GG: Grass ground and DM: Drying machine. Values are expressed as mean ± standard deviation. Different letters in columns for each different drying, mean significantly different values among storage time. Significant level; *, **, *** and "ns" mean significance at p<0.05, 0.01, 0.001 and "not significant", respectively, between drying and storage time.

Table 3. Effect of drying methods on free fatty acid, peroxide value and rancimat value during 24 months storage periods.

P	M	Storage periods (months)												Sign.		
		0	3	6	9	12	15	18	21	24	Mean	S	M	SXM		
FFA (%)	CG	0.04±0.00m	0.10±0.06k	0.10±0.06k	0.14±0.01j	0.25±0.02fg	0.26±0.02efg	0.25±0.01g	0.27±0.00def	0.29±0.01c	0.19±0.09c					
	GG	0.07±0.01l	0.10±0.01k	0.09±0.01k	0.21±0.01i	0.23±0.01h	0.24±0.01gh	0.24±0.01gh	0.34±0.02a	0.32±0.01b	0.21±0.09a					
	DM	0.07±0.01l	0.09±0.00k	0.10±0.01k	0.14±0.01j	0.24±0.02gh	0.25±0.02fg	0.27±0.01cde	0.28±0.01cd	0.33±0.01ab	0.20±0.09b	***	***	***	***	
	Mean	0.06±0.02g	0.10±0.01f	0.10±0.01f	0.16±0.03e	0.24±0.02d	0.251±0.02cd	0.254±0.02c	0.30±0.04b	0.31±0.02a						
PV (meqO ₂ .kg ⁻¹)	CG	0.28±0.07cd	0.03±0.02lmn	0.02±0.04mn	0.13±0.02hij	0.20±0.02efg	0.23±0.04d-g	0.09±0.01jkl	0.03±0.04lmn	0.18±0.02ghi	0.13±0.09b					
	GG	0.39±0.01b	0.26±0.02c-f	0.00±0.00n	0.11±0.01ijk	0.71±0.07a	0.17±0.06ghi	0.05±0.02k-n	0.01±0.00mn	0.01±0.00mn	0.19±0.02a					
	DM	0.27±0.03cde	0.07±0.10j-m	0.30±0.03c	0.19±0.05fgh	0.01±0.00mn	0.40±0.06b	0.00±0.00n	0.29±0.03cd	0.00±0.00n	0.17±0.05a	***	***	***	***	
	Mean	0.31±0.07a	0.12±0.00c	0.11±0.00c	0.15±0.04c	0.31±0.00a	0.27±0.11b	0.05±0.00d	0.11±0.01c	0.06±0.01d						
RV (h)	CG	4.23±0.25gh	4.32±0.04gh	4.32±0.15gh	4.69±0.09b-e	4.34±0.25gh	4.34±0.19gh	3.61±0.07j	3.55±0.13j	3.86±0.02ij	4.14±0.39b					
	GG	4.53±0.01c-g	4.36±0.17fgh	4.52±0.09c-g	4.88±0.57b	4.83±0.45bc	4.37±0.07e-h	3.64±0.05j	3.86±0.07ij	3.70±0.15j	4.30±0.49a					
	DM	5.73±0.14a	4.42±0.11d-h	4.16±0.05hi	4.68±0.03b-f	4.73±0.27bcd	4.14±0.29hi	3.63±0.08j	3.68±0.09j	3.68±0.15j	4.32±0.66a	***	**	***	***	
	Mean	4.83±0.71a	4.37±0.11c	4.33±0.18c	4.75±0.31ab	4.64±0.37b	4.29±0.21c	3.63±0.06d	3.70±0.16d	3.75±0.14d						

P: Parameter, FFA: Free fatty acid, PV: Peroxide value, RV: Rancimat value, M: Drying methods, S: Storage periods, CG: Grass ground and DM: Drying machine. Values are expressed as mean ± standard deviation. Different letters in columns for each different drying, mean significantly different values among storage time. Significant level; *, **, *** and "ns" mean significance at $p < 0.05$, 0.01, 0.001 and "not significant", respectively, between drying and storage time.

Many studies show that FFA increases during storage (Karaosmanoglu, 2012; Turan and Islam, 2016 and Koc Güler et al., 2017). This increase is variable depending on the temperature and relative humidity of the storage conditions (Tavakolipour et al., 2010). All of the FFA obtained from our study were found to be under 0.4 % (Ghirardello et al., 2013), which is critical acidity for nut industry and % 0.7 (Turan, 2017), which is considered the critical threshold for the hazelnut industry.

Peroxide value

The effect of drying methods on peroxide value (PV) was found statistically significant ($p < 0.0001$) (Table 3). The lowest values were found in DM ($0.27 \text{ meqO}_2\text{kg}^{-1}$) and the highest values were recorded in GG and CG ($0.28\text{-}0.39 \text{ meqO}_2\text{kg}^{-1}$, respectively). Similar findings of our study were reported by Fu et al. (2016), Qu et al. (2016) and Kermani et al. (2017) suggested that higher PV were detected in the drying methods of the sun.

The reason is that exposure of hazelnut samples to long-term light and temperature increases fat oxidation. For this reason, it is very important to dry the hazelnut in a short time. But unlike our work, Kashani Nejad et al. (2003) and Turan and Islam (2016) reported higher PV in artificial drying methods. This difference may be due to climate, drying method and genetic factors. In addition to these studies, Koyuncu et al. (2003) reported a lower PV ($1.74 \text{ meqO}_2\text{kg}^{-1}$) in the study conducted in walnuts compared to drying under sunlight ($0.78 \text{ meqO}_2\text{kg}^{-1}$) in the shade. It is reported that the reason for this is caused by a faster departure from sunny and windy weather than the conditions of the environment where the wind is blowing. During the storage period, the PV increased with fluctuations in some periods ($p < 0.001$).

Koc Güler et al. (2017) and Turan (2017) reported similarly that the peroxide value increased with fluctuation throughout the storage period. Because during the storage of hazelnut both peroxide formation and peroxide decomposition reactions occur at the same time (Demirci Ercoskun, 2009; Turan, 2017). For this reason, after reaching a peak value of PV, it falls to a value close to zero percent. However, Ghirardello et al. (2013) and Raisi et al. (2015) reported that the PV continuously increased throughout the storage period.

Rancimat value

Polyunsaturated fatty acids are crucial for oxidative degradation (Moodley et al., 2007), and the high varieties of this feature are generally low in rancimat value (RV). The effect of drying methods on RV was found statistically significant ($p < 0.001$). The highest value among the drying methods was determined in the DM (5.73 h) and the lowest value was found in the CG and GG (4.23-4.53 h, respectively). Similar results were obtained from the study conducted by Turan and Islam (2016) and reported higher RV (4.70, 4.32 and 4.33 h, respectively) in the DM than the sun drying (CG and GG). This is because the drying time is shorter in the DM than in the sun drying because the prolongation of the drying time and the increase in temperature increase the oil oxidation. As expected, RV decreased with increasing storage period in all drying methods. ($p < 0.001$) (Table 3). Similarly, it was observed that the value of the rancimat decreased during the storage period (Lopez et al., 1995; Turan, 2017). In present study, the RV in the context of concrete ground, grass ground and drying machine decreased below 4 h (3.61, 3.64, 3.63 h, respectively) in 18. month. The change in the same direction in all drying methods suggests that there may be a threshold time slot value for shelled hazelnut preservation in the 18. month under ambient conditions.

Aflatoxin

The GG and CG which are a traditional drying methods, increases the mold growth and mycotoxin in risk because they are not hygienic, the drying time changes depending on the climatic conditions and the product is rehydrated. For this reason, DM of hazelnut instead of drying in the sun is suggested as an effective method to prevent AF (Ozay et al., 2008) because, in natural drying conditions, the humidity value can rise very much. Despite the fact that in our work the specimens have been preserved under the common storage conditions which is suitable for the development of fungi, no AFB₁ and total AF have ever been detected in any drying methods and storage time. It has been reported that AF can start at the ripening stage of the nut but not at the level of the formation level, and that the formation concentrates after the harvest (Ozay et al., 2008; Turan, 2007). In addition, it has been reported that *Aspergillus flavus* is not contaminated with endospore in firm shell, the product comes into contact with soil in contact with soil, and AF is in the drying stage.

However, in the study, AF was not detected during the harvest, even though the specimens waited for about a week and were wet.

CONCLUSIONS

The aim of this study was to determine the effects of the drying methods of sun drying on GG and CG, and DM on chemical properties of hazelnut kernels during 24 months of storage. The FFA increased throughout the storage period and never exceeded 0.34 %. The PV increased with the fluctuation during storage and the highest values were recorded in the GG. Furthermore, the lowest PV at the beginning and end of the storage period was determined in the DM. As expected, the RV was decreased during storage periods. The highest RV was recorded at the beginning of the storage peri-

od in the DM (5.73 h). Although the storage condition is compatible with AF formation and development, AF has not been detected.

From this, it can be seen that if the AF is not infected and developed during the development of the hazelnut, the storage conditions do not develop even if it is suitable for AF development. As a result of the study, the DM was found more effective on preservation of hazelnut quality than the other two. Moreover, it has been observed that hazelnuts can be stored for 24 months without significant changes in nut quality.

Acknowledgements

This study was supported by Gürsoy Tarımsal Ürünler Gıda Sanayi A.S. (Ordu, Turkey). The author wishes to thank Assist. Prof. Fatih ONER for statistical analysis.

REFERENCES

- Anonymous, 1990a. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil. Chemist's Society 5th ed., American Oil Chemist Society, USA.
- Anonymous, 1990b. Oils and Fats, 15th ed. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Washington DC, USA, pp: 485-518.
- Anonymous, 2004. Operating manual novasina. AW Sprint TH 500 water activity analyzers, Switzerland.
- Bostan SZ, Koç Güler S, 2016. Quality changes during in-shell storage of some hazelnut cultivars. *Bahçe*, 45: 41-53.
- Cam S, Kılıc M, 2008. Fındık ürünlerinde acılaşıma ve etkili faktörler. *GIDA*, 33: 97-105.
- Ceylan I, Aktas M, Dogan H, 2005. Doğal dolaşım, dolaylı ve farklı güneş enerjili sistemlerinin deneysel karşılaştırılması. *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7: 77-85.
- Delgado T, Pereira JA, Ramalhosa E, Casal S, 2017. Comparison of different drying methods on the chemical and sensory properties of chestnut (*Castanea sativa* M.) slices. *Eur. Food Res. Technol.* 243: 1957-1971.
- Demirci Ercoşkun T, 2009. Research on shelf life of processed hazelnut products. Ankara University Institute of science, (Unpublished) Ph. D. Thesis, 205p.
- Fiskobirlik, 2004. Fındık Alım-Ekspertiz, Saklama, Fındık Kırma, Fındık Kabuğu Satış ve Dağıtım, Tahvil, Tahliye, Hamaliye, Taşıma, Depo, Fabrika ve Arsa Kiralama Yönetmeliği. Fiskobirlik Basımevi, Giresun.
- Fu M, Qu Q, Yang X, Zhang X, 2016. Effect of intermittent oven drying on lipid oxidation, fatty acids composition and antioxidant activities of walnut. *Food Sci. Technol-Leb.* 65: 1126-1132.
- Ghirardello D, Contessa C, Valentini N, Zeppa G, Rolle R, Gerbi V, Botta R, 2013. Effect of storage condition on chemical and physical characteristics of hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Postharvest Biol. Tec.* 81: 37-43.
- Gölükü M, 2015. The effect of drying methods, packaging atmosphere and storage time on dried pomegranate aril quality. *J. Agr. Sci.* 21: 207-219.
- Karaosmanoglu H, 2012. Changes in antioxidant capacity of shelled hazelnuts stored according to conventional methods. 19 May University Institute of science, (Unpublished) Master's Thesis, 77p.
- Kashani Nejad M, Tabil LG, Mortazavi A, Safe Kordi A, 2003. Effect of drying methods on quality of pistachio nuts. *Dry. Techno.* 21: 821-838.
- Kermani AM, Khashehchi M, Kouravand S, Sadeghi A, 2017. Effect of intermittent microwave drying on quality characteristics of pistachio nuts. *Dry. Techno.* 35: 1108-1116.
- Koc Güler S, Bostan, SZ, Con AZ, 2017. Effects of gamma irradiation on chemical and sensory characteristics of natural hazelnut kernels. *Postharvest Biol. Tec.* 123: 12-21.
- Koyuncu MA, Koyuncu F, Bakır N, 2003. Selected drying conditions and storage period and nut quality of walnut selections. *J. Food Process. Pres.* 27: 87-99.
- Koyuncu MA, 2004. Change of fat content and fatty acid composition of Turkish hazelnuts (*Corylus avellana* L.) during storage. *J. Food Quality.* 27: 304-309.
- Koyuncu MA, Islam A, Küçük M, 2005. Fat and fatty acid composition of hazelnut kernels in vacuum packages during storage. *Grassy Aceties*, 56: 263-266.
- Köksal AI, 2002. Turkish Hazelnut Cultivars. Hazelnut Promotion Group, Ankara, Turkey. 136p.

- Lopez A, Pique MT, Romero A, Aleta N, 1995. Influence of cold-storage conditions on the quality of unshelled walnuts. *Int. J. Refrig.* 18: 544-549.
- Moodlay R, Kindness A, Jonnalagadda SB, 2007. Elemental composition and chemical characteristics of five edible nuts (Almond, Brazil nut, Pecan, Macadamia and Walnut) consumed in Southern Africa. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 42: 585-591.
- Ozay G, Seyhan Pembeçi C, Saklar S, Yılmaz A, 2008. Factors influencing fungal and aflatoxin levels in Turkish hazelnuts (*Corylus avellana* L.) during growth, harvest, drying and storage: A 3-year study. *Food Addict. Contam.* 25: 209-218.
- Ozdemir M, Ozay G, Seyhan FG, 1998. Hasattan Ambalaja Fındık İşlemenin Kritik Kontrol Noktalarında Tehlike Analizi. Marmara Araştırma Merkezi. Gebze-Kocaeli, Türkiye. 39s.
- Raisi M, Ghorbani M, Mahoonak AS, Kashani Nejad M, 2015. Effect of storage atmosphere and temperature on the oxidative stability of almond kernels during long term storage. *J. Stored Prod. Res.* 62: 16-21.
- Tavakolipour H, Armin M, Kalbasi AA, 2010. Storage stability of Kerman pistachio nuts (*Pistacia vera* L.). *Int J Food Eng.* 15: 1-11.
- Thakur NS, Sharma S, Gupta R, Gupta A, 2014. Studies on drying and storage of chilgoza (*Pinus gerardiana*) nuts. *J. Food Sci. Technol.* 51: 2092-2098.
- TSE, 2001. Turkish Standardization Institution, Hazelnut Kernels Standard. TS 3075.
- TSE, 2010. Determination of aflatoxins in oil dried fruits. TSE, TS EN ISO 16050.
- Turan A, Islam A, 2016. Changes during storage period and the drying methods in the Cakıldak hazelnut cultivar. *Ordu Univ. J. Sci. Tech.* 6: 272-285.
- Turan A, 2017. Effect of drying methods on nut quality and storage of hazelnut. Ordu University Institute of science, (Unpublished) Ph. D. Thesis, 231p.
- Velasco J, Anderson ML, Skibsted LH, 2004. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spins resonance spectroscopy with the rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chem.* 85: 623-632.
- Venkatachalam M, Sathe SK, 2006. Chemical composition of selected edible nut seeds. *J. Agr. Food Chem.* 54: 4705-4714.
- Qu Q, Yang X, Fu M, Chen Q, Zhang X, He Z, Qiao X, 2016. Effects of three conventional drying methods on the lipid oxidation, fatty acids composition, and antioxidant activities of walnut (*Juglans regia* L.). *Dry. Techno.* 34: 822-829.

Çitlembik Bitkisinin Kimyasal Bileşimi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Ali İKİNCİ¹, Mikdat ŞİMŞEK², Ersin GÜLSOY³

ÖZET: Dünyada ılıman, subtropik ve tropik iklim bölgelerinde yetişen ve *Celtis* cinsi içerisinde yer alan çitlembiğin bazı türlerinin adaptasyon kabiliyetleri oldukça yüksektir. Ülkemiz, *Celtis* cinsi içerisinde yer alan türler açısından oldukça zengin bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde yetişen *Celtis* (Çitlembik) cinsi türlerinin birçoğuna özellikle yağışın az olduğu, kurak ve kıraç alanlarda rastlanılmaktadır. Farklı yörelerde birçok değişik isimle anılan çitlembiklerin meyve, çekirdek ve yaprakları, o yöre insanları tarafından halk hekimliği alanında birçok farklı hastalıkların tedavisi için kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ülkemizin birçok bölgesinde yetişen, ancak çok fazla tanınmayan çitlembik (dağdağan) bitkisinin tanınırlığının artırılması amaçlanmıştır. Çalışma, çitlembik bitkisinin yetiştiriciliğinin yaygınlaştırılması çitlembik meyvelerinin kimyasal, biokimyasal (antioxidant) içeriklerinin ve halk hekimliğinde kullanımının belirlendiği bilimsel çalışmalardan yararlanılarak derlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antioksidanlar, *Celtis australis*, *Celtis tournefortii*, dağdağan, fenolik bileşikler, organik asitler.

Chemical Composition of Hackberry Plant and Its Effects on Human Health

ABSTRACT: Some species grown in temperate, subtropical and tropical climatic regions around the world and located within the *Celtis* genus are highly adaptable. Our country has a very rich potential in terms of species in the genus *Celtis*. Most of the species of *Celtis* (Hackberry) genus grown in our country are found in the arid and barren areas, especially where there is little rainfall. Fruits, seeds and leaves of hackberry, which have been named with many different names in different regions, are being used by local people for the treatment of many different diseases in the field of folk medicine. In this study, it was aimed to increase the recognition of hackberry (dagdagan) plant grown in many regions of our country, but not too widely known. In order to spread the cultivation of hackberry plant and to evaluate its fruits, chemical contents and the information used in the treatment of diseases were collected using scientific studies on this subject.

Keywords: Antioxidants, *Celtis australis*, *Celtis tournefortii*, Mediterranean hackberry organic acids, phenolic compounds.

¹ Ali İKİNCİ (0000-0001-8149-7095), Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

² Mikdat ŞİMŞEK (0000-0002-6108-088X), Dicle Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

³ Ersin GÜLSOY (0000-0002-4217-0695), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Iğdır, Türkiye

* Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ersin GÜLSOY, ersin116@myinet.com

GİRİŞ

Karaağaçgiller (*Ulmaceae*) familyasında yer alan *Celtis* cinsi diğer cinslerde olduğu gibi odununun dayanıklı olmasından dolayı, ahşap veya süsleme nitelikleri açısından oldukça değerli ağaçlar meydana getirirler. *Celtis* cinsi, dünyada ılıman ve tropikal bölgelerde yetişen 75'in üzerinde türe sahiptir.

Celtis; her yıl yaprağını döken ve genellikle orta boylu ağaçları içeren bir cinsli, bir evcikli cinstir (Baytop, 1994; Yaltırık, 1998). İngilizcesi European Hackberry, Mediterranean Hackberry ve Nettle-tree olan çitlembik ağaçlarının adaptasyon kabiliyetinin çok yüksek olmaları, kuraklığa, hastalık-zararlılara karşı dayanıklı olmaları ve kazık köke sahip olmalarından dolayı, fakir ve kurak alanların ağaçlandırmalarında kullanılmaktadır.

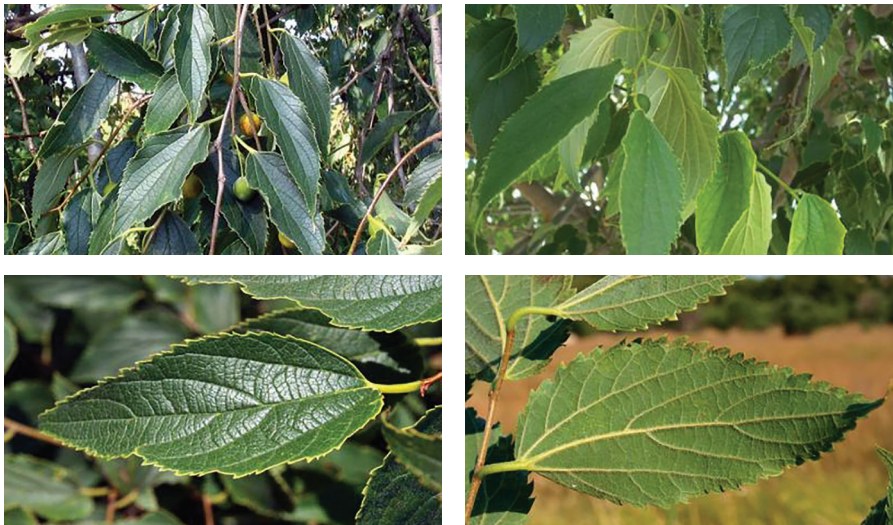
Yapraklarının mızrak şeklinde ve gri yeşil renkli, taçlarının zarif, dekoratif ve gölge sağlar nitelikte olmasından, özellikle kent alanlarının park ve bahçelerinde süs bitkisi olarak tercih edildikleri, park, bahçe, kamu ve özel yerleşke, site, mezarlık, tarla ve fidanlık gibi tesislerin kuşatılmasında ve sınırlandırılmasında canlı çit olarak kullanılabilirler ve etli sulu meyvelerinin başta kuş türleri olmak üzere çeşitli hayvanlar tarafından zevkle tüketildikleri belirtilmektedir (Şekil 1) (Baytop, 1994; Yaltırık, 1998; Yücedağ ve Gültekin, 2008, Özrenk ve ark., 2012). Aynı yazarlara göre; odununun dayanıklı ve esnek olmasından dolayı kasnak, yayık sopası, kaşık, baston, kürek, tarım aletleri yapımı, inşaatlarda, oymacılıkta ve kâğıt yapımında kullanılmaktadır.

Ülkemizde doğal olarak yetişen dört çitlembik türünden *Celtis australis* L. “adi çitlembik”, *Celtis glabrata* Steven ex Planchón “parlak yapraklı çitlembik”, *Celtis tournefortii* Lam. “doğu çitlembiği” ve *Celtis caucasica* ise “Kafkas çitlembiği” olarak isimlendirilmektedir (Çizelge 1).

Ülkemizin değişik yörelerinde doğal olarak yetişen bu çitlembik türlerinin ağaç ve meyveleri çitlak, çitlık, çitemek, çitemik, çitlembik, çitlenbek, dadağan, dagum, dağ dağan, dağan, dağdığan, dardağan, dardahan, davılga, davın, davum, dogun, doğdoğan, gingires, gingirez, ılıç, melengiç ve yabani kiraz olarak adlandırılmaktadır (Baytop, 1994; Yücedağ ve Gültekin, 2008; Demir et al., 2002; Özrenk ve ark., 2012; Anonim, 2014; Anonim, 2018a-f).

Celtis australis L. yuvarlak taçlı, seyrek dallı ve 20-25 m'ye kadar boylanabilen ağaçlar oluşturmaktadır. *Celtis caucasica* Willd.'ın ağaç yüksekliği ise 10-20 m'dir. *Celtis glabrata* Steven ex Planchón yuvarlak tepeli, sürgünleri tüysüz, parlak, kestane kahverengisi, belirgin beyazımsı lenticelli, 3-5 metre boylarında çalı veya küçük ağaçlara sahiptir. *Celtis tournefortii* Lam. türü ise tüylü sürgünleri olan, bazı kaynaklarda boyu 2-3 m, bazı kaynaklarda ise 6 m'ye kadar boylan çalı veya küçük ağaçlar meydana getirmektedir (Özrenk ve ark., 2012; Eminağaoğlu, 2014).

Çitlembikler uzun saplı, bir eşeyli ya da erdişi çiçeklere sahiptirler (Şekil 2). Mart-mayıs ayları arasında çiçek açan ve kışın yaprağını döken bir meyve türü olup, çiçeklerinin albenisinin düşük olmasından dolayı genellikle rüzgarla tozlanmaktadır (Özrenk ve ark., 2012; Eminağaoğlu, 2014).



Şekil 1. Çitlembik bitkisinin meyvelerinin ve yapraklarının görünümü (Kaynak: Anonim, 2018g)

Meyveleri sonbaharda olgunlaşan çitlembiklerden adi çitlembiğin; çekirdekli sulu meyvesi önce yeşil, sonra parlak portakal sarısı ve olgunlaştığında da koyu siyaha yakın bir renk alırken, doğu çitlembiğin çekirdekli sulu meyvesi ise olgunlaştığında sarımsak kırmızı, kirli sarı veya portakal sarısı renk göstermektedir (Şekil 3, 4 ve 5).

Türlerin nohut büyüklüğünde ve fıstık tadında olan meyvelerinin çapı ortalama 9-12 mm'dir. Çekirdeklerinin yüzeyi düz değil, girintili çıkıntılıdır (Yücedağ ve Gültekin, 2008, Baytop, 1994; Yaltrık, 1998; Özrenk ve ark., 2012; Eminağaoğlu, 2014). Meyve kuru ağırlığının yaklaşık % 40-50'sini çekirdek oluşturmaktadır.

Çizelge 1. Ülkemizde yaygın olan çitlembik türleri ve bazı özellikleri

Celtis Türleri	Ömür	Yapı	Çiçeklenme	Habitat	Yükseklik (m)	Endemik	Türkiye Dağılımı	Genel Dağılımı
<i>Celtis australis</i>	Çok yıllık	Ağaç	3-5	Çıplak kayalık yamaçlar, nadiren ormanlar, çoğu kez bireysel, kültür	50-1000	Endemik değil	Kuzey Batı Türkiye, Güney Anadolu	Kuzey Batı Afrika, Güney Avrupa, Kuzey Kafkasya
<i>Celtis caucasica</i>	Çok yıllık	Ağaç	3-5	Çıplak kayalık yamaçlar, akarsu ve nehir kenarları	400-1900	Endemik değil	Kuzey ve Güneydoğu Anadolu	Kafkasya, Kuzey Irak, İran, Horasan, Türkistan, Afganistan, Pakistan, Kaşmir
<i>Celtis tournefortii</i>	Çok yıllık	Çalı veya küçük ağaç	3-4	Çıplak kayalık alanlar	300-1500	Endemik değil	Karasal Anadolu	Sicilya, Balkanlar, Girit, Kuzey Irak, Batı İran, Güney Kafkasya
<i>Celtis glabrata</i>	Çok yıllık	Çalı veya küçük ağaç	3-4	Çıplak kayalık yamaçlar	650-1800	Endemik değil	Kuzey Türkiye, Karasal Anadolu, Güneydoğu Anadolu	Balkanlar, Latakya, Kırım, Kafkasya, Kuzey Irak, İran

Kaynak: Anonim (2018a)'dan yararlanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 2. Çitlembik ağacının çiçeği (Kaynak: Anonim, 2018g-h)

Meyve, yaprak, tohum ve sakızları halk hekimliğinde ve tıp alanında değişik sağlık sorunlarının giderilmesinde kullanılması yanında, son yıllarda güzel kokulara artan ilgi nedeniyle çitlembikler kozmetik alanında da kullanılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada; ilaç hammaddesi olarak tıp alanında, süs bitkisi olarak kentlerde kullanılan, yapraklarını

hayvanların, meyvelerini insanların, hayvanların ve kuşların severek yediği, yakacak olarak, kerestesinin kaliteli oluşundan dolayı mobilya, oymacılık ve değişik araç-gereçlerin yapımında kullanılan çitlembik bitkisinin meyve ve yapraklarının içerikleri ile meyve ve yaprak karışımlarının sağlık alanında kullanımları, yerli ve yabancı literatürlere dayanılarak tartışılmıştır.



Şekil 3. Adi çitlembik meyveleri (*Celtis australis* L.) (Kaynak: Anonim, 2018g ve Anonim, 2018i)



Şekil 4. Doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii*) meyveleri (Kaynak: Anonim, 2018j)



Şekil 5. Doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii*) ağacı ve meyveleri (orijinal)

Çitlembiğin Kuraklığa Etkileri

Yapılan çalışmalarda çitlembiğin kuraklığa dayanıklı olmasından dolayı olağan üstü kurak dönemlerde bile hayatta kalabildiği belirtilmiştir (Botta-Dukat and Balogh, 2008).

Nitekim saksı denemesi koşullarında *Celtis caucasica* fidanlarının şiddetli kuraklık stresi altında morfolojik özellikleri ve su kullanımı üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada kuraklık sonrası 2. ve 4. günde morfolojik olarak bitki çapı, yaprak sayısı, yaprak alanı, sürgün ve kök uzunluğu, köklerin taze ve kuru ağırlığı, yaprak ağırlığı gibi bazı parametreler ölçülmüştür.

Sonuçlar kurak şartlar altında yetiştirilen ağaçlarda ikinci ve üçüncü ayda ortalama yaprak alanı ve sayısında, yaprak alanı ve sürgün uzunluğu arasında kuraklığın 30 ve 40. gününde %5 seviyesinde önemli sonuçlar elde edilmiştir. Bu türün kurak şartlar altında hayatta kalabildiği ancak arazi şartlarında kurak şartlar altında yetişen ağaçlar üzerinde bu tür araştırmaların yapılması gerektiği vurgulanmıştır (Tabatabae, et al., 2014; Tabatabae et al., 2017).

Çitlembiğin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Çitlembik bitkisinin yaprak, meyve, çekirdek, ağaç kabuğu ve sakızının insan sağlığı açısından önemi üzerine aşağıda yer alan bilgiler, çitlembik bitkisi ile ilgili çeşitli web sayfalarından ve bu konuda yapılmış bilimsel çalışma sonuçlarının derlenmesiyle hazırlanmıştır.

Çitlembik ağacının meyveleri mercimekten az büyük ve buruk fıstık tadındadır. Meyvesi, yaprakları, tohumları ve sakızı hekimlikte kullanılır. E ve B grubu vitaminlerce zengindir. İçeriğinde potasyum, sodyum, fosfor, kalsiyum, çinko ve mangan gibi mineraller bulunmaktadır. Ayak terlemelerini keser. Yaraları tedavi eder. İdrar söktürür. Dalak için çok yararlıdır. Böbrek kumlarının dökülmesine yardımcı olur. Ağızdan akan suların kesilmesini sağlar. Midedeki müzmin ağrılarını giderir. Öksürüğü keser. Meyvesi hafif müşhil etkilidir. Yaprakları saçlara sürüldüğünde saçları siyahlaştırır. Vücudu şişmanlatır. Çitlembik tohumlarından çok lezzetli bir kahve yapılır (Şekil 6). Ayrıca, çitlembik yağı çıkarılır (Şekil 7) (Anonim, 2018e; Anonim 2018f, Anonim, 2018k, Anonim, 2018l).



Şekil 6. Hakkari'de çitlembik meyvesinden üretilmeye başlanan dağdağan kahvesi (Kaynak: Anonim, 2018m)



Şekil 7. Çitlembik bitkisinden elde edilmiş çitlembik yağı (Kaynak: Anonim, 2018n)

Erzincan ve yöresinde dağdağan olarak bilinen doğu çitlembiği meyveleri ezilerek ve içine fındık ya da ceviz eklenerek “döğmeç” adı verilen bir besin olarak değerlendirilmektedir (Özrenk ve ark. 2012).

Öksürük ve bronşit tedavisinde; çitlembik sakızı ve tohumları balla macun yapılarak yenilir. Çitlembik yaprakları suyla kaynatılıp, balla tatlandırılarak içilmesinin de tedaviye önemli katkısı olur.

Mide ülseri için bitkinin sakızı balla macun yapılarak aç karnına birer tatlı kaşığı yenilir. Diğer etkiler için tohumları dövülerek bal ile macun yapılarak yenilir. Yaprakları da kaynatılarak balla tatlandırılarak içilir.

Çitlembik meyvelerinin yüksek şeker içeriğine sahip olduğu ve şeker oranının % 81.5'e kadar yükseldiği bildirilmiştir (Ota et al., 2017). Ağrı kesici etkisi olması, müzmin mide ağrılarını dindirmesi, antiseptik etkisi nedeniyle yaraların iyileşmesini sağlamada ve kum dökümünde etkili olması gibi birçok özellikleri nedeniyle tıbbi olarak çok etkili olduğu düşünülmektedir (Chevallier 1996; Yücedağ ve Gültekin, 2008; Ota et al., 2017; Özrenk ve ark., 2012). Çitlembik yaprak ve meyve karışımları; adet görememe (amenore), kolik (uzun ve yoğun bebek ağlaması), ishal, dizanteri, peptik ülser ve adet kanamasının tedavisinde koruyucu etkilere sahiptir (Chevallier 1996; Ota et al., 2017). “Çin'in Tıbbi Bitkileri” isimli kitaba göre de, çitlembik ağır menstrüel kanama (adet kanaması), amenoresi (adet görememe) ve kolik (uzun ve yoğun bebek ağlaması) gibi bazı hastalıkları tedavi etmektedir. Çitlembiklerin analjezik (ağrı kesici) etkisi bulunmaktadır. Çitlembikler mide mukoza zarlarını büzerek peptik ülseri tedavi etmekte, ishal ve dizanteriyi de tedavi ettiği iddia edilmektedir. Amerika Yerlileri boğaz ağrısının tedavisinde, çocuk doğum ve zührevi hastalıkların tedavisinde çitlembik kabuğunu (ağaç veya dal kabuğu) kullanmaktadırlar (Anonim, 2018o).

Bilim insanları yaptıkları çalışmalarla çitlembik ağacı yapraklarının yararlarını gözler önüne sermişlerdir: *Scientia Pharmaceutica* dergisinde yayınlanan bir makalede, Mısır'lı bilim insanları çitlembik yapraklarının önemli antioksidan ve sitotoksik özellikler içerdiğini göstermişlerdir. İlgili makalede, çitlembik yapraklarında belirlenen bu bileşiklerin yaşlanmaya karşı ve kanser önleme özelliği olduğu belirtilmiştir (Anonim, 2018o).

Amerikan Spor ve Tıp Koleji'nde yayınlanan bir araştırma makalesinde de çitlembik kabuğunun antikanser özellikleri ile bilinen quercetin bileşiğini içerdiği bildirilmiştir. *Anticancer Agents in Medicinal Chemistry* dergisinde 2013 yılında yayınlanan bir başka çalışmada ise quercetin'in kanser hücrelerindeki aktiviteyi inhibe ettiği tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca, quercetin'in iltihabı ve ateroskleroza (damar sertliği) giderme kabiliyetine dikkat çekilmiştir (Anonim, 2018o).

Çitlembik Bitkisinin Meyve, Çekirdek ve Yapraklarının Bileşenleri ve Besleyici Özellikleri

Demir et al., (2002) %50 nem içeriğine sahip çitlembik (*Celtis australis* L.) meyvelerinde meyve çapı, meyve boyu ve meyve hacmini sırasıyla; 9.47 mm, 10.73 mm ve 448.36 mm³ olarak tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, %15.25 ve %50.42 nem içeriğine sahip çitlembik meyvelerinde, 1000 meyve ağırlığının 247.5 g ile 594 g arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Ota et al., (2017) olgunlaşmış çitlembik meyve etinin %30.0, hava ile kurutulmuş tohumların %18.1 oranında su içerdiğini (Çizelge 2); buna karşılık meyvelerin 3.4 g/100 g protein, %10.2 toplam diyet lifi, % 8.2 çözünmez lif ve %2.0 çözünür lif içerdiğini bildirmişlerdir. Demir et al., (2002), çitlembik meyvelerinin ham yağ, ham protein, ham lif, ham enerji ve kül içeriğini sırasıyla; %6.70, %19.32, %4.40, 16.2 kcal/g ve %15.29 olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 2. Hava ile kurutulmuş çitlembik meyve eti ve tohumlarında su, suda çözünebilir kuru madde miktarı, indirgen şekerler ve toplam yağ miktarı

Analiz	Meyve eti	Tohumlar
Su (%)	30.0	18.1
Suda çözünebilir kuru madde (% Brix)	53.4	0.98
İndirgen şekerler (g/10 g yaş ağırlık)	50.9	-
Toplam yağ (g/10 g kuru ağırlık)	-	8.1

Kaynak: Ota et al., (2017)'den alınmıştır.

Çitlembik Bitkisinin Meyve, Çekirdek ve Yapraklarının Mineral Element Bileşimi

Ota et al., (2017), çitlembik yapraklarının-, meyvelere kıyasla 20 kat daha fazla Ca ($5.97 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$) içerdiğini, kalsiyumun çitlembik yapraklarında en fazla bulunan element olduğunu, bunu Silisyum (Si) ve potasyumun (K) izlediğini belirlemişlerdir (Çizelge 3). Aynı çalışmada, araştırmacılar çitlembik meyvelerinde Si tesbit edilemediğini de belirtmişlerdir.

Ota et al., (2017) tarafından çitlembik meyve etinde mikro elementlerin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, en fazla bulunan mikro element Fe

$5.05 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ olurken, bunu, Mn ($1.20 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) ve Rb ($1.04 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) takip etmiştir. Aynı çalışmada Br ($0.69 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$), Cu ($0.45 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) ve Zn ($0.35 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$) düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Demir et al., (2002) tarafından yapılan bir çalışmada çitlembik meyvesinin morfolojik özellikleri ve besin elementleri içerikleri belirlenmiştir. Çalışmada Na, P, K, Fe, Zn, Mn, Ca, B, Ba, Mg ve Sr içerikleri sırasıyla; 59.52 mg kg^{-1} , $1519.59 \text{ mg kg}^{-1}$, $3523.66 \text{ mg kg}^{-1}$, 21.37 ppm , 3.46 ppm , 22.50 ppm , 43973.09 ppm , 64.4 ppm , 264.42 ppm , 6732.5 ppm ve 234.62 ppm olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3. Çitlembik meyve eti ve yapraklarının mineral madde içerikleri

Element	Meyve eti ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$)	Yaprak ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$)	
	Ekim	Haziran	Ekim
Si	Belirlenmedi	1280	2570
P	143	141	131
S	20.8	102	84
Cl	71	240	343
K	1060	834	975
Ca	269	5970	5590
Mn	1.2	6.0	11.8
Fe	5.1	11.4	17.8
Ni	0.25	0.24	1.72
Cu	0.45	1.09	2.01
Zn	0.35	0.79	1.03
Se	0.09	0.08	0.34
Pb	0.07	0.16	0.70
Br	0.69	0.96	2.01
Rb	1.04	0.32	0.56
Sr	0.50	6.00	5.92
Mo	0.04	0.04	0.17

Kaynak: Ota et al., (2017)

Çitlembik meyvelerinde ana mineraller olarak Na, K, P, Mn, Ca, B, Ba, Mg ve Se'un bulunduğu, yerfıstığı, kuşburnu ve mersin (*Myrtus communis* L.) meyvelerine

kıyasla meyvelerinin Na, K, P, Ca, Mg, Mn ve Zn içeriklerinin, daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Baryeh, 2001; Demir and Özcan, 2001; Demir et al., 2002).

Erzincan yöresinden toplanan doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii* Lam.) meyvelerinin meyve eti kısımlarında bulunan besin elementlerinin içerik bakımından sıralamasının Ca>Mg>K>N>P>Fe>Mn>Zn>Cu şeklinde olduğu, buna karşın çekirdek kısmında ise Ca>Mg>N>K>P>Fe>Mn>Zn>Cu şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Özrenk ve ark., 2012).

Çitlembiğin Organik Asit İçeriği

Doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii* Lam.) meyve etinin organik asit içeriğinin, çekirdek kısımlarının organik asit içeriğine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Erzincan yöresinden toplanan doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii* Lam.) meyve etinde okzalik asit, sitrik asit, malik asit ve süksinik asit miktarları sırasıyla; 1.42 g kg⁻¹, 63.59 g kg⁻¹, 53.82 g kg⁻¹, 7.46 g kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada; meyve etindeki hakim organik asidin sitrik asit (63.59 g kg⁻¹) ve çekirdekteki hakim organik asidinin ise malik asit (12.97 g kg⁻¹) olduğu belirlenmiştir (Özrenk ve ark., 2012).

Çitlembiğin Şeker ve C Vitamini İçeriği

Doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii* Lam.) meyve eti ve çekirdeklerinin şeker içeriklerine bakıldığında; glikozun (% 9.96-0.84), fruktoz (% 8.51-0.72) ve sakkarozdan (% 0.26- 0.12) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Şeker içerikleri bakımından (glikoz, fruktoz, sakkaroz) meyve etinin, çekirdeğe kıyasla

daha yüksek içeriğe sahip olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada, doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii* Lam.) meyve etinin 2.29 mg/100g ve çekirdeğinin ise 1.25 mg 100g-1 C vitamini içerdiği tespit edilmiştir (Özrenk ve ark., 2012).

Çitlembiğin Yağ Asidi Bileşimi ve Tokoferol İçeriği

Erzincan yöresinde yapılan bir çalışmada Doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii* Lam.) meyvelerinin kabuk, kabuktan sonraki kısım (mezokarp) ve iç kısımdaki (çekirdek) yağ asitleri miktarları ve tokoferol miktarları belirlenmiştir (Çizelge 4). Yapılan bu çalışmada, doğu çitlembiği meyvelerinin meyve - kabuk arası (mezokarp) kısımdaki palmitik asit miktarı %5.42, palmitoleik asit miktarı %0.14, stearik asit miktarı %2.95, oleik asit miktarı %17.18, linoleik asit miktarı %72.72, linolenik asit miktarı %0.50 ve arakhidik asit miktarı %0.27 olarak tespit edilmiştir (Özrenk ve ark., 2012).

Slovenya'da yapılan bir çalışmada, çitlembik (*Celtis australis* L.) tohumunun 100 gramında 5.11 g yağ asidi bulunurken, bu yağ asitlerinin %76.25'ini ise linoleik asit içermektedir (Ota et al., 2017). Geriye kalan ana yağ asitleri ise oleik asit (0.951 g 100 g⁻¹ tohum, %14.18), palmitik asit (0.452 951 g 100 g⁻¹ tohum, % 6.72) ve stearik asit (0.188 951 g 100 g⁻¹ tohum; % 2.81)'tir (Ota et al., 2017).

Çizelge 4. Doğu çitlembiği meyvelerinin farklı kısımlarındaki yağ asitleri içerikleri (%)

Meyve Kısımları	Palmitik Asit	Palmitoleik Asit	Stearik Asit	Oleik Asit	Linoleik Asit	Linolenik Asit	Arakhidik Asit
Kabuk	6.02	0.11	2.78	23.54	64.93	1.24	0.32
Meyve eti	5.42	0.14	2.95	17.18	72.72	0.50	0.27
Çekirdek	9.20	0.54	4.11	64.47	17.68	1.74	0.40

Kaynak: Özrenk ve ark., (2012)'dan değiştirilmeden alınmıştır.

Doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii* Lam.) meyvelerinde en yüksek alfa tokoferol miktarının çekirdekte (21.20 mg kg⁻¹), en yüksek gamma tokoferol (135.98 mg kg⁻¹) ile en yüksek delta tokoferol miktarının ise meyve etinde (2.18 mg kg⁻¹) olduğu belirlenmiştir (Özrenk ve ark., 2012).

Toplam Fenolik Bileşikler-

Slovenya'da yapılan bir çalışmada, olgunlaşmamış çitlembik (*Celtis australis* L.) meyve etinin su ekstresinde 0.05 g 100 g⁻¹ ve olgun meyve etinde ise 0.27 g 100 g⁻¹ toplam fenol (gallik asit eşdeğeri olarak) bulunduğu belirlenmiştir (Ota et al.,

2017). Aynı çalışmada, olgun çitlembik meyvelerinin etanol ekstraksiyonunda belirlenen toplam fenoller 0.24 g 100 g⁻¹ ve olgunlaşmamış meyvelerde ise 0.10 g 100 g⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Ota et al., (2017) Slovenya’da yaptıkları bir araştırmada, ekim ayı sonunda toplanan çitlembik (*Celtis australis* L.) yaprakların (0.17 g 100 g⁻¹) su ekstratlarının, haziran sonunda toplanan yapraklardan (0.08 g 100 g⁻¹) iki kat daha fazla fenol konsantrasyonu sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Ota et al., (2017), olgunlaşmamış ve olgun çitlembik meyve etinde siyanidin-3,5-di-*O*-glikozit’in en fazla bulunan fenolik bileşik olduğunu, bunu pelargonidin-3,5-di-*O*-glikosid ve 3,5-dihydroxybenzaldehyde’in izlediğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar; olgunlaşmış meyve etinin, olgunlaşmamış meyve etine göre 10 kat daha fazla fenol içerdiğini bildirmişlerdir.

Antioksidan Aktivite

Çitlembik ağaçlarından ekim ayı sonunda toplanan yaprakların, haziran sonunda toplanan yapraklara göre 50 kat daha fazla antioksidan içerdiği tespit edilmiştir (Ota et al., 2017). Araştırmacılar, çitlembik yapraklarında, Haziran (0.133 mg 100 g⁻¹ yaş ağırlık) ayına göre, ekim (13.522 mg 100 g⁻¹ yaş ağırlık) ayında 100 kat artan epikateşinin, yapraklardaki antioksidan içeriği artışında esas rolü oynadığını tespit etmişlerdir.

Antifungal Etkisi

Çitlembik yapraklarından hazırlanan etanol ekstraktlarının en önemli fırsatçı fungal patojen olan *Candida albicans*’a ve ortaya çıkan maya benzeri

mantar olan iki fırsatçı patojene (*Candida parapsilosis* ve *Rhodotorula mucilaginosa*) karşı antimikrobiyal ve özellikle antifungal etkinlikleri tespit edilmiştir (Ota et al., 2017).

SONUÇ

Küresel ısınmaya bağlı olarak dünyada ve ülkemizde su kıtlığının yaşanmaya başladığı günümüzde, kuraklığa dayanıklı türlere olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Son yıllarda ülkemiz ormancılık çalışmalarında, ülkemizin biyolojik çeşitliliğine büyük katkı sağlayacak yabancı meyveli ağaç türlerinin başarılı şekilde kullanılmaya başlanmış olması memnuniyet verici bir gelişmedir. Kazık kök sistemine sahip olması nedeniyle kuraklığa ve ayrıca hastalık–zararlılara dayanıklı olan çitlembik bitkisinin, ülkemiz ormancılık çalışmalarında kullanımının yaygınlaştırılması gerekmektedir. Ülkemiz, birçok çitlembik türünün gen merkezi konumunda olup, çitlembikler bakımından çok zengin bir biyoçeşitliliğe sahiptir. Sahip olduğumuz bu zenginliğin yeterince değerlendirilmesi, ancak insan beslenmesinde ve sağlığında kullanılabilir meyveli türlere gereken önemin verilmesiyle mümkün olacaktır. Bu çalışmada da görülmüştür ki; çitlembik, zengin kimyasal içeriğe ve besin elementlerine sahip bir bitkidir. Unutulmaya yüz tutan çitlembik bitkisinin gen kaynaklarının korunması ileriki, ıslah çalışmalarına materyal oluşturması bakımından ayrıca meyve, yaprak, tohum ile kabuklarının özellikle insan sağlığı ve halk hekimliğinde faydalı kullanımı göz önüne alındığında yakın gelecekte kullanım alanı yaygınlaşacaktır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2014. Çitlembik (Dağan, Çıtlık, Dağdağan). T. C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü, Geniş Yapraklı ve Meyveli Türler Ait Tohum Bahçeleri Tesisi Eylem Planı (2014-2018), sayfa 17-19, Ankara.
- Anonim, 2018a. Türkiye bitkileri veri servisi (TÜBİVES). <http://www.tubives.com/index.php> (Erişim tarihi: 30 Ocak, 2018).
- Anonim, 2018b. Mardin’de “gingirez” vakti. <https://www.instagram.com/p/97-1cvSrzp/> (Erişim tarihi: 28 Ocak 2018).
- Anonim, 2018c. Köy çocuklarının gıngires (dağdığan) eğlencesi. http://www.haldeh.com/index.php?option=com_content&view=article&id=547%3Akoy-cocuklarinin-gingires-dagdigan-eglencesi&Itemid=86 (Erişim tarihi: 30 Ocak 2018).

- Anonim, 2018d. Meyvesini saklayan ağaç. <http://www.yuksekoval.bel.tr/meyvesini-saklayan-agac-3135h.htm> (Erişim tarihi: 29 Ocak 2018).
- Anonim, 2018e. Çitlembik ve çitlembiğin faydaları. <https://sifavebitki.wordpress.com/2015/01/30/citlenbik-ve-citlembigin-faydaları/> (Erişim tarihi: 28 Ocak 2018).
- Anonim, 2018f. Çitlembik ve çitlembiğin faydaları. <http://sifavebitkii.blogspot.com.tr/2015/01/citlenbik-ve-citlembigin-faydalar.html> (Erişim tarihi: 28 Ocak 2018).
- Anonim, 2018g. *Celtis australis* L. <http://luirig.altervista.org/schedenam/fnam.php?taxon=Celtis+australis> (Erişim tarihi: 31 Ocak 2018).

- Anonim, 2018h. *Celtis occidentalis* L. (Hackberry). Virginia Tech Dendrology. <http://dendro.cnre.vt.edu/dendrology/syllabus/factsheet.cfm?ID=26> (Erişim tarihi: 31 Ocak 2018).
- Anonim, 2018i. Adi çitlenbik (*Celtis australis* L.) meyvesi. <http://www.fidandeposu.com/citlik-adi-citlenbik-celtis-australis-fidani> (Erişim tarihi: 31 Ocak 2018).
- Anonim, 2018j. *Celtis tournefortii*. https://en.wikipedia.org/wiki/Celtis_tournefortii (Erişim tarihi: 31 Ocak 2018).
- Anonim, 2018k. *Celtis australis*, adi çitlenbik, dağdağan. <https://www.1001fidan.com/celtis-australis-adi-citlenbik-dagdagan-citlembik-fidani-432> (Erişim tarihi: 29 Ocak 2018).
- Anonim, 2018l. Çitlenbik (Celtis) nedir? Faydaları nelerdir? <http://www.bitkicenter.com/citlenbik-celtis-nedir-faydalanerlerdir/> (Erişim tarihi: 30 Ocak 2018).
- Anonim, 2018m. Hakkâri'nin 'dağdağan kahvesi' Türkiye'ye açılacak. <https://www.sondakika.com/haber/haber-hakkari-nin-dagdagan-kahvesi-turkiye-ye-acilacak-4019414/> (Erişim tarihi: 30 Ocak 2018).
- Anonim, 2018n. Macitefendi çitlembik yağı. http://www.botanikecza.com/Mecitefendi-Citlembik-Yagi-50cc_15533.html (Erişim tarihi: 30 Ocak 2018).
- Anonim, 2018o. All about hackberry in India. <http://theindianvegan.blogspot.com.tr/2012/10/all-about-hackberry-in-india.html> (Erişim tarihi: 30 Ocak 2018).
- Baryeh EA, 2001. Physical properties of bambara groundnuts. *Journal of Food Engineering*, 47(4), 321–326.
- Baytop,T, 1994. Türkçe bitki adları sözlüğü. Turk Dil Kurumu Yayınları, No: 5678, Ankara.
- Boydak M, 1988. Türkiye'de yeni tespit edilen iki çitlenbik (*Celtis australis* L.) ormanı. İ. Ü. Orman. Fakültesi Dergisi, Seri A, 38(1): 48-59.
- Botta-Dukát Z, Balogh L, 2008. The most important invasive plants in Hungary. HAS Institute of Ecology and Botany
- Chevallier A, 1996. The encyclopedia of medicinal plants: A practical reference guide to over 550 key herbs and their medicinal uses. Dorling Kindersley, London, 336 s.
- Demir F, Doğan H, Özcan M, Haciseferoğulları H, 2002. Nutritional and physical properties of hackberry (*Celtis australis* L.). *J. Food Eng.*, 54: 241–247.
- Eminağaoğlu Ö, 2014. *Celtis* L. Türkiye'nin doğal-egzotik ağaç ve çalıları I. (Editör: Akkemik, Ü.). Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, MRK Baskı ve Tanıtım., Ankara, s: 408-412.
- Gültekin HC, 2010. Kapalı tohumlu (angiospermae) ağaç ve çalıların eşey özellikleri el kitabı. Ankara, s. 63-64.
- Ota A, Višnjevec AM, Vidrih R, Prgomet Ž, Nečemer M, Hribar J, Cimerman NG, Možina SS, Bučar-Miklavčič M, Ulrih NP, 2017. Nutritional, antioxidative, and antimicrobial analysis of the Mediterranean hackberry (*Celtis australis* L.). *Food Science & Nutrition*, 5(1):160–170.
- Özcan M, Akbulut M, 1998. Some physical and chemical properties of myrtle (*Myrtus communis* L.) fruits. *Gıda*, 23, 121–123.
- Özrenk K, Gündoğdu M, Türkoğlu N, Gazioğlu Şensoy Rİ, 2012. Erzincan yöresinde doğal olarak yetişen doğu çitlembiği (*Celtis tournefortii* Lam.) meyvelerinin bazı kimyasal özellikleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 22 (1): 26-32.
- Tabatabaei SA, Jalilvand H, Ahani H, 2014. Drought stress response in caucasian hackberry: growth and morphology. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences (JBES)*.Vol.5, No.3, p.158-169.
- Tabatabaei SA, Sharif ME, Bagheri M, Jalilvand H, Ahani H, 2017. Morphological adaptation of *Cercis griffithii* seedlings in response to progressive drought and salinity stresses. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 21(7), 1262-1267.
- Yaltırık F, 1998. Dendroloji ders kitabı II, Angiospermae (Kapalı Tohumlular), İ.Ü. Yayın No: 4104, Orman Fakültesi Yayın No: 420, İstanbul.
- Yücedağ C, Gültekin HC, 2008. Adi çitlembik (*Celtis australis* L.) ve doğu çitlenbiği (*Celtis tournefortii* Lam.) tohumlarının çimlenmesi üzerine araştırmalar. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(3): 182-185.

Farklı Uç Alma Dönemleri ve Farklı Dozlarda Azot Uygulamalarının Merlot (*Vitis vinifera* L.) Üzüm Çeşidinde Verim ve Kalite Üzerine Etkileri*

İlknur KORKUTAL¹, Elman BAHAR¹, Gülderen KAYGUSUZ²

ÖZET: Bu araştırmada Tekirdağ merkez ilçede bulunan Yazır Köyü'nde, yer alan Umurbey Vineyards bağlarında yetiştiriciliği yapılmakta olan 5BB anacı üzerine aşılı Merlot üzüm çeşidi asmalarında farklı dozlarda azot uygulaması ve farklı dönemlerde uç alma işlemlerinin 2013 yılı vejetasyon periyodunda verim ve kalite üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Azot uygulamaları; Doz 1 (Kontrol) (0 kg da⁻¹ N), Doz 2 (5 kg da⁻¹ N), Doz 3 (10 kg da⁻¹ N) ve Doz 4 (15 kg da⁻¹ N) olmak üzere 4 şekilde yapılmıştır. Uç alma uygulamaları ise Uygulama Yok (UY=Kontrol), Çiçeklenme Öncesi (ÇÖ), Tam Çiçeklenme (TÇ) ve Tane Tutumu (TT) döneminde olmak üzere dört farklı dönemde gerçekleştirilmiştir. Denemede verim (omca başına tahmini verim) ve kalite özellikleri (ŞÇKM, TA, pH, şeker konsantrasyonu, tanedeki şeker miktarı, toplam antosiyanin, TPI, toplam tanen miktarı) incelenmiştir. Sonuçta TT döneminde yapılan uç alma ile verim ve kalite özelliklerinin şaraplık üzümler için istenilen seviyeye (verim 2.87 kg omca⁻¹, toplam asitlik 6.90 g L⁻¹; şıra pH'ı 3.525) eriştiği belirlenmiştir. Ayrıca verimli topraklarda azot uygulamasına gerek duyulmaksızın kaliteli yetiştiricilik yapılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Azot, Merlot, Uç alma, Üzüm kalitesi, Verim.

Effect of Different Tipping Periods and Different Nitrogen Doses on Yield and Quality in cv. Merlot (*Vitis vinifera* L.)

ABSTRACT: Research was conducted in Tekirdag - Yazir village. Merlot/5BB grafting combination in Umurbey Vineyards for determination different tipping periods and different nitrogen doses effect on yield and quality characteristics. Research was conducted in the vegetation period in 2013. In this research four nitrogen doses: Dose 1 (Control) (0 kg da⁻¹ N), Dose 2 (5 kg da⁻¹ N), Dose 3 (10 kg da⁻¹ N) and Dose 4 (15 kg da⁻¹ N) and; also four tipping periods No Application (NA=Control), Before Anthesis (BA), Full Flowering (FF) and Berry Set (BS) periods was used. Yield characteristics (estimated yield per vine) and quality characteristics (SS, TA, pH, sugar concentration, sugar amount per berry, total anthocyanins, TPI, total tannins) were examined in this trial. As a result; tipping in BS period yield and quality characteristics (yield 2.87 kg vine⁻¹, total acidity 6.90 g L⁻¹; grape juice pH 3.525) were desired level for wine grapes. In fertile soil, it were foreseen that, good quality grape growing has been done without nitrogen fertilisation.

Keywords: Merlot, Grape yield, Grape quality, Nitrogen, Tipping.

¹ İlknur KORKUTAL (0000-0002-8016-9804), Elman BAHAR (0000-0002-8842-7695), Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Tekirdağ, Türkiye

² Gülderen KAYGUSUZ (0000-0002-9462-2091), Trakya İlaçlama ve Danışmanlık, Peyzaj Hizm. Ltd. Şti., Tekirdağ, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: İlknur Korkutal, ikorkutal@nku.edu.tr

* Bu yayın Gülderen KAYGUSUZ'un Yüksek Lisans tezinin bir kısmıdır ve NKUBAP.00.24.YL.13.01 nolu proje olarak desteklenmiştir.

GİRİŞ

Üzümde aroma maddeleri üzerine etkili olan temel faktörler arasında başta üzüm çeşidi olmakla birlikte; kaliteyi belirleyen faktörlerden en önemlileri arasında SÇKM, tane kabuğundaki renk maddeleri, sıra pH'sı, toplam asitlik, tanen miktarı vb. parametreleri yer almaktadır (Downey et al., 2006). Birçok araştırmada yan ve ana sürgünler üzerinden yapılan uç ve tepe alma uygulamalarının verimi olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir (Bessis, 1993; Çelik ve ark., 1998). Ayrıca Morris et al. (2004), aşırı budamanın tane kompozisyonunu değiştirdiğini belirlemişlerdir. Öte yandan Keller et al. (1998), verimin çiçeklenme döneminde azot alınabilirliği ile ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Vergnes (1982), araştırmasında 5-6 genç yaprak uzaklaştırılması şeklinde uç alma uygulamıştır. Verim, geç budama + tam çiçeklenmede uç alma (4.6kg bitki⁻¹) kombinasyonunda kontrole (2.9kg bitki⁻¹) nazaran artmış; verim artarken şeker oranı da azalma göstermiştir. Zeftawi et al. (1970), iki yıl boyunca uç almaların yaş ve kuru verim üzerine istatistiki olarak bir fark oluşturmadığını; tane iriliğinin az oranda artarak, sadece bir vejetasyon yılında şeker oranının azaldığını belirlemişlerdir. Solari et al. (1988), 12. yapraktan sonra, antezisten 25 gün sonra uç almışlar, bu omcalardan alınan üzüm tanelerinden; en yüksek tane ağırlığı ve toplam titre edilebilir asitlik değerlerini elde etmişlerdir. Bunun aksine uç alma belirgin bir şekilde pH'ı azaltmış, SÇKM'yi ise etkilememiştir. Molitor et al. (2015) çiçeklenmeden 4 hafta sonra yapılan ilk uç almanın standart uygulama ile karşılaştırıldığında SÇKM (0,77-2,24 °Brix) artırdığı; ancak verimde istatistiki olarak fark yaratmadığını tespit etmişlerdir. Ezzili (1994), uç almanın P ve N absorpsiyonunda etkili olduğunu ileri sürmüştür.

Wermelinger and Baumgärtner (1990), asmalara dinamik bitki büyüme modellemesi uygulamış; temsili olarak orantılı şekilde azaltılan azot seviyesinin; toprağın N içeriğinin sıfır olması varsayımında standart verimin %40 azalacağı; ancak bitkinin N rezervlerinin büyüme sezonu sonunda tamamen tükenmiş olacağını öngörmüşlerdir. Conradie and Saayman (1989), 40kg N ha⁻¹ dozda verilen N ile; asmanın ihtiyacını neredeyse yeterli

düzye karşılamış ve ortalama verimi 13 ton ha⁻¹'a çıkarmışlardır. Liu Zhu Sheng et al. (2015) tarafından bağda yaptıkları başka bir araştırmada 0-36.60kg ha⁻¹ aralığındaki azot uygulaması ile verimin arttığı; N dozu 73.05kg ha⁻¹ olduğunda ise verimin düştüğü belirlenmiştir. Azotun optimal bir sınırın üzerinde kullanıldığı durumlarda ise salkım sayısının azaldığını (Madhava Rao and Mukherjee, 1970); Merlot üzüm çeşidinde 100 kg ha⁻¹ N ile verimin azaldığını ve üzüm kalitesinin düştüğünü (Delas et al., 1991), Abd El-Razek et al. (2011) 48 kg ha⁻¹ verilen yüksek N gübrelemesinin vejetatif büyümeyi artırıp; verimini azalttığını; benzer şekilde Bentchikou et al. (1992) Merlot çeşidinde silme üzerine yaprak gübrelemesinin etkisi olmadığını gözlemişlerdir. Ayrıca Keller et al. (1998) tarafından, yüksek dozda azotun meyve pulpundaki şeker ve asit seviyesini olgunlaşma dönemi boyunca azalttığını belirleyerek, ben düşmede yapılan N gübrelemesinin olgunluğunu geciktirdiği saptanmıştır. Benzer sonuçlar Wade et al. (2004) tarafından da alınmış; çiçeklenmeden ben düşmeye kadar yapılan yüksek seviyedeki N uygulamasının olgunlaşmayı geciktirdiğini ve tanelerin antosiyanin konsantrasyonunu düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Bu çalışmanın amacı; Tekirdağ koşullarında yetiştirilen Merlot üzüm çeşidine uygulanan farklı uç alma zamanları ve farklı azot dozlarının; verim ve kalite üzerinde meydana getirdiği etkilerin belirlenmesidir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Deneme 2013 yılında, Tekirdağ iline 12 km mesafedeki Yazır Köyü'nde ve 40° 55' 38.59" K ile 27° 25' 20.93" D koordinatları arasında bulunan Umurbey Vineyards bağlarında yürütülmüştür. Bağ 5BB anacı üzerine Merlot üzüm çeşidi (dikim 1993) omcalarından oluşmuştur. Denize 5 km uzaklıkta ve 200 m rakımdadır. Doğu-Batı yönünde kurulmuş bağın eğimi Doğu-Batı yönünde olup toprağı killi-kumlu; sıra arası ve üzeri mesafeler 2.5x1.25m olup, yıllık ortalama verimi 700 kg da⁻¹ olarak alınmaktadır.

Materyal

Denemede Merlot üzüm çeşidi bitkisel materyal olarak ve %33 azot içeren Amonyum Nitrat

gübre (Toros Gübre) de kimyasal materyal olarak kullanılmıştır. Kök bölgesine 20-25 cm uzaklıkta açılan bantlara 15-20 cm derinlikte NH_4NO_3 uygulanmıştır.

Yöntem

Tesadüf Blokları Deneme Deseni ile kurulmuş olan araştırmada; 1 çeşit (Merlot üzüm çeşidi), 4 azot dozu, 4 uç alma zamanı, 3 blok ve her blokta 3 omca kullanılmıştır. Her omcada 26-30 salkım ve 13-15 sürgün bırakılmıştır. Sıra üzerinde sağdan ve soldan 1'er adet asma kenar etkisini gidermek için boş bırakılmıştır. Ayrıca birer bağ sırası uygulama yapılmadan atlanmıştır.

Sürgün sayıları omca başına 13-15 adet olarak 11 Mayıs tarihinde eşitlenmiştir. Kontrol ve üç dozda olmak üzere toplam dört uygulama olarak NH_4NO_3 gübrelemesi 8 Mayıs 2013 tarihinde yapılmıştır [Doz 1 - Kontrol (Gübresiz), Doz 2 - 15 kg da⁻¹ (NH_4NO_3) (5 kg da⁻¹ N için), Doz 3 - 30 kg da⁻¹ (NH_4NO_3) (10 kg da⁻¹ N için) ve Doz 4 - 45 kg da⁻¹ (NH_4NO_3) (15 kg da⁻¹ N için)].

Uç alma uygulamaları (5-8cm uzunlukta) Kontrol ile birlikte dört farklı dönemde yapılmıştır (Zeftawi and Weste, 1970) [Kontrol (Uç alma uygulaması yapılmamış) UY=K, Çiçeklenme döneminden 1 hafta önce (28.05.2013) ÇÖ, Tam çiçeklenme döneminde (05.06.2013) TÇ ve Tane tutumu döneminde (çiçeklenme dönemi sonunda) TT (12.06.2013) olmak üzere].

İstatistik Analiz

Tesadüf Blokları Deneme Deseni ile üç tekerrürlü kurulmuş olan denemede yapılan ölçüm, sayım ve laboratuvar analizleri sonucu elde edilen verilerin analizleri MSTAT-C paket programı ile yapılmış; konular arası farklılıkların tespiti LSD testi ile ortaya konmuştur.

Araştırmada İncelenen Özellikler

Hasatta her omcadan hasat edilen 2 salkım hassas terazi ile tartılmış, her omcada 13-15 sürgün olduğundan, sürgün başına iki salkım hesabıyla tahmini omca başına verim (kg omca⁻¹) belirlenmiştir. Salkımlardan homojen ve eşit sayıda örnekleme yapılmış; salkımın omuz kısmından 3, orta kısmından 2 ve uç kısmından 1 adet olmak üzere salkım başına

6, omca başına 12 adet örnek alınmıştır. Alınan bu taneler ezilip, filtre kağıdından geçirilerek şıra elde edilmiştir. Bu şiradan alınan örneklerde el refraktometresi ile SÇKM (°Brix), titrasyon yöntemiyle toplam asitlik (g L⁻¹) ve dijital pH metre ile pH ölçülmüştür (Cemeroğlu, 2007).

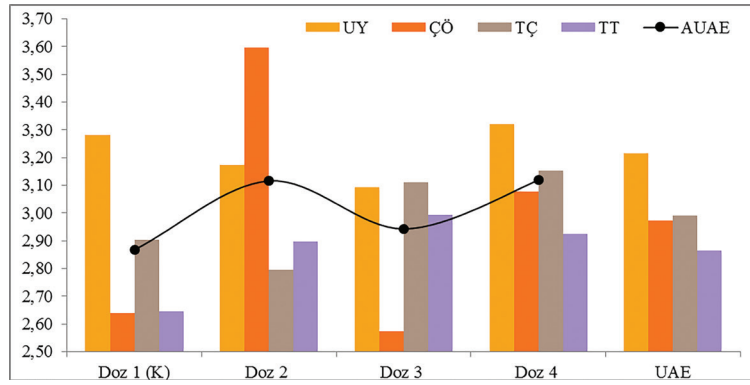
Örneklerin °Brix değerlerine karşılık gelen şeker konsantrasyonları çizelgeden saptanarak ve g L⁻¹ olarak verilmiştir (Bahar ve ark., 2011). Tanede şeker miktarı (mg tane⁻¹) = [1/1.3 x Şeker (g L⁻¹)] x [1/100 x 100 tane ağırlığı (g)] formülü ile hesaplanmıştır (Carbonneau and Bahar, 2009). Spektrofotometrik yöntem ile ölçülen değerler INRA (2007)'deki, Antosiyanin Miktarı (mg kg⁻¹) = (A * MW * DF * 10³) / (ε * 1) formülü ile hesaplanmıştır [A: (A_{520nm} - A_{700nm}) pH 1,0 - (A_{520nm} - A_{700nm}) p H4.5; MW (Moleküler ağırlık): 449.2g mol⁻¹; DF: Dilisyon faktörü ve ε: 26.900 molar].

Üzüm şırası kaba filtre ile süzildikten sonra 15°C'de 8000 devirde 5 dakika santrifüj edilmiştir. Tekrar kaba filtre ile süzülme ve pipet yardımı ile alınan 1ml şıra 50ml'lik balon jöjeye aktarılmıştır. Saf su ile 50ml'ye tamamlanarak elde edilen çözeltiler spektrofotometre yardımıyla 280nm'de okuma yapılmış ve TPİ belirlenmiştir (INRA, 2007). Ayrıca toplam tanen miktarı tayininde spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır (Cemeroğlu, 2007).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Omca başına tahmini verim (kg omca⁻¹)

Omca başına tahmini verim üzerine, yapılan uygulamaların etkileri istatistik olarak önemsiz bulunmuştur. Bununla birlikte rakamsal olarak Doz 2 x ÇÖ interaksyonu 3.60 kg omca⁻¹ ile en yüksek değeri vermiştir. En düşük rakamsal değeri ise 2.57 kg omca⁻¹ ile Doz 3 x ÇÖ interaksyonu vermiştir. Rakamsal olarak Azot Uygulaması Ana Etkisi (AUAE) incelendiğinde en yüksek değer 3.12 kg omca⁻¹ ile Doz 2 ve Doz 4 uygulamalarından elde edilmiştir. UAE (Uç Alma Uygulaması Ana Etkisi)'nin omca başına tahmini verim üzerine etkisi de önemsiz bulunmuş olup rakamsal değerlerin 2.87 kg omca⁻¹ (TT) ile 3.22 kg omca⁻¹ (UY) arasında değiştiği kaydedilmiştir (Şekil 1).



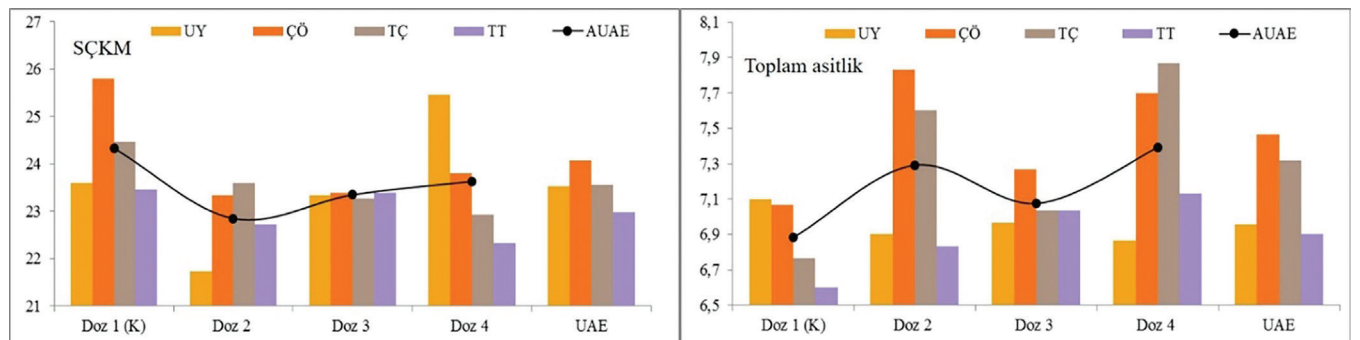
Şekil 1. Farklı dozlarda N ve uç alma uygulamalarının omca başına tahmini verim üzerine etkilerinin değişimi [UY (Uygulama Yok=Kontrol), ÇÖ (Çiçeklenme Öncesi), TÇ (Tam Çiçeklenme), TT (Tane Tutumu); Doz 1 (0 kg da⁻¹), Doz 2 (5 kg da⁻¹), Doz 3 (10 kg da⁻¹), Doz 4 (15 kg da⁻¹); UAE (Uç Alma Uygulaması Ana Etkisi), AUAE (Azot Uygulaması Ana Etkisi)]

Ulaşılan bulguların; Abd El-Razek et al. (2011) yüksek N gübrelemesinin salkım sayısını azaltarak asma başına verimi azalttığı bulgusuyla çeliştiği görülmüştür. Bu etkinin deneme kurulan bağda daha önce N gübrelemesi yapılmamış olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Delas et al. (1991) Merlot üzüm çeşidinde 10kg da⁻¹ olarak verilen N'un verimi azalttığını belirlemişlerdir. Azot uygulamalarından; 917.60-997.71kg da⁻¹ arasında tahmini verim alınmış ve araştırmacıların belirttiği gibi bir verim azalışı saptanmamıştır. Ancak Liu Zhu Sheng et al. (2015)'nin, N artışıyla verimin arttığına dair bulgularıyla aynı doğrultuda olduğu görülmüştür. Vergnes (1982), araştırmasının sonucunda verim, geç budama + tam çiçeklenmede uç alma (4.6 kg bitki⁻¹) kombinasyonunda verimin (2.9 kg bitki⁻¹) kontrole nazaran arttığını ifade etmiştir. Denememizde Kontrol (3.22 kg omca⁻¹) omcalarının TÇ (2.99 kg omca⁻¹)

döneminden biraz daha yüksek tahmini verim değeri aldığı saptanmıştır. Molitor et al. (2015) çiçeklenmeden 4 hafta sonra yapılan ilk uç almanın verim üzerinde istatistiki olarak fark yaratmadığını, Conradie and Saayman (1989) ise N gübrelemesinin verimi çok az artırdığını tespit etmişlerdir.

Suda Çözünebilir Kuru Madde Miktarı (°Brix) (SÇKM)

Azot Uygulaması Ana Etkisi ve Uç Alma Uygulaması Ana Etkisi'nin SÇKM üzerine etkilerinin istatistiki olarak önemli olmadığı görülmüştür. İnteraksiyonlar da istatistiki olarak önemsiz bulunmuş olup; Doz 1 x ÇÖ interaksiyonu 25.80° Brix değeri ile SÇKM oranının en yüksek değere eriştiği interaksiyon olarak kaydedilmiştir. Doz 2 x UY interaksiyonu ise 21.73° Brix değeri ile denemeden rakamsal olarak elde edilen en düşük SÇKM değerini vermiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Farklı dozlarda N ve uç alma uygulamalarının SÇKM ve toplam asitlik üzerine etkileri [UY (Uygulama Yok=Kontrol), ÇÖ (Çiçeklenme Öncesi), TÇ (Tam Çiçeklenme), TT (Tane Tutumu); Doz 1 (0 kg da⁻¹), Doz 2 (5 kg da⁻¹), Doz 3 (10 kg da⁻¹), Doz 4 (15 kg da⁻¹); UAE (Uç Alma Uygulaması Ana Etkisi), AUAE (Azot Uygulaması Ana Etkisi)]

Molitor et al. (2015) çiçeklenmeden 4 hafta sonra yapılan ilk uç almanın standart uygulama ile karşılaştırıldığında SÇKM değerini (0.77-2.24° Brix) artırdığını belirlemişlerdir. Denememizde TT döneminde yapılan uç alma ile SÇKM oranının istatistiki olarak bir fark ortaya koymadığı ancak; diğer dönemlerden rakamsal olarak nispeten düşük bir değer aldığı (22.98° Brix) görülmüştür. ÇÖ döneminde yapılan uç alma uygulamasının (24.08° Brix) diğer dönemlerden daha yüksek SÇKM değeri verdiği saptanmıştır. Ancak bu değer istatistiki olarak bir fark yaratmadığı gözlenmiştir ($p>0.05$).

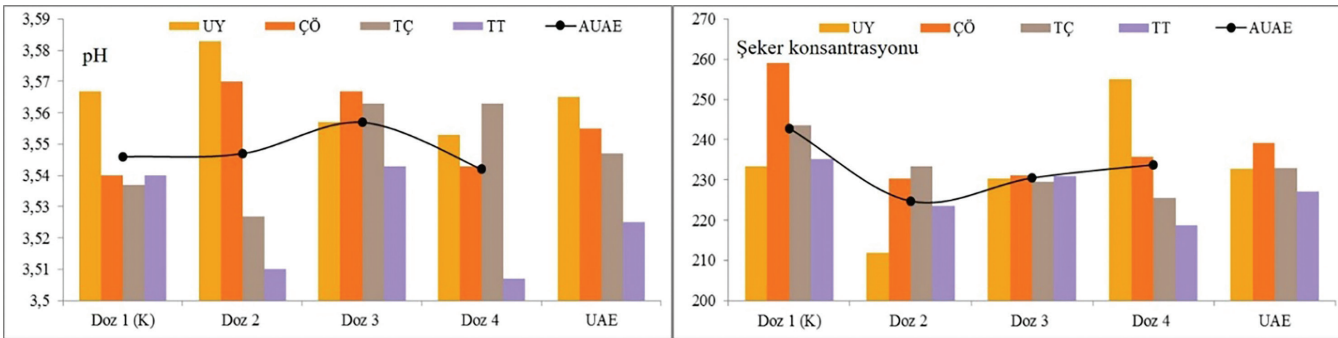
Toplam Asitlik ($g L^{-1}$)

Toplam asitlik üzerine azot ve uç alma uygulamalarının etkilerinin ve bunların interaksiyonlarının istatistiki olarak önemli olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$). Şekil 2’de görüldüğü üzere uygulamaların interaksiyonlarının rakamsal olarak $7.87g L^{-1}$ (Doz 4 x TÇ) ile $6.60g L^{-1}$ (Doz 1 x TT) arasında değiştiği ortaya konmuştur. Keller et al. (1998)

araştırmalarında ben düşmede ($3.4g bitki^{-1}$ başına NH_4NO_3) yüksek dozda N’un; meyve pulpundaki asit seviyesini olgunlaşma dönemi boyunca azalttığını ifade etmişlerdir. Larcheveque et al. (1998) tarafından şıradaki toplam asitliğin kontrol uygulamasına kıyasla tüm uygulamalarda (farklı azot gübrelemesi yapılan) düştüğü görülmüştür. Bulgularımızın araştırmacıların bulguları ile benzer olmadığı, TA bakımından uygulamalar arasında fark olmadığı görülmüştür. Bu farklılığın araştırmada kullanılan çeşit ve farklı azot dozlarından kaynaklanmış olabileceği kanaatine varılmıştır.

Şıra pH’sı

Azot Uygulamaları Ana Etkisi istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur. Elde edilen rakamsal veriler TT pH 3.525; TÇ pH 3.547; ÇÖ pH 3.555 ve UY pH 3.565 olarak sıralanmıştır (Şekil 3). Solari et al. (1988), 12. yapraktan sonra, antezisten 25 gün sonra uç almışlar ve bu omcalardaki üzüm tanelerinin belirgin bir şekilde pH’nın azaldığını ifade etmişlerdir.



Şekil 3. Farklı dozlarda N ve uç alma uygulamalarının şıra pH’sı ve şeker konsantrasyonu üzerine etkileri [UY (Uygulama Yok=Kontrol), ÇÖ (Çiçeklenme Öncesi), TÇ (Tam Çiçeklenme), TT (Tane Tutumu); Doz 1 (0 kg da⁻¹), Doz 2 (5 kg da⁻¹), Doz 3 (10 kg da⁻¹), Doz 4 (15 kg da⁻¹); UAE (Uç Alma Ana Etkisi), AUAE (Azot Uygulaması Ana Etkisi)]

Şeker konsantrasyonu ($g L^{-1}$)

İnteraksiyonların istatistiki olarak önemsiz olduğu, ancak $211.87g L^{-1}$ değeri ile Doz 2 x UY interaksiyonunun düşük değeri verdiği görülmüştür. En yüksek rakamı ise $259.10g L^{-1}$ değeri ile Doz 1 x ÇÖ interaksiyonu vermiştir. Azot uygulaması yapılmaksızın çiçeklenme öncesi (ÇÖ) uç almanın şeker konsantrasyonunu artırdığı görülmüştür (Şekil 3). Vergnes (1982) denemesinde, geç budama + tam çiçeklenmede uç alma kombinasyonunun verimi kontrole nazaran artırdığını; şeker oranını azalttığını (%12.8’den %10.7’ye) ifade etmiştir. TT döneminde ($227.05g L^{-1}$) yapılan uç almanın şeker konsantrasyonu

üzerinde istatistiki olarak önemsiz olsa da Kontrole ($232.667g L^{-1}$) göre düşürdüğü belirlenmiştir. TÇ’ de yapılan uç almanın ($233.042g L^{-1}$) ise TT döneminden daha yüksek bir şeker konsantrasyonu değeri verdiği belirlenmiştir.

Tanedeki şeker miktarı ($mg tane^{-1}$)

Azot Uygulamaları Ana Etkisi’nin tanedeki şeker miktarı üzerine etkileri istatistiki olarak önemli bulunmuş ve en yüksek değer Doz 1 uygulamasında $245.79mg tane^{-1}$ olarak elde edilmiştir ($p>0.05$). Yine Doz 3 ($236.6 mg tane^{-1}$) aynı önem grubunda yer almıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Farklı dozlarda N ve uç alma uygulamalarının tanedeki şeker miktarı üzerine etkileri [UY (Uygulama Yok=Kontrol), ÇÖ (Çiçeklenme Öncesi), TÇ (Tam Çiçeklenme), TT (Tane Tutumu); Doz 1 (0 kg da⁻¹), Doz 2 (5 kg da⁻¹), Doz 3 (10 kg da⁻¹), Doz 4 (15 kg da⁻¹); UAE (Uç Alma Uygulaması Ana Etkisi), AUAE (Azot Uygulaması Ana Etkisi)]

N Uyg.	Uç Alma Uygulamaları				AUAE
	UY (K)	ÇÖ	TÇ	TT	
Doz 1 (K)	268.75	242.65	245.62	226.12	245.79 a
Doz 2	249.43	209.61	215.48	248.03	230.64 ab
Doz 3	242.17	219.72	246.63	238.07	236.65 a
Doz 4	211.86	194.01	225.71	198.98	207.65 b
UAE	243.05	216.50	233.36	227.80	-

LSD %5 = AUAE 27.150

İnteraksiyonların tanedeki şeker miktarı üzerine etkileri istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur. En düşük değer 194.01mg tane⁻¹ ile Doz 4 x ÇÖ interaksyonunda; en yüksek değer ise 268.75mg tane⁻¹ ile Doz 1 x UY interaksyonunda olduğu görülmüştür. Solari et al. (1988), erken dönemde ve hafif yapılan uç alma ile şeker içeriğinin düşmeden pozitif etkilendiğini belirtmişlerdir. Çiçeklenme öncesi dönemde uç alma ile şeker miktarında (216.50mg tane⁻¹) rakamsal olarak düşüş olduğu ancak bunun istatistiki olarak önemli olmadığı belirlenmiştir. Larcheveque et al. (1998) ilkbahar gelişme döneminde yapılan farklı dozlarda [(Kontrol): toprak işlenmemiş ve 0kg N/da; ikinci uygulama: kalıcı çim örtüsü ve N uygulaması yapılmamış; kalıcı çim örtüsü ve 30kg N/da ve dördüncü uygulama: kalıcı çim örtüsü ve 60kg N/da]]

azot gübrelemesinin ve toprak işlemenin etkilerini incelemişler ve şeker oranının kalıcı çim örtüsünde artış gösterdiğini saptamışlardır. Azot Uygulamaları Ana Etkisi' nin tanedeki şeker miktarı üzerine etkileri istatistiki olarak önemli bulunmuş olup ($p>0.05$), en düşük tanedeki şeker miktarının Doz 4 (207.65mg tane⁻¹)'te olduğu tespit edilmiştir.

Toplam Antosiyanin Miktarı (mg kg⁻¹)

N ve uç alma interaksiyonlarının toplam antosiyanin üzerine etkileri istatistiki olarak önemli bulunmuş ve 576.89mg kg⁻¹ ile Doz 1 x ÇÖ interaksyonu birinci önem grubunda yer almıştır. Doz 4 x TT interaksyonu 383.68mg kg⁻¹ değeri ile ikinci önem grubunda; Doz 2 x TÇ interaksyonu 376.34mg kg⁻¹ değeri ile üçüncü önem grubunda yer almıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Farklı dozlarda N ve uç alma uygulamalarının toplam antosiyanin miktarı üzerine etkileri [UY (Uygulama Yok=Kontrol), ÇÖ (Çiçeklenme Öncesi), TÇ (Tam Çiçeklenme), TT (Tane Tutumu); Doz 1 (0 kg da⁻¹), Doz 2 (5 kg da⁻¹), Doz 3 (10 kg da⁻¹), Doz 4 (15 kg da⁻¹); UAE (Uç Alma Uygulaması Ana Etkisi), AUAE (Azot Uygulaması Ana Etkisi)]

N Uyg.	Uç Alma Uygulamaları				AUAE
	UY (K)	ÇÖ	TÇ	TT	
Doz 1 (K)	120.68 d	576.89 a	294.29 bcd	159.39 cd	287.81
Doz 2	131.47 d	180.90 bcd	376.34 abc	265.40 bcd	238.53
Doz 3	131.70 d	102.53 d	172.78 bcd	316.97 bcd	180.99
Doz 4	223.12 bcd	214.19 bcd	312.96 bcd	383.68 ab	283.49
UAE	151.74	268.63	289.10	281.36	-

UAE x AUAE LSD %5= 223.2486

Uç Alma Uygulaması Ana Etkisi'nin antosiyanin üzerinde istatistiki olarak önemli olmamakla beraber elde edilen değerler içerisinde 289.10 mg kg⁻¹ ile TÇ en yüksek antosiyanin değerini vermiştir. Öte yandan Azot Uygulaması Ana Etkisi'nin antosiyanin miktarı üzerine etkileri incelenmiş ve istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur. En yüksek antosiyanin değeri 287.81 mg kg⁻¹ ile Doz 1 ve en düşük antosiyanin değeri 180.99 mg kg⁻¹ ile Doz 3'ten alınmıştır. Wade et al. (2004) çiçeklenme döneminden ben düşme dönemine kadar yapılan yüksek seviyedeki N uygulamasının (40kg/ha) tanelerdeki antosiyanin konsantrasyonunu düşürdüğünü belirlemişlerdir. Çalışmamızda TT döneminde yapılan N uygulamalarında doz arttıkça antosiyanin miktarının da arttığı belirlenmiş ve en yüksek antosiyanin konsantrasyonu Doz 4 uygulamasıyla 383.68mg kg⁻¹ olarak ölçülmüştür. Öte yandan uç alma uygulamaları bakımından en yüksek antosiyanin konsantrasyonu TÇ döneminde (289.10mg kg⁻¹) ve azot uygulamaları açısından ise Kontrol (Doz 1 uygulaması) en yüksek antosiyanin değeri (287.81mg kg⁻¹) elde edilmiştir.

Toplam Polifenol İndeksi (TPİ) (OD 280nm)

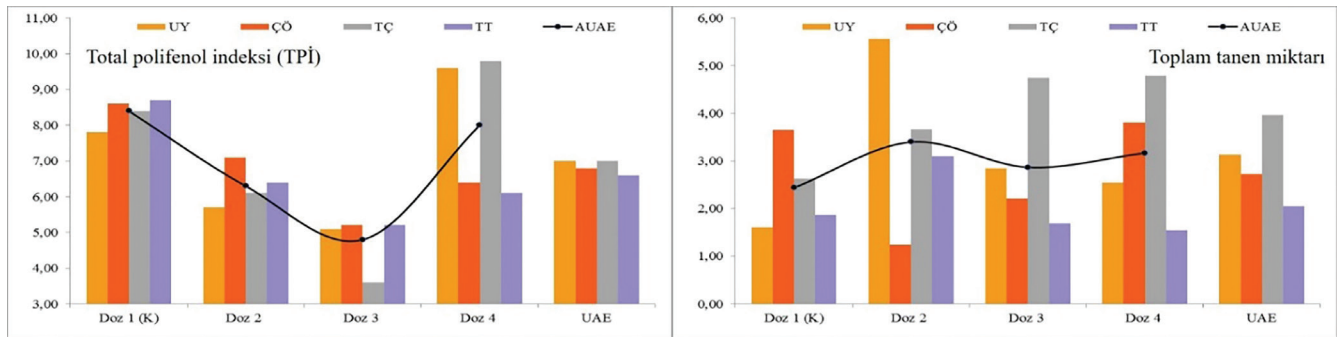
Şekil 4'te azot uygulaması ve uç alma uygulamalarının TPİ üzerine etkileri sunulmuş; uygulama ve interaksyonlarının istatistiki olarak

önemli olmadığı belirlenmiştir (p>0.05). İnteraksiyonlar açısından 9.80 ile Doz 4 x TÇ yüksek değeri vermiştir. TPİ bakımından 3.60 ile Doz 3 x TÇ interaksyonu en düşük değeri vermiştir.

Öte yandan Uç Alma Uygulamaları Ana Etkisi incelenmiş ve yüksek rakamsal değeri UY ve TÇ (7.00); en düşük değeri 6.60 ile TT uygulamasının verdiği belirlenmiştir. Yapılan TÇ uygulaması ise 6.80 değeri ile ikinci sırada yer almıştır. Azot Uygulaması Ana Etkisi incelendiğinde ise değerler sırasıyla 8.40 (Doz 1); 8.00 (Doz 4); 6.30 (Doz 2) ve 4.80 (Doz 3) olarak belirlenmiştir.

Toplam Tanen Miktarı (g kg⁻¹)

Toplam tanen miktarı üzerine uygulamalar ve interaksiyonlar istatistiki olarak önemli etki yapmamıştır. Veriler incelendiğinde 3.96g kg⁻¹ değeri ile TÇ en yüksek ve TT 2.05g kg⁻¹ ile en düşük değeri vermiştir (Şekil 4). Toplam tanen miktarı bakımından en yüksek 5.56g kg⁻¹ değeri ile Doz 2 x UY interaksyonu sahip olmuştur. En düşük değere sahip olan interaksiyonun da Doz 2 x ÇÖ (1.25g kg⁻¹) olduğu belirlenmiştir. Azot uygulamaları bakımından en yüksek toplam tanen miktarı rakamsal değeri veren uygulamalar Doz 2 (3.40g kg⁻¹) ve Doz 4 (3.17g kg⁻¹) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Farklı dozlarda N ve uç alma uygulamalarının toplam polifenol indeksi ve toplam tanen miktarı üzerine etkileri [UY (Uygulama Yok=Kontrol), ÇÖ (Çiçeklenme Öncesi), TÇ (Tam Çiçeklenme), TT (Tane Tutumu); Doz 1 (0 kg da⁻¹), Doz 2 (5 kg da⁻¹), Doz 3 (10 kg da⁻¹), Doz 4 (15 kg da⁻¹); UAE (Uygulama Ana Etkisi), AUAE (Azot Uygulaması Ana Etkisi)]

SONUÇ

TT döneminde yapılan uç alma ile kalite özellikleri üzerine şaraplık üzüm çeşitlerinde istenilen (düşük verim, düşük toplam asitlik, düşük pH); uç alma uygulaması yapılmayan Kontrol (UY) dönemi ise

istenmeyen özellikleri (yüksek verim, yüksek pH ve düşük toplam antosiyanin) vermiştir. Şaraplık üzüm kalitesini artırma amacıyla tanelerin küçük olması veya fazla irileşmelerinin önlenmesi ile üzüm şirasına geçen sekonder metabolitlerin miktarının artışı sağlayacağından uç alma uygulamasının

TT döneminde yapılması uygundur. Yüksek verim üzümde tane ve dolayısıyla şarap kalitesini olumsuz etkilediğinden, aşırı azotlu gübrelemeden kaçınmak ve diğer uygulamalardan daha düşük verim alınan TT döneminde uç alma yapılması önerilebilir.

Denemede Doz 4 (15kg da⁻¹ N) verimi artırmış, Kontrol (Doz 1) ise verimi azaltmıştır. Şaraplık üzüm çeşitlerinden Merlot üzüm çeşidinde Doz 1 (Kontrol=UY) verim ve kalite özelliklerini iyileştiren doz olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Razek E, Treutter D, Saleh MMS, El-Shammaa M, Amera AF, Abdel-Hamid N, 2011. Effect of nitrogen and potassium fertilization on productivity and fruit quality of Crimson Seedless grape. *Agric. & Biol. J North Amer.* 2(2): 330-340.
- Bahar E, Carbonneau A, Korkutal I, 2011. The effect of extreme water stress on leaf drying limits and possibilities of recovering in three grapevine (*Vitis vinifera* L.) cultivars. *AJAR* 6(5): 1151-1160.
- Bentchikou M, Delas J, Bouard J, 1992. Effect of foliar sprays of mineral and organic compounds on shoot growth and grapevine production. *J. Int. des Sci. de la Vigne et du Vin.* 26(1-11): 49.
- Bessis R, 1993. Productivity Management. *Revue des Oenologues*, 19(68): 7-10.
- Carbonneau A, Bahar E, 2009. Vine and berry responses to contrasted water fluxes in ecotron around veraison: manipulation of berry shriveling and consequences on berry growth, sugar loading and maturation 16th Int. Symp. GIESCO. Univ. Of California. 12-15 July 2009, USA, 145-154.
- Cemeroğlu B, 2007. Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları. Ankara. Yayın No: 34.
- Conradie WJ, Saayman D, 1989. Effects of long-term Nitrogen, Phosphorus, and Potassium fertilization on Chenin blanc vines. I. Nutrient demand and vine performance. *Amer. J. Enol. & Vitic.* 40(2): 85-90.
- Çelik H, Ağaoğlu YS, Fidan Y, Maraslı B, Söylemezoğlu G, 1998. Genel Bağcılık. Sunfidan A.Ş. Mesleki Kitaplar Serisi: 1. Kızılay-Ankara.
- Delas J, Molot C, Soyer JP, 1991. Effects of Nitrogen fertilization and grafting on the yield and quality of the crop of *Vitis vinifera* cv. Merlot. *Proceed. Int. Symp. on Nitrogen in Grapes and Wine*, 18-19 June Seattle. P: 242-248.
- Downey MO, Dokoozlian NK, Krstic MP, 2006. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: A Review of Recent Research. *Amer. J. Enol. & Vitic.* 57(3): 257-268.
- Ezzili B, 1994. Effect of pinching back and oligo-elements on fertility and mineral content of leaves of Alicante Grenache Noir variety, *Vitis vinifera* L. *Bulletin de l'OIV* 67: 213-224.
- INRA, 2007. Determination d'Anthocyanes en Echantillons de Raisin. Mode Operatoire. Ref: MO-LAB-23. Veraison: 1, Septembre 2007. UE Pech Rouge. 2p.
- Keller M, Arnink KJ, Hrazdina G, 1998. Interaction of Nitrogen availability during bloom and light intensity during veraison. I. Effects on grapevine growth, fruit development, and ripening. *Amer. J. Enol. & Vitic.* 49(3): 333-340.
- Larcheveque C, Casanova A, Dupuch V, 1998. Relation between kinetics of alcoholic fermentation and must Nitrogen content. Influence of Nitrogen fertilization on *Vitis vinifera* cv. Muscadelle with permanent grass cover. Concentrations of some Amino Acids of musts. *J. Int. des Sciences de la Vigne et du Vin.* 32(3): 137-151.
- Liu Zhu Sheng, Li Shun Hui, Huang Zhi Qiong, Yang Yi Ling, Huang Li Xiu, Qiu Qiao Ling, 2015. Effects of different fertilization levels on the growth traits of Summer Black Grape. *J. of Southern Agric.* 46(2): 228-231.
- Madhava Rao MN, Mukherjee SK, 1970. Studies on pruning of grape. III. Fruit bud formation in Pusa Seedless grapes (*Vitis vinifera* L.) under Delhi conditions. *Vitis* 9: 52-59.
- Molitor D, Baron N, Sauerwein T, André MC, Kicherer A, Döring J, Stoll M, Beyer M, Hoffmann L, Evers D, 2015. Postponing first shoot topping reduces grape cluster compactness and delays bunch rot epidemic. *Amer. J. Enol. & Vitic.* 66(2): 164-176.
- Morris JR, Main GL, Oswald OL, 2004. Flower cluster and shoot thinning for crop control in French-American Hybrid Grapes. *Amer. J. Enol. & Vitic.* 55(4): 423-426.
- Solari C, Silvestroni O, Giudici P, Intriери C, 1988. Influence of topping on juice composition of Sangiovese grapevines (*V. vinifera* L.). In: Smart R, Thornton R, Rodriguez S, Young J (Eds.): *Proceedings of the 2nd Int. Symp. for Cool Climate Viticulture and Oenology*, NZ, 11-15 Jan. 1988, pp. 147-151.
- Vergnes A, 1982. Methods of controlling coulure in Grenache. *Progress Agricole et Viticole-Montpellier* 99: 571-573.
- Wade J, Holzapfel B, Degaris K, Williams D, Keller M, 2004. Nitrogen and water management strategies for wine-grape quality. *ISHS Acta Horticulturae* 640: XXVI Int. Hortic. Congress: Viticulture - Living with Limitations.
- Wermelinger B, Baumgärtner J, 1990. Application of a demographic crop growth model: An explorative study on the influence of Nitrogen on grapevine performance. *Acta Hort.* 276: 113-122.

Sonuç olarak; N dozları ve uç alma zamanlarının etkilerine bakıldığında 20 yaşlı Merlot bağında Tane Tutumu (TT) döneminde ve verimli topraklarda azot ilavesi olmaksızın istenilen kalitede üzüm yetiştiriciliği yapılabileceği görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu makale Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiş olan (NKUBAP.00.24.YL.13.01) Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Iğdır İlinin Meyvecilik Potansiyeli ve İl Ekonomisine Katkısı*

Mikdat ŞİMŞEK¹, Ersin GÜLSOY², Köksal KARADAŞ³

ÖZET: Mikroklima özelliği ve toprak yapısı sayesinde birçok tarım ürününün yetiştirilmesine olanak sağlayan ve bu nedenle de “Doğu’nun Çukurovası” olarak anılan Iğdır’da tropik ve subtropik türler hariç birçok meyve türünün ticari olarak yetiştiriciliği mümkündür. Iğdır ilinin özellikle elma, kayısı ve şeftali üretimi diğer meyve türlerine göre daha fazla öne çıkmaktadır. Iğdır’da 2017 yılı toplam meyve üretimi 82.163 ton olarak gerçekleşmiş, bu üretim miktarının toplam değeri 37.964.493 \$’dır. İlçelere göre 2017 yılı toplam meyve üretimi dikkate alındığında 24.189 ton üretim ile Tuzluca ilçesi ilk sırada gelmektedir. Yine 2017 yılı toplam meyve üretiminin meyve türlerine göre dağılımı dikkate alındığında Iğdır ilinde 44.246 ton elma, 31.416 ton kayısı ve 3.828 ton şeftali üretimi yapılmıştır. Bu çalışmada Iğdır ilinin mevcut meyvecilik potansiyelinin ortaya konulması amaçlanmaktadır. Ayrıca bu potansiyelin değerlendirilmesi ve yönlendirilmesi ile ilgili olarak ileriye dönük üretim planlamalarında karar vericilere ışık tutmak hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geliştirme imkânları, Iğdır, meyvecilik potansiyeli, üretim ekonomisi.

Fruit Production Potantial and Its Contribution to the Local Economy in Iğdır Province

ABSTRACT: It is possible for commercial cultivation of many fruit species except for tropical and subtropical species in Iğdır. The climate of Iğdır is known as “Cukurova of the East”, which enables the cultivation of many agricultural products thanks to its microklima property and soil structure. The production of apple, apricote and peach is more dominant than the other fruits. According to 2017 statistics total fruit production was realized to be 82.163 tons and total production value is calculated 37.964.493 \$ in Iğdır. Considering the 2017 year fruit production of the Tuzluca distric rank first with 24.189 tons of total fruit productions. Regarding the fruit production by species, 44.246 tons of apple, 31.416 tons of appricot and 3.828 tons of peach were produced in Iğdır in 2017. In this work, it was aimed to study the current fruit production potential of Iğdır province. In addition, it was aimed to evaluate this potetial and direct the correspondances for the future production plans.

Keywords: Development opportunities, Iğdır, fruit production potantial, production economy.

¹ Mikdat ŞİMŞEK (0000-0002-6108-088X), Dicle Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkieri, Diyarbakır, Türkiye

² Ersin GÜLSOY (0000-0002-4217-0695), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkieri, Iğdır, Türkiye

³ Köksal KARADAŞ (0000-0003-1176-3313), Iğdır Üniverisitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi, Iğdır, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Köksal KARADAŞ, koks.karadas@igdir.edu.tr

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

GİRİŞ

Birçok bitki, sağlıklı beslenme ve yaşama, sanayiye hammadde sağlama ve bir kısmı da gelir elde etmek amacıyla yetiştirilmektedir (Dizdaroğlu, 1985, Şimşek ve Kara, 2016). İnsanlığın başlangıcından beri meyveler; sanat, dini uygulamalar ve mitolojide rol almalarının yanı sıra insan sağlığı için gerekli birçok besin maddesini içlerinde barındırmaları nedeniyle de büyük öneme sahip olmuşlardır (Usha et al., 2015).

Meyve ve sebzeler, farklı sıcaklık ve nem koşullarında ve belirli bir yetiştirme mevsiminde dünyanın değişik bölgelerinde yetişirken (Rickman et al., 2007), Türkiye aynı sezonda birçok meyve türünün yetiştiriciliğine uygun bir ekolojide sahip olup aynı zamanda birçoğunun gen merkezi konumundadır (Özbek, 1987; Bilginer ve ark., 2009; Gerçekçioglu ve ark., 2014; Gülsoy ve ark., 2016; Şimşek ve Kara, 2016). Bu bağlamda, meyve tür ve çeşitlerinin yetiştiriciliği gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Yapılan arkeolojik araştırmalara göre 4-5 bin yıl önce Anadolu'da birçok meyve türünün yetiştirildiği belirtilmektedir (Özbek, 1975; Şimşek ve Kara, 2016; Şimşek, 2017).

Ülkemizin toplam tarım alanı 233.757.881 dekar olup Iğdır ilinin toplam tarım alanı ülkemizin tarım alanının %0.45'ini oluşturmaktadır (TÜİK, 2017a). Iğdır'ın iklimi karasal iklim olup ilin yıllık ortalama sıcaklığı 18.3 °C, en sıcak ay 27.2 °C'lik ortalama ile Ağustos ve en soğuk ay 9.3 °C'lik ortalama ile Ocak ayıdır (Anonim, 2017a). Iğdır'ın yıllık ortalama yağışı 697 mm, Ağustos ayı 6 mm'lik ortalama yağış ile yılın en kurak ayı ve Aralık ayı 142 mm'lik ortalama yağış ile en yağışlı ayıdır (Anonim, 2017b). Doğu Anadolu gibi yüksek platolar ve dağlık bölgelerin geniş yer kapladığı bir bölgede bulunan Iğdır ili, gerek iklim, gerekse toprak ve bitki örtüsü gibi tabii çevre özellikleri bakımından oldukça farklı özellikler göstermektedir. Genel olarak Iğdır ili topraklarının kireç değerleri %10-15 arasında olup, sulama ve yağışlar sonucu çoğunlukla toprak profillerinde nisbi bir kireç yıkanması oluşmaktadır. Toprak yapısının düzelmesinde, su tutma, havalanma ve ısınması oldukça etkilidir (Anonim, 2017c). Mikroklima özelliğine sahip Iğdır ilinin ekolojisi pek çok meyve tür ve çeşidinin yetiştirilmesine olanak sağlamaktadır. Meyvelerin önemi konusunda yapılan araştırmaların bazılarında; Jetter et al. (2004) meyve ve sebze tüketiminin kanser riskini azalttığını, fert başına

günlük en az 2 meyve ve 3 sebze yenilmesi gerektiğini, yeterli gelire sahip olmayan bireylerin yeterince meyve sebze tüketemediğini ve sebze meyve üretiminin artırılarak marketlerde tüketime sunulmasının önemini belirtmişlerdir. Krueger et al. (2017) Kanada halkının çoğunluğunun ülke ekonomisi ve halk sağlığı için önemli olan günlük olarak tüketilmesi önerilen meyve ve sebze miktarını tüketmediklerini ve ülkede meyve sebze tüketiminin artırılması için programlar ve politikalar oluşturulması gerektiğini ifade etmişlerdir. Swenson (2010) Güneybatı Iowa'da 10 bölgede 361 ha'lık alanda 22 çeşit sebze-meyve yetiştirilen ürünlerden 2.42 milyon \$ değerinde satış yapıldığını ve bu ürünlerin üretim değeri potansiyelinin 5.2 Milyon \$ olduğunu, meyve-sebze üretiminin bölgesel ekonomiyle olan bütün bağlantıları düşünüldüğünde 928.373 \$ işgücü geliri sağladığını belirtmiştir. Ertürk ve ark. (2016a) Iğdır'da işletmelerin küçük ve parçalı olduğunu, girdi kullanımı, ambalajlama, etiketleme ve pazarlamaya gereken önemin verilmediğini, ürünleri işleyecek yeterli tesislerin bulunmadığını ve ilin iç pazara uzaklığının tarımsal üretimde önemli sorunlardan olduğunu ifade etmiştir. Ertürk ve ark. (2016b) Iğdır kayısının Iğdır ovasının kendine has ekolojik sisteminden kaynaklı olarak farklı bir lezzete ve aromaya sahip olduğunu, üretilen kayısının kalitesinin diğer bölgelerde yetişen ürünlere göre çok üstün olduğunu, kuru madde oranının hem Türkiye'de hem de dünyanın çeşitli yerlerinde yetiştirilen kayılara kıyasla çok yüksek olduğunu ağaç başına verimin diğer illere göre yüksek ve erken hasat gibi avantajlara sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Iğdır ve ilçelerinde yetiştirilen meyve ağaçlarının cins ve sayılarının tespiti, üretilen ürün miktarı ve bu ürünlerin değerleri ve il ekonomisine katkısı ile ilde fide ve fidan üretimi ve meyveciliğin artırılmasına yönelik önerilerin yapılması çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

Iğdır İli Meyveciliğinin Genel Durumu

Çizelge 1 incelendiğinde, Doğu Anadolu Bölgesi'nde bulunan Iğdır ilinin toplam tarım alanının 1.045.527 dekar olduğu, bu alanın 58.183 dekarlık kısmında meyveler, içecek ve baharat bitkilerinin yetiştirildiği görülmektedir. İlde en fazla tarımsal alana 347.765 dekar ile Aralık ilçesi ve en az alana ise 89.898 dekar ile Karakoyunlu ilçesi sahiptir. Meyveler, içecek ve baharat bitkilerinin yetiştiriciliği en fazla 31.675 dekarlık alan ile Merkez ilçede yapılmaktadır.

Çizelge 1. İğdır ve ilçelerinin tarımsal üretim alanı.

Yer	Toplam Alan (dekar)	Tahıllar ve diğer bitkisel ürünlerin ekilen alanı (dekar)	Nadas alanı (dekar)	Sebze bahçeleri alanı (dekar)	Meyveler, içecek ve baharat bitkilerinin alanı (dekar)
İğdır-Aralık	347.765	244.172	97.500	2.510	3.583
İğdır-Karakoyunlu	89.898	72.164	6.699	6.157	4.878
İğdır-Tuzluca	318.444	215.317	84.570	510	18.047
İğdır-Merkez	289.420	216.843	16.000	24.902	31.675
İğdır	1.045.547	748.496	204.769	34.079	58.183
TÜRKİYE	237.625.724	155.743.717	40.499.984	8.041.419	33.292.166

2017 yılı TÜİK verilerine göre İğdır ilinde yetişen meyvelerin ağaç sayıları ile üretim miktarları Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelgeye göre, ilde 82.163 ton meyve üretimi gerçekleşirken, 44.246 ton ile elma üretimi ilk sırada, 31.416 ton ile kayısı ikinci sırada ve 217 ton ile vişne üretimi ise son sırada yer almıştır. Ayrıca ceviz, erik, kiraz, şeftali, nektarin ve armut olmak üzere 6 meyve türü daha

yetiştirilmektedir. Çizelge 2’de görüldüğü gibi İğdır ili meyve verimi bütün çeşitlerde Türkiye ortalamasının üzerindedir.

İğdır’da üretim değeri olarak 2017 yılı itibarıyla ilk sırada kayısı 16.582.981 \$, ikinci sırada elma 15.961.422 \$ ve üçüncü sırada ise ceviz 2.252.180 \$ gelmekte olup toplamda 37.964.493 \$ değerinde meyve üretimi yapılmıştır (TÜİK, 2017b).

Çizelge 2. İğdır ilindeki meyve ağacı sayısı ve meyve üretim miktarları

Ürün Adı	Toplu meyveliklerin alanı (dekar)	Üretim (ton)	Üretim Değeri (\$)	Ağaç başına ortalama verim (kg) (İğdır)	Ağaç başına ortalama verim (kg) (Türkiye)	Meyve veren yaşta ağaç sayısı (adet)	Meyve vermeyen yaşta ağaç sayısı (adet)	Toplam ağaç sayısı (adet)
Vişne	105	217	119.149	40	32	5.420	1.050	6.470
Armut	332	325	163.793	76	45	4.275	2.815	7.090
Erik	255	433	267.610	59	35	7.340	2.850	10.190
Ceviz	1.054	532	2.252.180	62	24	8.600	1.400	10.000
Nektarin	300	583	293.820	59	47	9.850	2.900	12.750
Kiraz	380	583	627.846	57	29	10.300	3.881	14.181
Şeftali	2.225	3.828	1.695.692	65	45	58.915	14.340	73.555
Kayısı	32.300	31.416	16.582.981	127	62	247.140	76.855	323.995
Elma	21.152	44.246	15.961.422	102	53	388.895	68.840	457.735
TOPLAM	558.103	82.163	37.964.493	72	44	740.735	174.931	915.966

İğdır Merkez İlçesindeki Meyve Ağacı Sayısı ve Meyve Üretim Miktarları

2017 yılı TÜİK verilerine göre İğdır Merkez ilçesindeki meyve ağacı sayısı ile meyve üretim miktarları Çizelge 3’te verilmiştir. Buna göre, merkez ilçede toplam 43.612 ton meyve üretimi

gerçekleşirken, 27.297 ton ile elma ilk sırada, 16.167 ton ile kayısı ikinci sırada, 96 ton ile vişne üretimi son sırada yer almaktadır. 2017 yılında merkez ilçede 18.316.115 \$ değerinde meyve yetiştirilirken en fazla üretim değeri olan meyve kayısı olup üretim değeri 9.847.194 \$ dır.

Çizelge 3. Iğdır merkez ilçedeki meyve ağacı sayısı ve meyve üretim miktarları

Ürün Adı	Toplu meyveliklerin alanı (dekar)	Üretim (ton)	Üretim Değeri (\$)	Ağaç başına ortalama verim (kg)	Meyve veren yaşta ağaç sayısı (adet)	Meyve vermeyen yaşta ağaç sayısı (adet)	Toplam ağaç sayısı (adet)
Vişne	55	96	52.711	40	2.400	820	3.220
Armut	190	174	87.692	70	2.480	1.480	3.960
Kiraz	200	242	260.615	45	5.380	1.860	7.240
Nektarin	240	390	196.552	55	7.100	2.500	9.600
Erik	230	396	244.743	60	6.600	2.600	9.200
Şeftali	2.055	3.536	1.566.345	65	54.400	10.200	64.600
Kayısı	16.167	11.481	6.060.263	101	113.700	50.400	164.100
Elma	12.458	27.297	9.847.194	244	250.100	36.300	286.400
TOPLAM	31.595	43.612	18.316.115	85	442.160	106.160	548.320

Aralık İlçesindeki Meyve Ağacı Sayısı ve Meyve Üretim Miktarları

2017 yılı TÜİK verilerine göre Aralık ilçesindeki meyve ağacı sayısı ile meyve üretim miktarları Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelgeye

göre, Aralık ilçesinde 1.888 ton toplam meyve üretimi gerçekleşirken, 1.404 ton ile elma ilk sırada, 368 ton ile kayısı ikinci sırada yer almaktadır. Aralık ilçesinde üretilen meyvelerin toplam değeri 2017 yılında 770.577 \$'dır.

Çizelge 4. Aralık ilçesindeki meyve ağacı sayısı ve meyve üretim miktarları

Ürün Adı	Toplu meyveliklerin alanı (dekar)	Üretim (ton)	Üretim Değeri (\$)	Ağaç başına ortalama verim (kg)	Meyve veren yaşta ağaç sayısı (adet)	Meyve vermeyen yaşta ağaç sayısı (adet)	Toplam ağaç sayısı (adet)
Şeftali	80	20	8.859	51	390	3.715	4.105
Kiraz	50	22	23.692	59	370	1.371	1.741
Armut	120	74	37.294	80	930	1.120	2.050
Kayısı	1.774	368	194.249	78	4.740	9.680	14.420
Elma	1.559	1.404	506.483	94	14.755	19.500	34.255
TOPLAM	3.583	1.888	770.577	72	21.185	35.386	56.571

Karakoyunlu İlçesindeki Meyve Ağacı Sayısı ve Meyve Üretim Miktarları

2017 TÜİK verilerine göre Karakoyunlu ilçesindeki meyve ağacı sayısı ile meyve üretim miktarları Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelgeye göre, ilçede 12.474 tonluk toplam meyve üretimi

gerçekleşirken, 9.753 ton ile elma üretimi ilk sırada yer almakta 37 ton ile erik üretimi son sırada yer almaktadır. Ayrıca armut, kayısı, kiraz, şeftali, nektarin ve vişne gibi türlerde yetiştirilmektedir. Karakoyunlu ilçesi en fazla meyve türü yetiştirilen iki bölgeden biri olup burada 2017 yılında 5.106.132 \$ değerinde meyve üretilmiştir.

Çizelge 5. Karakoyunlu ilçesindeki meyve ağacı sayısı ve meyve üretim miktarları

Ürün Adı	Toplu meyveliklerin alanı (dekar)	Üretim (ton)	Üretim Değeri (\$)	Ağaç başına ortalama verim (kg)	Meyve veren yaşta ağaç sayısı (adet)	Meyve vermeyen yaşta ağaç sayısı (adet)	Toplam ağaç sayısı (adet)
Erik	25	37	22.867	50	740	250	990
Armut	22	77	38.806	89	865	215	1.080
Vişne	50	121	66.438	40	3.020	230	3.250
Nektarin	60	193	97.268	70	2.750	400	3.150
Şeftali	90	272	120.488	66	4.125	425	4.550
Kiraz	130	319	343.538	70	4.550	650	5.200
Kayısı	1.839	1.702	898.403	124	13.700	4.775	18.475
Elma	2.662	9.753	3.518.324	105	82040	10.740	92.780
TOPLAM	4.878	12.474	5.106.132	77	111.790	17.685	129.475

Tuzluca İlçesindeki Meyve Ağacı Sayısı ve Meyve Üretim Miktarları

2017 yılı TÜİK verilerine göre Tuzluca ilçesindeki meyve ağacı sayısı ile meyve üretim miktarları Çizelge 6'da verilmiştir. Buna göre, Tuzluca ilçesinde toplam 24.189 ton meyve üretimi

gerçekleşirken, 17.865 ton ile kayısı ilk sırada, 5.792 ton ile elma ikinci sırada ve 532 ton ile son sırada ceviz üretimi yer almaktadır. Tuzluca ilçesi en az meyve türü yetiştirilen yer olmasına karşın en fazla meyve üretiminin gerçekleştiği yerdir. Bu bölgede 2017 yılında toplam 13.771.668 \$ değerinde meyve üretimi yapılmıştır.

Çizelge 6. Tuzluca ilçesindeki meyve ağacı sayısı ve meyve üretim miktarları

Ürün Adı	Toplu meyveliklerin alanı (dekar)	Üretim (ton)	Üretim Değeri (\$)	Ağaç başına ortalama verim (kg)	Meyve veren yaşta ağaç sayısı (adet)	Meyve vermeyen yaşta ağaç sayısı (adet)	Toplam ağaç sayısı (adet)
Ceviz	1.054	532	2.252.180	62	8.600	1.400	10.000
Elma	4.473	5.792	2.089.422	141	42.000	2.300	44.300
Kayısı	12.520	17.865	9.430.066	155	115.000	12.000	127.000
TOPLAM	18.047	24.189	13.771.668	119	165.600	15.700	181.300

SONUÇ VE ÖNERİLER

— Ilıman iklim meyve türlerinin çoğunun yetiştirilmesine imkân tanyacak bir ekolojiye sahip olan İğdır'ın bu potansiyeli iyi değerlendirilmelidir. Bu noktada İğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi'nin deneme alanlarında bu tür veya çeşitlerle adaptasyon çalışmaları yapılması ve bölgeye en uygun tür ve çeşitlerin belirlenmesi ve üreticilere tavsiye edilerek yaygınlaştırılması büyük önem arz etmektedir.

— İğdır ilinde 2017 yılında 37.964.493 \$ değerinde meyve üretimi yapılmıştır. Bu üretimin artırılması bölge meyve üreticilerine ve il ekonomisine daha fazla katkı yapması bakımından önemlidir.

— İğdır'ın merkez ve ilçelerinde meyve fidanı üretimi geliştirilerek ismine uygun fidanlarla meyve bahçe tesisinin sağlanması durumunda, meyve veriminin artması sağlanacaktır. Böylece,

yöreye dışarıdan gelen kayıtdışı, kalitesiz ve sorunlu fidan satışının önüne geçilecektir.

— Iğdır ili meyve üretiminde en fazla paya sahip olan kayısı ve elma gibi stratejik ürünlere yönelmek ve bu ürünlerin üretim ve pazarlama ile ilgili sorunlarını çözmek suretiyle Iğdır'ın ilçelerinde mevcut olan meyvecilik potansiyeli değerlendirilerek kırsal kalkınmada ilerlemeler sağlanabilir.

— Diğer meyve türlerinin de Iğdır ve ilçelerinde yetiştiricilik potansiyellerinin artması için uygun tür ve çeşit seçimi yapılarak kapama bahçelerin ve modern tesislerin kurulması önem arz etmektedir.

— Modern meyveciliğin yaygınlaştırılması için sürekli biçimde çiftçi eğitim programlarının düzenlenmesi gerekmektedir.

— Modern yetiştiriciliğe yönelmek isteyen çiftçilere kamu ve özel sektör kuruluşlarının materyal temini, teknik bilgi ve saha uygulamalarındaki tüm konularda destek verilmesi sağlanmalıdır.

— Iğdır'da meyve üretimi yapan üreticilerin yetiştirme teknikleri, girdi temini, depolama ve pazarlama problemleri vb. sorunların çözümlenmesi ve böylece meyvecilik potansiyelinin geliştirilmesi durumunda ihracat ve depolama ile ürün fiyatlarının artması sağlanacak, meyve üreticilerinin ekonomik durumu olumlu yönde etkilenecek ve bölge halkı daha ucuza meyve satın alabilecek ve Iğdır'ın ekonomisine katkı sağlanacaktır. Bu bağlamda Iğdır'daki meyve üretim potansiyelin değerlendirilmesi ve yönlendirilmesi ile ileriye dönük üretim planlarının hazırlanması için gerekli veriler temin edilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2017a. Iğdır iklim ve toprak istekleri (İİTİ). <http://igdir.tarim.gov.tr/Menu/20/Ilimiz> (Erişim Tarihi: 01/06/2017).
- Anonim, 2017b. climate-data.org (CDO). <https://tr.climate-data.org/location/673271/> (Erişim tarihi: 01/06/2017).
- Anonim, 2017c. Iğdır'ın Coğrafi özellikleri Iğdır'ın iklimi ve bitki örtüsü nedir. <http://www.turksitesi.net/cografyasi-bitki-ortusu/igdirin-cografya-ozellikleri.html> (Erişim Tarihi: 01/06/2017).
- Bilginer Ç, Gerçekçioğlu R, Soylu A, 2009. Genel Meyvecilik (Meyve Yetiştiriciliğinin Esasları). Nobel Yayınları. Ankara.
- Dizdaroğlu T, 1985. İzmir İli Menemen İlçesinde Şeftali, Kayısı ve Erik Yetiştiriciliğinin Ekonomik Açısından Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 123.
- Ertürk YE, Karadaş K, Geçer MK, 2016a. Iğdır İlinde Elma Üretimi ve Pazarlaması. Meyve Bilimi Degisi, 1:38-43.
- Ertürk YE, Karadaş K, Geçer MK, 2016b. Iğdır İlinde Kayısı Üretimi ve Pazarlaması. Meyve Bilimi Degisi, 1:44-49.
- Gerçekçioğlu R, Bilginer Ş, Soylu A, 2014. Genel Meyvecilik (Meyve Yetiştiriciliğinin Esasları). NOBEL Akademik Yayıncılık, Geliştirilmiş 4. Basım, 498, İstanbul.
- Gülsoy E, Kaya T, Şimşek M, Pehlivan M, 2016. Iğdır Yöresi Cevizlerinin (*Juglans regia* L.) Seleksiyonu. Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der., 6(1): 25-30.
- Jetter KM, Chalfant JA, Summer DA, 2004. An Analysis of the Costs and Benefits to Consumers and Growers from the Consumption of Recommended Amounts and Types of Fruits and Vegetables for Cancer Prevention. California Department of Health Services, University of California, Agricultural Issues Center, USA.
- Krueger H, Koot J, Andres E, 2017. The economic benefits of fruit and vegetable consumption in Canada. Can J Public Health. 108(2):152-161.
- Özbek S, 1975. Genel Meyvecilik. Adana Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- Özbek S, 1987. Genel Meyvecilik. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders, No: 31, 453, Adana.
- Rickman JC, Barlett DM, Bruhn CM, 2007. Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1. Vitamins C and B and phenolic compounds. J Sci Food Agric 87: 930-944
- TÜİK, 2017a. T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (Erişim Tarihi: 13/03/2018).
- TÜİK, 2017b. T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1004 (Erişim Tarihi: 24/07/2017).
- Sweanson D, 2010. The Economic Impact of Fruit and Vegetable Production in Southwest Iowa Considering Local and Nearby Metropolitan Markets. Leopold Center for Sustainable Agriculture 209 Curtiss Hall, 513 Farm House Lane Iowa State University, USA.
- Şimşek M, Kara A, 2016. Diyarbakır Meyvecilik Potansiyeline Genel Bir Bakış. Uluslararası Diyarbakır Sempozyumu, (Basımda), Diyarbakır.
- Şimşek M, 2017. A General Overview of Pomegranate (*Punica Granatum* L.) Production Potential, Effects to Health, Problems And Solution Proposals of Turkey. Middle East J. of Science, 3(1):51-58.
- Usha K, Thakre M, Goswami AK, Deepak NG, 2015. Fundamental of Fuit Production. Division of Fruits and Horticultural Technology, Indian Agricultural Research Institute New Delhi- 110 012.

Çileklerde Bor Elementinin Önemi, Taşınma Mekanizması, ve Çilek Tarımında Bor Kullanımı

Mehmet Ali SARIDAŞ¹, Sevgi PAYDAŞ KARGI¹

ÖZET: Bu çalışma bitkilerde önemli fonksiyonlara sahip olan bor (B) elementinin topraktan veya yapraktan alınması, bitki içerisinde taşınması ve özellikle çilek tarımında kullanımı konularını içermektedir. Bu kapsamda yapılan literatür çalışmaları ile toprak, bitki ve B ilişkilerindeki mekanizma açıklanmaya çalışılmıştır. B alımının türlere göre değiştiği, ancak bu durumun dikkate alınmadan bazı bilimsel çalışmaların planlanarak birbiriyle çelişkili ve tam açıklanamayan sonuçlara ulaşıldığı dikkati çekmiştir. Yine pratikte de gözlemsel olarak B kullanımıyla ilgili bazı hataların yapıldığı tespit edilmiştir. Derlemede değişik meyve türlerinde, ağırlıklı olarak da çilekte bor uygulamalarıyla ilgili çalışmalara yer verilmiştir. Çilekte bor'un ksilemde taşınması nedeniyle toprak uygulamalarının yaprak uygulamalarına göre daha etkin olacağı vurgulanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmaların, günümüzün en önemli problemi olan farklı stres koşullarında B elementinin etkinliğini ortaya koyduğu da dikkati çekmiştir. Optimum B düzeyinin çok dar bir aralıkta yer almasından dolayı, eksik veya toksik doza ulaşılmaması için bundan sonra yapılacak olan doz çalışmalarında çok dikkatli davranılması önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fizyoloji, kalite, stres, verim, yöntem.



Prominent of Boron Element, Transportation Mechanism in Strawberry and Usage of Boron in Strawberry Cultivation

ABSTRACT: Review are including functions of the B element in plant; transportation from soil or leaves, transportation inside the plant and usage of boron especially in strawberry cultivation. The interaction of soil, plant and boron are tried to explaining with literature studies by doing in these content. The absorption of boron has been changed by species, because of disregarding of this situation, some scientific research are reached to contradictory and unexplainable results. Also, it is noticed some mistake about bor usage as empirical in practice. The review is comprised of especially strawberry and other fruit species. It is emphasized that more efficient results in soil applications than foliar applications due to transportation of boron by xylem in strawberry. Also, studies are noticed by showing the efficient of boron against different stress condition which being important problem in these days. Because of the very narrow range of optimum boron level, doses studies should be conducted carefully to avoid reaching toxic and deficient level.

Keywords: Physiology, quality, stress, yield, method.

¹ Mehmet Ali SARIDAŞ (0000-0002-5180-1874), Sevgi PAYDAŞ KARGI (0000-0001-5781-8581), Çukurova Üniversitesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Adana, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehmet Ali SARIDAŞ, masaridas@gmail.com

GİRİŞ

Çilek, son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda insan sağlığı açısından önemli bazı bileşikleri bünyesinde bulundurması nedeniyle tüketicilerin ilgisini çekmiştir. Bu durum ülkemizde çilek tarımına olan talebi arttırarak, 2016 yılında üretimimizin 415.150 tona ulaşmasını sağlamıştır. Araştırmacılar, çileğin insan sağlığı için çok önemli bir besin olduğunu; meyvelerin mineral madde, vitamin C, folik asit ve fenolik bileşiklerce zengin olması sonucunda yüksek düzeyde doğal antioksidan içerdiğini bildirmişlerdir (Giampieri et al., 2013).

Ülkemizde özellikle erkencilik ve buna bağlı olarak birim alandan elde edilen yüksek gelir nedeniyle toplam çilek üretimimizin % 52.3'ü Akdeniz bölgesinden karşılanmaktadır. Bu bölge içerisinde yer alan Mersin ilinde ise bölge üretiminin % 76'sı gerçekleştirilmektedir (TUİK, 2017). Bölgenin çilek tarımı için uygun iklim özelliklerine sahip olmasına karşın, küçük aile işletmelerinin yeteri kadar bilinçli olmadan yaptıkları kültürel uygulamalar sonucunda, birim alandan istenilen düzeyde verim alınmamaktadır. Oysa bahçe bitkileri yetiştiriciliğinde en önemli hedef, en yüksek ürün miktarını ve üründeki kalite değerlerini elde etmek olup, bu hedefe ulaşmada seçilecek yollardan birisi de uygun düzeylerde gübreleme yapmaktır. Bu hedefe ulaşmak sanıldığı kadar kolay olmayıp, en az 12 temel bitki besin elementinin optimize edilmesi ve birçok çevre faktörünün bu elementlerin alınımına ve kullanımına yapacağı etkilerin bilinmesi veya yaklaşık olarak tahmin edilmesi gerekmektedir.

Bitkilerin topraktan aldıkları besin elementi miktarlarını etkileyen faktörler genel olarak; toprak, çevre ve bitki olarak sınıflandırılabilir. Toprak pH'sı, kireç içeriği, organik madde miktarı, besin elementi içeriği gibi çeşitli toprak özellikleri yanında yağış, sıcaklık, kültürel uygulamalar gibi faktörler bitkilerin besin elementi alınımını etkilemektedirler. Bitki faktörleri, besin element alınımını etkileyen en temel faktörlerdir. Bitkilerin topraktan kaldırmış oldukları besin elementi miktarları üzerine; bitkinin yaşı, gelişme durumu, türü, çeşidi, kök sisteminin yapısı gibi faktörler farklı düzeylerde etki yapmaktadır (Gülsoy ve Yılmaz, 2004, Erdal et al., 2005; Şimşek, 2015).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda çilek tarımında verim ve kalitenin gübrelemede izlenecek

farklı stratejilerle geliştirilebileceği savunulmaktadır. Bu kapsamda özellikle çiçeklenme ve meyve tutumunda önemli rol oynayan bor (B) elementinin uygulanması ile ilgili literatürde ve pratikte önemli farklılıklar ve çelişkiler dikkati çekmiştir. Bu çelişkileri azaltmak için bu makalede bor elementinin taşınımı, etkinliği ve fizyolojik olaylardaki rolü hakkında bilgilerin özetlenmesi hedeflenmiştir. Özellikle Akdeniz sahil şeridi ve benzer ekolojilerde, uzun süre çiçeklenme ve meyve gelişimi devam eden bir tür olan çilek için bor gübrelemesine uygun doz, zaman ve uygulama şeklinin belirlenmesi çilek yetiştiriciliğinde meyve verim ve kalitesinin geliştirilmesine önemli katkılar sağlayacaktır.

Bor Elementinin Yapısı ve Bitkilerdeki Fonksiyonu

Bitki gelişmesi için mutlak gerekli bir mikro element olduğunun belirlendiği 1923 yılından günümüze değin bor'un bitkilerdeki fizyolojik ve biyokimyasal işlevleri üzerinde pek çok araştırma yapılmıştır (Çakmak and Römheld 1997). Bor; hücre duvarı üretimi, şeker taşınımı, hücre bölünmesi ve farklılaşması, membran fonksiyonları, kök uzaması, bitki hormonlarının düzenlenmesi ve generatif bitki gelişimi gibi çok önemli olaylarda rol oynayan bir mikro elementtir (Marschner, 1995). Çiçeklerdeki bor içeriği arttıkça meyve tutumunun arttığı, bu durumun bor'un polen çimlenmesi ve polen tüp gelişimini sağlamasıyla gerçekleştiği gösterilmiştir (Dickinson, 1978; Dell and Huang, 1997; Brown et al., 2002). Türlerin hücre duvarı pektin içeriği ile B gereksinimleri arasında yüksek bir ilişki ($r^2= 0.85$) olduğu belirlenmiştir (Hu et al., 1996). Bitki üretim organlarındaki yüksek pektin düzeyi, bu dokuların yüksek düzeyde bor'a ihtiyaç duyduklarını göstermektedir. Bilindiği gibi bor'un eksik olması durumunda, polen çimlenmesi ve polen tüpü gelişmesi azalması nedeniyle verim düşmekte ve meyve kalitesi azalmaktadır (Guttridge and Turnbull, 1975). Ayrıca bor eksikliğinde; ksilem bozulmakta, kökten su alımı olumsuz etkilenmekte ve sürgün gelişimi azalmaktadır. Ksilemde meydana gelen zararlanmalar, bitkinin üst kısımlarına suyun taşınımını sınırlandırmaktadır. Bu şekilde su eksikliğinde fotosentezde azalmalar görülmektedir. Floemde bor taşınımı düşük olan türlerde, tomurcuk gelişimi gibi bor'a talebin fazla olduğu dönemlerde zayıflayan ksilem kanallarıyla bitkinin üst kısımlarına yeterli düzeyde bor taşınmamaktadır. Taşıyıcı dokulardaki

bor eksikliği zararı, yaprak semptomlarından daha önce meydana gelmektedir (Wimmer and Eichert, 2013). Topraktaki borun eksilmesine tepki olarak bitki, büyümesini yavaşlatmakta ve durdurmaktadır. Bitkinin kök uçlarında ise hücre genişlemesi ve bölünmesi azalarak kök uzaması sınırlanmaktadır. Benzer şekilde bor eksikliğinde bitkinin yaprakları küçülerek dolaylı olarak fotosentez kapasitesi azalmaktadır. Arazi koşullarında generatif aksam vejetatif aksama kıyasla bor eksikliğine daha sert tepki göstermektedir. Bitkinin kökü düşük veya eksik bor düzeyine karşı yapraklardan 2-3 gün önce tepki vermektedir (Dell and Huang, 1997). Bor eksikliğinde membran fonksiyonlarının bozulmasıyla ilgili güçlü kanıtlar bulunmuştur (Loomis and Durst, 1992; Parr and Loughman, 1983). Yetiştirme ortamından bor'un çekilmesinden kısa bir süre sonra yapraklardan K^+ sızmasında artışlar kaydedilmiştir (Çakmak et al., 1995).

Borun eksikliği ile toksik seviyesi arasında dar bir bölge olması nedeniyle, bazı durumlarda topraktan uygulanan bor bitkilerde toksik etki yapmaktadır (Gupta, 1980). Bitkilerdeki farklı fonksiyonları açıklanan bu elementin optimum seviyesinin dar bir aralıkta olması da yapılacak uygulamaların kontrolünü sınırlandıran önemli bir faktördür.

Bor Elementinin Bitkilerde Taşınımı

Bitkiler tarafından bor'un temelde pasif absorpsiyon yoluyla ayrışmadan borik asit, $B(OH)_3$, şeklinde alındığına inanılmıştır. Ancak bor az da olsa aktif absorpsiyon yoluyla borat iyotları, $B(OH)_4^-$ şeklinde de alınır. Bor'un pasif ve aktif absorpsiyon yoluyla alınma durumları üzerindeki tartışmalar günümüzde de sürmektedir (Kacar ve Katkat, 2009).

Çileğin de içerisinde bulunduğu birçok üründe, kök bölgesinden besin elementi alınımı veya düşük seviyedeki besin elementine toleransı önemli düzeyde genetik farklılığa göre gerçekleşmektedir (John et al., 1976; Peterson et al., 1986; Renquist and Hughes, 1985). Genel olarak bor floemde hareketsiz veya yüksek yapılı bitkilerde sınırlı düzeyde hareketli olarak bilinmektedir. Kohl and Oertli (1961), bor elementinin terlemeye bağlı olarak hareket ettiğini, floemde hareketinin olmaması nedeniyle yapraktan bitkinin diğer kısımlarına taşınmayacağını bildirmişlerdir. Riggs et al., (1987), yapraklarda bor konsantrasyonunun diğer dokulardaki bor'dan bağımsız olduğunu ve bu farklılığın bitkinin yapraksız dokularındaki bor

dağılımı veya birikimindeki farklılığı yansıtmadığını bildirmişlerdir. Ayrıca toprağa uygulanan bor'un direk olarak yapraklara gittiği ve bitkinin diğer dokularını etkilemediği de vurgulanmıştır. Bu yüzden bitkinin üreme organlarındaki bor durumu yapraktan bor içeriğini yansıtmamaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda bor birikiminin gerçekleştiği temel organlar yapraklar olmaktadır. Riggs et al. (1987), topraktan yapılan bor uygulamasının üreme organlarındaki bor elementinin arttırılmasında etkin olmadığını ve yapraktan bor düzeyine bakılarak ürün için yapılacak tahminin yanıltıcı olabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Yapılan başka bir çalışmada ise floem içerisinde sorbitol olması halinde sorbitolle bor'un bir kompleks oluşturarak floemde hareket edebildiğini göstermiştir. Sorbitol içeren türlerde yaşlı yaprak ile genç yaprak arasında bor düzeyi bakımından önemli farklar olması yanında, meyvelerdeki bor içeriğinin yaprağa göre daha fazla olduğu bildirilmiştir. Bunun aksine, sorbitol bakımından fakir olan türlerde ise yaşlı yapraklardaki bor içeriğinin genç yapraklara göre daha yüksek ve en düşük bor düzeyinin ise meyvelerde olduğu tespit edilmiştir (Brown and Hu, 1996). Bu çalışmada birinci gün çok yüksek olan ^{10}B izotopunun hızlıca azaldığı ve 5. günün sonunda sadece % 50'sinin kaldığı, 14. gün sonunda ise kontrol grubundan az miktarda yüksek kaldığı görülmüştür. Çalışmada yaprakta doğal olarak oluşan bor'a göre ^{10}B izotopunun daha hızlı olduğu da saptanmıştır. Yine bu çalışmada türlere göre bor düzeylerinin farklı olduğu, meyve organlarında badem ve elmada, antepfıstığı ve cevizde göre % 150 ile % 5400 kat daha yüksek bulunduğu saptanmıştır. Oysa antepfıstığı ve cevizde yaprak bor içeriğinin meyvelere göre % 300 ile % 700 daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Çalışma sonucunda badem, elma ve nektarinlerde, hem Mayıs hem de Eylül aylarında yapraktan yapılan bor uygulamalarının 15 günde tamamen meyveye taşındığı gösterilmiştir.

Bor eksikliği, kök gelişimi ve dağılımını oksinle karşılıklı ilişkileri nedeniyle engellemektedir. Kökler, suyun ve bor gibi mineral elementlerin alımı ve taşınmasında, oksin gibi metabolitlerin üretiminde önemli olmaktadır. Li et al. (2016), yaptıkları çalışma sonucunda; bor'un eksik olduğu durumlarda, birincil ve ikincil kök uzunluğunda azalmalar olduğunu gözlemlemişlerdir. Genel olarak değerlendirildiğinde ise bor eksikliğinin sadece bitkilerde bor içeriğini değil aynı zamanda kök uçlarındaki IAA içeriğini de olumsuz etkiledikleri bildirilmiştir.

Toprağın yapısı da elementlerin alımında önemli faktörler arasındadır. Killi toprakların bor elementine reaksiyonunun kumlu topraklara kıyasla daha yüksek olduğu bilinmektedir. Bu toprakların bor 'ututma özelliği daha fazla olduğundan bu tip topraklarda daha fazla bor gübrelemesine ihtiyaç duyulmaktadır (Pinyerd et al., 1984). Topraktaki organik madde miktarı da toprağın bor'u absorpsiyon kapasitesini etkilemektedir (Yermiyahu et al., 1995). Ayrıca toprağın pH'sı da alımda etkili olup, artan pH ile toprağın bor'u absorpsiyon kapasitesi artacağından bitkinin aynı bor'u alabilmesi için toprakta daha fazla bor bulunması gerekmektedir. Toprakta pH düzeyi 5.5 seviyesinde olduğu zaman çilek bitkilerinde bor artışına karşı ürün miktarı doğrusal tepki gösterirken, fosfor gübrelemesine karşı kuadratik tepki göstermiştir. pH 6.5'da ise fosfor ile bor ve çinko arasında etkileşim olmuştur. Çilek salkımlarındaki meyve sayısı ile verim ve ortalama meyve ağırlığı arasında güçlü bir ilişki olduğu belirlenmiştir (May and Pritts, 1993). Bu çalışmada yapraktaki K, P, Ca, Mn, Cu ve Zn içerikleri ile meyvedeki düzeyler pozitif ilişkili iken; Mg, Fe ve B'da yaprak ve meyve arasında herhangi bir ilişki gözlemlenmemiştir. Toprakta uygulanan bor miktarıyla verim arasında önemli düzeyde bir ilişki belirlenirken, bu ilişkinin toprağın pH ve fosfor içeriğine bağlı olduğu da dikkati çekmiştir.

Blamey et al. (1987), çileklerde yapmış oldukları çalışmalarında, toprakta düşük bor düzeyinin düşük yağış koşullarıyla birleşmesi halinde, yapraklarda bor eksikliği belirtisi görülmesine karşın, yeterli düzeyde yağışın olduğu durumlarda aynı toprak koşullarında eksiklik semptomu gözlemlenmemiştir. Toprakta bor düzeyi aynı seviyede olmasına rağmen, bitkinin bor'u yağışlı dönemde yağışsız döneme göre yeterli düzeyde alabildiği saptanmıştır (Kluge, 1971; Noppakoonwong et al., 1997).

Çilek bitkilerinde bor elementinin temel olarak ksilemle taşındığı, bu nedenle toprak özellikleri ve terlemeye bağlı bir taşınım olduğu, topraktaki su içeriğinin de taşınımı önemli düzeyde etkilediği görülmüştür. Ayrıca bor'un farklı türlerde bazı taşıyıcılar (Sorbitol vb.) yardımıyla floemde de taşındığı belirlenmiştir.

Bor Elementinin Bitkide Fizyolojik Rolü

Bitkilerdeki metabolit ve fizyolojik işlevlerine ilişkin bilgiler; bor noksanlığında ve bu noksanlığın giderilmesi için yapılan uygulama sonucundaki

bitkilerde meydana gelen değişikliklere bakılarak karar verilmektedir. Warrington (1933), bor eksikliğinin ışık yoğunluğu ve fotoperiyodun yüksek olduğu yaz döneminde daha fazla kendini gösterdiğini bildirmiştir. Benzer şekilde Noppakoonwong et al. (1993), ışık yoğunluğunun % 70'den % 35'e düşmesi halinde normal yaprak uzaması için bor gereksiniminin azaldığını (15'den 10'a kg⁻¹ kuru ağırlık) belirlemiştir. Bor'un eksik olduğu ağaçlarda, klorofil içeriği, CO₂ asimilasyonu ve stoma iletkenliği yanında foto sentetik enzim aktivitesi ve katalaz azalmaktadır. Fakat, reaktif oksijen (ROS) türleri ve hücre içi CO₂ düzeyi artması sonucunda fotosentez kapasitesi azalmaktadır (Han et al., 2008; Wójcik et al., 2008; Tewari et al., 2010).

Bitkiler kuraklığa maruz kaldığında, topraktan su alımı yavaşça kesilmekte, borca eksik topraklarda yetişen bitkilerin yeterli bor düzeyine sahip yerlerde yetişenlere göre daha erken soldukları görülmüştür. Bu da bor bakımından eksik bitkilerin kuraklığa karşı daha hassas olduklarını göstermektedir (Dorfmueller, 1941).

İlkbaharda sıcaklık değişimlerinin çok fazla olması nedeniyle, çiçek tomurcukları ve açan çiçeklerin soğuktan zarar görme düzeyleri artmaktadır (Salas et al., 2014). Gece sıcaklığının 12 °C olduğu durumlarda çilek bitkilerinde en iyi kök gelişimi gözlenmektedir (Wang and Camp, 2000). Çilek yapraklarında -3 °C'ye kadar önemli bir zarar olmazken, sıcaklık değerleri -5 °C'ye düştüğünde önemli zararlanmalar meydana gelmektedir (Maughan, 2013; Maughan et al., 2015). Farklı yöntemlerle Bio-Bor uygulamasının verim, antioksidan enzim aktivitesi ve çileklerin soğuk zararı üzerine olan etkilerinin incelendiği bir çalışmada; uygulamaların verimi ve antioksidan enzim aktivitesini önemli düzeyde arttırması yanında, çilek yapraklarının soğuktan zararlanmasını azalttığı bulunmuştur (Güneş et al., 2016).

Çileklerde gece-gündüz sıcaklığı; verimi, besin kompozisyonunu ve diğer fizyolojik parametreleri etkilemektedir (Sønsteby and Heide, 2008). Özellikle düşük sıcaklıklar, bor'un eksik olduğu tomurcularda, don zararına neden olmaktadır (Pietiläinen 1984; Raisanen et al., 2009). Eğer tomurcuk bor'un eksik olduğu koşullarda oluşuyorsa, soğuğa karşı yeterli kadar dayanıklı olamamaktadır (Raisanen et al., 2009). Bor gübrelemesiyle bitkinin organlarında soğuğa karşı toleransın arttığı bildirilmiştir (Bassil et al., 2004). Çünkü, bor direk veya dolaylı olarak hücre duvarını

etkilemekte, bor'un eksik olması durumunda diğer organların soğuğa karşı hassasiyetleri artmaktadır (Huang et al., 2005).

Çalışma sonuçlarında da bildirildiği gibi, bor sadece çiçek ve meyve kalitesini olumlu yönde etkilemeyip, aynı zamanda bitkilerin kuraklık ve düşük sıcaklık gibi stres koşullarına karşı direncini de artırmaktadır.

Çilek Bitkisinde Yapılan Bor Çalışmaları

Ürünlerin bor'a olan talebi verimle ilişkili olup, yüksek düzeyde verimin olması durumunda bitkinin bor'a olan ihtiyacı artmaktadır. Toprakta bor'un bitki tarafından alımı, toprağın zamana bağlı olarak bor sızıntısı, mineralizasyonu ve emilmeyle ilgilidir (Bell, 1997). Çilek aşırı bor'a karşı çok hassas bitkiler sınıfında yer almaktadır. Bor uygulamasının daha önce de bahsedildiği gibi optimum seviyesinin dar bir aralıkta olması ve uygulama miktarının toprak tipine göre değişmesi nedeniyle önemli zorlukları vardır. Araştırmacılar bor'un eksik olduğu topraklarda, çilek yetiştirilmesi halinde 5.5 kg ha⁻¹ bor uygulamasının toprak bor seviyesini yeterli düzeye ulaştırabildiğini bildirmişlerdir. Aynı çalışmada açıkta ve örtü altı koşullarda, bor uygulaması ile yaprak N ve Ca içeriği azalırken P, K, Zn, Mn ve Cu içeriğinin arttığı gösterilmiştir. Meyvede ise sadece P ve K içeriği artmıştır (Esringü et al., 2011). Başka bir çalışma sonucunda da benzer şekilde bor'un eksik olduğu durumlarda, 5.68 kg ha⁻¹ borax (0.64 kg B/ha) uygulamasının çilek yetiştiriciliği için önerilebileceği bildirilmiştir (Purvis and Hanna, 1940).

Çileklerde bor toksisitesinin incelendiği bir çalışmada; yapraklarda 0.32 kg ha⁻¹ ve toprakta sıcak su ekstrakt yöntemine göre 1.6 µg B g⁻¹ bulunması durumunda toksisite belirtilerinin görülmeye başlandığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde yaşlı yapraklarda 123 µg g⁻¹ bor bulunması durumunda toksisite gözlenmektedir (Haydon, 1981). Aynı çalışmada, 0.32 kg ha⁻¹ bor dozunun yaprak kenarlarında düşük düzeyde kıvrılma ve iç damarlarda bronzlaşma meydana getirdiği; 0.64 kg ha⁻¹ bor dozunun ise bu etkileri şiddetlendirerek nekrotik bölgeler oluşturduğu görülmüştür. En yüksek dozlar olan 1.28 kg ha⁻¹ ve 2.56 kg ha⁻¹ bor uygulamalarında ise bitkideki yaprakların % 50'sinin etkilendiği ve iç damarlardaki nekrotik kısımların şiddetinin arttığı, yaprak kıvrılmalarının arttığı ve kıvrılmaların gözlemlendiği, bitkinin tamamında gelişmede bir azalma olduğu bildirilmiştir. Yapılan çalışmalar

sonucunda bor miktarını belirlemek için alınacak yaprak örneğinin 20 günlük yaprak olması gerektiği savunulmuştur.

Çilekte yapraktan yapılan bor ve kalsiyum uygulamalarının meyve verim ve kalitesine etkilerinin incelendiği bir çalışmada; kalsiyum uygulanmış bitkilerin meyve ve yapraklarındaki kalsiyum içeriğinin, bor uygulanmış bitkilerin yaprak ve meyvelerindeki mikro besin element içeriklerinin önemli ölçüde arttığı saptanmıştır. Bitkilerde yapılan bu uygulamalar sonucu söz konusu besin element içerikleri artarken, toplam, pazarlanabilir verim, ortalama meyve ağırlığı, bozuk şekilli meyve sayısı, suda çözünebilir kuru madde içeriği ve titre edilebilir asit düzeyi etkilenmemiştir (Wójcik and Lewandowski, 2003). Bir diğer çalışmada ise, çileklere yapraktan B ve Ca ile bunların birlikte yapıldığı uygulamaların meyvelerde bazı kalite parametreleri ve gri küf oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Ca ve Ca+B uygulanan bitkilerde albino meyve miktarı (% 6.7 ve % 6.5) ile gri küf düzeyinin (% 1.3 ve % 1.2) önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Sadece bor uygulamasının gri küf ve albino meyve oluşumuna herhangi bir etki yapmazken, bozuk şekilli meyve oluşumunu (% 3.4 ve % 3.1) önemli ölçüde azaltmıştır. Bu çalışmada genel olarak; Ca+B uygulamalarının 'Chandler' çilek çeşidi için bazı bozuklukların giderilmesi ve daha fazla pazarlanabilir ürün elde edilmesi için faydalı olabileceği sonucuna varılmıştır (Singh et al., 2007).

Aşırı vegetatif gelişme sonucunda tozlanmada uygun olmayan sonuçlar nedeniyle meyve tutumunda azalma ve bozuk şekilli meyve oluşumu gözlemlenmektedir. Bu kapsamda Puclobutrazol (PP333) uygulaması ve bor'un etkisi 'Selva' çilek çeşidinde incelenmiştir. PP333 uygulaması sonucu bitkinin vegetatif aksamıyla ilgili kuru ve yaş ağırlık miktarları azalmıştır. Bu azalmanın yanında çiçek salkımı ve meyve sayısı artmıştır. Boron (H₂CO₃) tek başına generatif gelişimi etkilemezken, kombine yapılan uygulama sonucunda en etkin sonuç alınarak meyve ağırlığı yanında meyve sayısı da artmıştır (Abdollahi et al., 2012).

Çalışmalardan da anlaşılacağı gibi bitkilerin yetiştirildiği bölgeler ile uygulama şekillerindeki farklılıklar nedeniyle çileğin bor uygulamalarına karşı göstermiş olduğu tepkiler istikrarlı olamamıştır. Özellikle daha önce de değinildiği gibi bor'un bitki

içerisindeki taşınımının ksilem vasıtasıyla olması nedeniyle, yaprak uygulamalarının etkileri çalışmalara bağlı olarak farklılık göstermiştir. Bir de bu elementin terleme sonucu yapraklarda birikmesi ve bitkinin generatif organlarına taşınımının sınırlı olması nedeniyle kritik dönemlerde yaprak örnekleriyle birlikte tomurcuklarda bitki besin element analizleri yapılarak daha aydınlatıcı sonuçlara ulaşmak mümkün gözükmemektedir.

Çilek Yetiştiriciliğinde Bor'un Kullanımı için Öneriler

Bitkilerden yüksek verim ve kaliteli ürün alabilmek için iyi bir gübreleme programı oluşturulmalıdır. Bu kapsamda bitkinin bulunduğu doğal çevredeki iklim ve toprak faktörleri, genotipin bu faktörlere verdiği tepki, genotipin gelişme durumu ve besin elementlerine karşı gösterdiği tepki yanında, besin elementlerinin karşılıklı etkileşim durumları da iyi bilinmelidir. Yapılan çalışmalar çilekte bor elementinin ksilem yardımıyla

taşındığını göstermiştir. Bu durumda bitkinin gelişim dönemine bağlı olarak topraktaki bor seviyesi ve bu elementin bitkinin üst kısımlara taşınmasını sağlayacak olan terleme aktivitesinin en etkin şekilde sağlanması gerekmektedir. Terleme sonucu çilek türünde bor'un yapraklarda biriktiği ve bu elementin floem yardımıyla bitkinin generatif organlarına taşınımında sorunlar olduğu görülmüştür. Bu bilgiler ışığında; verimli ve kaliteli bir üretim için çilekte yaprak analizlerinin yanında yoğun çiçeklenme dönemlerinin hemen öncesinde çiçek tomurcuklarında da besin element analizlerinin yapılması yararlı olacaktır. Ayrıca yayla bölgelerde yapılacak yetiştiricilikte, bitkide bor durumuna bakılarak, kışın düşük sıcaklık zararından korunmak için sonbahara giriş döneminde topraktan bitkilere bor takviyesi yapılması önerilmektedir. Son olarak, tüketicilerin sıkça eleştirdikleri çilek tadını oluşturan ikincil bileşiklerin ve aromanın bor uygulamalarından nasıl etkilendiği konularında detaylı çalışmaların yapılmasında yarar vardır.

KAYNAKLAR

- Abdollahi M, Eshghi S, Tafazzoli E, Moosavi N, 2012. Effects of Paclobutrazol, Boric Acid and Zinc Sulfate on Vegetative and Reproductive Growth of Strawberry cv. Selva. *Journal of Agricultural Science and Technology*. 14: 357-363.
- Bassil E, Hu H, Brown PH, 2004. Use of phenylboronic acids to investigate boron function in plants. Possible role of boron in transvacuolar cytoplasmic strands and cell-to-wall adhesion. *Plant Physiology*. 136:3383-3395.
- Bell RW, 1997. Diagnosis and prediction of boron deficiency for plant production. *Plant and Soil*. 193: 149-168.
- Blamey FPC, Edwards DG, Asher CJ, 1987. Nutritional Disorders of Sunflower. Department of Agriculture, University of Queensland, St Lucia, Queensland. 72 p.
- Brown PH, Bellaloui N, Wimmer MA, Bassil ES, Ruiz J, Hu H, Pfeffer H, Dannel F, Römheld V, 2002. Boron in plant biology. *Plant Biology*. 4: 205-223.
- Brown PH, Hu H, 1996. Phloem Mobility of Boron is Species Dependent: Evidence for Phloem Mobility in Sorbitol-rich Species. *Annals of Botany*. 77: 497-505.
- Cakmak I, Kurz H, Marschner H, 1995. Short-term effects of boron, germanium and high light intensity on membrane permeability in boron deficient leaves of sunflower. *Physiologia Plantarum*. 95: 11-18.
- Çakmak İ, Römheld V, 1997. Boron deficiency-induced impairments of cellular functions in plants. *Plant and Soil*. 193:71-83.
- Dell B, Huang L, 1997. Physiological response of plants to low boron. *Plant and Soil*. 193: 103-120.
- Dickinson DB, 1978. Influence of borate and pentaerythritol concentrations on germination and tube growth of *Lilium longiflorum* pollen. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. 103: 413-416.
- Dorfmueller W, 1941. Über den Einfluss des Bors auf den Wasserhaushalt der Leguminosen, *Planta* 32: 51-65.
- Erdal I, Kepenek K, Kızılgöz I, 2005. Effect of Elemental Sulphur and Sulphur Containing Waste on The Iron Nutrition of strawberry Plants Grown in a Calcareous Soil. *Biological Agriculture and Horticulture*. 23 (3): 263-272
- Esringü A, Turan M, Günes A, Eşitken A, Sambo P, 2011. Boron application improves on yield and chemical composition of strawberry. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science*. 61: 245-252.
- Giampieri F, Alvarez-Suarez M, Mazzoni L, Romandini S, Bompadre S, Diamanti J, Capocasa F, Mezzetti B, Quiles JL, Ferreira MS, Tulipani S, Battino M, 2013. 'The potential impact of strawberry on human health'. *Natural Product Research*. 27: 448-455.
- Gupta UC, 1980. Boron nutrition of crops. *Advances in Agronomy*. 31: 273-307.
- Guttridge CG, Turnbull JM, 1975. Improving anther dehiscence and pollen germination in strawberry with boric acid and salts of divalent cations. *Horticulture Research*. 14: 73-79.
- Gülsoy E., Yılmaz H, 2004. Van Ekolojik Koşullarında Farklı Örtü Tiplerinin Bazı Çilek Çeşitlerinin Adaptasyonu Üzerine Etkileri. *Y. Y. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (1): 50-57.

- Güneş A, Turan M, Kıtır N, Tüfenkçi MS, Cimrin KM, Yıldırım E, Erçişli S, 2016. Effects of Bio-Bor Fertilizer Applications on Fruit Yield, Antioxidant Enzyme Activity and Freeze Injury of Strawberry. *Erwerbs-Obstbau*. 3: 177-184.
- Han S, Chen LS, Jiang HX, Smith BR, Yang LT, Xie CY, 2008. Boron deficiency decreases growth and photosynthesis, and increases starch and hexoses in leaves of citrus seedlings. *Journal of Plant Physiology*. 165: 1331-1341.
- Haydon GF, 1981. Boron Toxicity of Strawberry. *Commun. Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 12(11): 1085-1091.
- Hu H, Brown PH, Labavitch JM, 1996. Species variability in boron requirement is correlated with cell wall pectin. *Journal of Experimental Botany*. 47: 227-232.
- Huang L, Ye Z, Bell RW, Dell B, 2005. Boron nutrition and chilling tolerance of warm climate crop species. *Annals of Botany*. 96:755-767.
- John MK, Daubeny HA, McElroy FD, Garland M, 1976. Genotype influence on elemental composition of strawberry tissues. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. 101: 438-441.
- Kacar B, Katkat AV, 2009. Bor. *Bitki Besleme*, s. 536-560.
- Kluge R, 1971. Contribution to the problem of drought-induced boron deficiency of agricultural crops. *Arch. Acker. Pflanzenbau Bodenkd*. 15: 749-754.
- Kohl HC, Oertli JJ, 1961. Distribution of boron in leaves. *Plant Physiol*. 36: 420-424.
- Li Q, Liu Y, Pan Z, Xie S, Peng S, 2016. Boron deficiency alters root growth and development and interacts with auxin metabolism by influencing the expression of auxin synthesis and transport genes. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*. 40(4): 661-668.
- Loomis WD, Durst RW, 1992. Chemistry and biology of boron. *Biofactors* 3: 229-239.
- Marschner H, 1995. Mineral nutrition of higher plants. San Diego: Academic Press.
- Maughan TL, 2013. Optimizing systems for cold-climate strawberry production. Utah State University, Utah, p 137 (All Graduate Theses and Dissertations. Paper 2034).
- Maughan TL, Black B, Drost D, 2015. Critical temperature for sublethal cold injury of strawberry leaves. *Plants, Soils and Climate Student Research*, vol. 1.
- May GM, Pritts MP, 1993. Phosphorus, Zinc, and Boron Influence Yield Components in 'Earliglow' Strawberry. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. 118(1): 43-49.
- Noppakoonwong R, Bell RW, Dell B, Loneragan JF, 1993. An effect of light on the B requirement for leaf blade elongation in black gram (*Vigna mungo*). *Plant and Soil* 155/156, 413-416.
- Noppakoonwong RN, Rerkasem B, Bell RW, Dell B, Loneragan JF, 1997. Prognosis and diagnosis of boron deficiency in black gram (*Vigna mungo* L. Hepper) in the field by using plant analysis. In *Boron in Soils and Plants*. Proceedings. Eds R.W. Bell and B. Rerkasem. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Parr AJ, Loughman BC, 1983. Boron and membrane function in plants. In *Metals and Micronutrients Uptake and Utilisation by Plants*. Eds. D A Robb and WS Pierpoint. Academic Press New York .pp 87-107.
- Peterson LA, Stang EJ, Krueger A, 1986. Growth and nutrient uptake of strawberry during first-year development in a matted-row cultural system. *Adv. Strawberry Prod*. 5: 11-17.
- Pietiläinen P, 1984. Foliar nutrient content and 6-phosphogluconate dehydrogenase activity in vegetative buds of Scots pine on a growth disturbance area. *Commun. Instituti For Fenniae* 123:1-18
- Pinyerd CA, Odum JW, Long FL, Dane JH, 1984. Boron movement in a Norfolk loamy sand. *Soil Science*. 137, 428-433.
- Purvis ER, Hanna WJ, 1940. Vegetable crops affected by boron deficiency in eastern Virginia. *Va. Agric. Exp. Sta. Bull*. 105.
- Raisanen M, Repo T, Lehto T, 2009. Cold acclimation of Norway spruce roots and shoots after boron fertilization. *Silva Fennica* 43(2):223-233.
- Renquist AR, Hughes, HG, 1985. Strawberry cultivar evaluation in Colorado: 1982-1984. *Adv. Strawberry Prod*. 4:53-55.
- Riggs DJM, Righetti TL, Martin LW, 1987. The effect of boron application on boron partitioning in Tristar and Benton strawberries. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 18:1453-1467.
- Salas P, Litschmann T, Saskova H, 2014. Minimum temperatures above different surfaces. In: Ročnovský J, Litschmann T (eds) *Strawberry cultivation*. Mendel a bioklimatologie, Brno, p 9.
- Singh R, Sharma RR, Tyagi SK, 2007. Pre-harvest foliar application of calcium and boron influences physiological disorders, fruit yield and quality of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.). *Scientia Horticulturae*. 112: 215-220.
- Sønsteby A, Heide OM, 2008. Temperature responses, flowering and fruit yield of the June-bearing strawberry cultivars Florence, Frida and Korona. *Scientia Horticulturae*. 119:49-54.
- Şimşek, M, 2015. Organik ve Geleneksel Çilek Yetiştiriciliğinin Çevreye Etkilerinin Karşılaştırılması. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Çevre Sorunları Sempozyumu ve Çalıştayı, 24-25 Mart 2015, Diyarbakır, 243-248.
- Tewari RK, Kumar P, Sharma PN, 2010. Morphology and oxidative physiology of boron-deficient mulberry plants. *Tree Physiology*. 30: 68-77.
- TÜİK, 2017. Türkiye istatistik kurumu (TÜİK). <http://www.tuik.gov.tr>, Erişim Tarihi: 14 Kasım 2017.
- Wang SY, Camp MJ, 2000. Temperatures after bloom affect plant growth and fruit quality of strawberry. *Scientia Horticulturae*. 85:183-199.
- Warrington K, 1933. The influence of length of day on the response of plants to boron. *Annals of Botany*. 47: 429-457.
- Wimmer MA, Eichert T, 2013. Review: Mechanisms for boron deficiency-mediated changes in plant water relations. *Plant Science*. 203-204: 25-32.
- Wójcik P, Lewandowski M, 2003. Effect of Calcium and Boron Sprays on Yield and Quality of 'Elsanta' Strawberry. *Journal of Plant Nutrition*. 26(3): 671-682.
- Wojcik P, Wojcik M, Klamkowski K, 2008. Response of apple trees to boron fertilization under conditions of low soil boron availability. *Scientia Horticulturae*. 116: 58-64.
- Yermiyahu U, Keren R, Chen Y, 1995. Boron sorption by soil in the presence of composted organic matter. *Soil Science Society of America Journal*. 59: 405-409.

Doğu Anadolu'nun Güneyinden Toplanan Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Gen Kaynaklarının Çiçek ve Tohum Özelliklerinin Belirlenmesi

Mustafa ÇİRKA¹, Vahdettin ÇİFTÇİ²

ÖZET: Doğu Anadolu Bölgesi'nin güneyinde (Malatya, Muş, Tunceli, Van, Elâzığ, Hakkâri, Bitlis ve Bingöl) taze tüketime uygun fasulye gen kaynaklarının toplanması, çiçek ve tohum özelliklerinin belirlenmesi ve ümitvar hatların seçilmesi amacıyla çalışma, 2009 ile 2011 yılları arasında yürütülmüştür. Çalışmada standart çeşitlerden Helinda Gold ve 4F-89 (sırk taze çeşit), Yalova-5 ve Yalova-17 (bodur taze çeşit) kontrol çeşitler olarak kullanılmıştır.

2009 yılında toplanan 414 fasulye genotipinden 2010 yılında 378 genotip çimlendirilmiş, tartılı derecelendirme sonucu 420 ve üzeri puan alan 25 fasulye genotipi ümitvar olarak belirlenmiştir. Denemenin 25 genotip üzerinde yürütülen ikinci yılında (2011), 420 ve üzeri puan alan 13 ümitvar hat (11 sırk ve 2 bodur) çalışmada tespit edilmiştir. Bu çalışmayla standart çeşitler ile ümitvar hatlar arasında farklılıkların olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bodur taze fasulye, seleksiyon, sırk taze fasulye.

Determination of Flower and Seed Characteristics of Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Gene Resources Collected from the South of Eastern Anatolia

ABSTRACT: The study was carried out in 2009 - 2011 in order to collect fresh bean genetic resources in the south of the Eastern Anatolia Region (Malatya, Muş, Tunceli, Van, Elazığ, Hakkari, Bitlis, Bingöl), to determine the characteristics of flowers and seeds, and select promising lines. In the study, standard varieties of Helinda Gold and 4F-89 (fresh poles varieties) and Yalova-5 and Yalova-17 (fresh dwarf varieties) were used as control varieties.

The 378 of 414 genotypes were germinated in 2010 which were collected in 2009 and, after 420 weighed out results and scored above, 25 bean genotypes were determined as promising lines. In the second year (2011) of the experiment conducted on 25 genotypes, 13 promising lines (11 poles and 2 dwarf) with scores of 420 and over were determined in the study. It was determined that there were differences between the standard varieties and the promising lines.

Keywords: Dwarf fresh bean, pole fresh bean, selection.

¹ Mustafa ÇİRKA (0000-0001-6506-7407), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Iğdır, Türkiye

² Vahdettin ÇİFTÇİ (0000-0002-0440-5959), Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarla Bitkileri, Bolu, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mustafa ÇİRKA, m_cirka@hotmail.com

GİRİŞ

Güney ve Doğu Afrika, Güney Doğu ve Batı Avrupa, Kuzey, Orta ve Güney Amerika ile Doğu Asya olmak beş bölgede fasulye üretimi yapılmaktadır (Adams et al., 1985). Orta Amerika ile Güney Amerika fasulyenin gen merkezidir (Kwak and Gepts, 2009).

Fasulyede kırmızı, sarı, leylak, beyaz veya mor renkte olan bayrak ve kanatçık rengi, bazı çeşitlerde benzer iken bazılarında ise farklı renklere sahip olabilirler (Ekinci, 1939). Çiçek rengi ile tohum rengi arasında benzerliklerin olduğu ve beyaz çiçeklere sahip bitkilerin tohumları beyaz, koyu renkli çiçeklerde ise tohum renginin koyu olduğu belirlenmiştir (Gülümser ve ark., 1998).

Erkek ve dişi organların aynı çiçek üzerinde bulunduran fasulye çiçekleri hermafrodit (erselik) yapıya sahip olup (McCormack, 2004), yabancı dölllenme oranı %1'den daha düşüktür (Ferreiral et al., 2000). Çiçek renginin koyu olduğu bitkilerde tohumun koyu, beyaz renkli çiçeklerde ise tohumun beyaz olduğu belirlenmiş ve bu durumun çiçek rengi ile tohum kabuğu arasında doğru orantılı olduğu rapor edilmiştir (Gülümser ve ark., 1998).

Küba'da 6 yıl boyunca yürütülen bir çalışmada, 328 yerel fasulye genotipinde tohumların %53'nün siyah, %25'nin kırmızı ve %0.3'nün de beyaz renkten oluştuğunu ifade edilmiştir (Castineiras et al., 1991).

Güney Amerika fasulye genotiplerinde, yüz dane ağırlığı 40 gramın üzerinde olanlar iri olarak değerlendirilirken, Orta Amerika tiplerinde ise tohumları 25 gramın altındaki küçük ve 25-40 gram arasında olanlarda orta büyüklükte tohumlar olarak kayıt altına alınmıştır (Singh, 2001).

Fasulye çiçekleri, erkek ve dişi organların aynı çiçek üzerinde bulunduğu hermafrodit (erselik) yapıya sahip olan (McCormack, 2004) ve %1'den daha düşük oranda yabancı döllenmiş çiçeklerdir (Ferreiral ve ark., 2000). Fasulyenin bu özelliğinden dolayı ülkemizin birçok bölgesinde üreticiler kendi tohumluklarını kendileri üretmişlerdir. Bu anlamda bölgelerin ekolojik özellikleri ve tüketim alışkanlıkları yörelere özgün yerel fasulye popülasyonlarının ortaya çıkmasına yardımcı olmuştur. Muş, Elâzığ, Van, Bitlis, Hakkâri, Tunceli, Bingöl ve Malatya illerinden çiçek ve tohum bakımından nitelikli hatların belirlenmesi amacıyla yürütülen bu çalışma ile birlikte elde edilen ümitvar hatların

yeni çeşitlerin elde edilmesine de olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Yürütülen çalışma ile birlikte, Doğu Anadolu Bölgesi'nin güneyinde yetiştiriciliği yapılan yerel taze fasulye popülasyonlarının çiçek ve tohum özellikleri kayıt altına alınmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Sekiz ilden 2009 yılında toplanan genotipler, Van'ın Gevaş ilçesinde arazi koşullarında 2010 ve 2011 yılları arasında yürütülmüştür.

Materyalin toplanması ve isimlendirme çalışmaları: Yürütülen çalışmalar sonucunda 414 adet fasulye genotipi toplanmış ve bu genotiplerin toplandığı köy, alındığı rakım, yetiştiricinin kimlik bilgileri, çeşidin yerel ismi ve çeşidin yetiştiriliş amacı gibi bilgiler kayıt altına alınmıştır. 8 ilden toplanan genotipler; Bingöl (BN), Bitlis (BT), Malatya (ML), Tunceli (TN), Elâzığ (EL), Muş (MŞ), Hakkâri (HK) ve Van (VN) olacak şekilde isimlendirilmiştir.

Deneme alanının toprak yapısı: Denemenin kurulduğu alana ait toprak örneği Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü'nde analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda denemeye ait toprağın %26'sının kum, %64'ünün silt, %10'unun kil olduğu tespit edilirken, %0.25 azot, 4.55 ppm fosfor, %0.802 organik madde, 8.4 pH, 269 µS/cm tuz ve %10.5 kireç içerdiği belirlenmiştir.

Denemenin yürütülmesi ve bitkilerin yetiştirilmesi: Tohumlar, tohum şekli, rengi ve üreticiden alınan bilgilere göre ayrı ayrı sınıflandırılarak farklı sıralara ekilmiştir. 2010 yılında denemeye 23 ile 24 Mayıs tarihleri arasında, ikinci yıl ise hava şartlarından dolayı 02 ile 03 Haziran tarihleri arasında başlanmıştır. Deneme alanına her iki yıl ekimden önce 15 kg/da DAP gübresi uygulanmıştır. Çapalama işlemi, fide dönemi ile çiçeklenme dönemi arasında 3 kez yapılırken, sulama sıklığı; hava sıcaklığı ve toprağın nem durumuna bağlı olarak yıl içerisinde 7-9 defa yapılmıştır (Çirka, 2012).

Makalede incelenen bitkisel özelliklerin belirlenmesinde, EU CPVO (Avrupa Bitki Çeşit Ofisi) verileri (Anonim 2009), IBPGR (Uluslararası Bitki Gen Kaynakları Araştırma Enstitüsü) ve Tarım Bakanlığının tarımsal değerleri ölçme denemelerinden yararlanılarak belirlenen görsel ölçütler aşağıdaki listede verilmiştir:

Çiçek özellikleri

Bayrak ve kanatçık rengi: Beyaz (1), Pembe (2), Menekşe (3), Lila (4).

Kanatçıkların açılma durumu: Birbirine paralel (3), Birbirinden ayrılmış (5), Birbirinden iyice ayrılmış (7).

Stil çıkıntısı: Var (1), Yok (2).

Brakte yaprağının rengi; Yeşil (1), Açık viole (2), Koyu mor (3).

Brakte yaprağı şekli; Mızrak (1), Orta (3), Oval (5).

Çiçek tomurcuğu uzunluğu, **genişliği ve çiçek sapı uzunluğu:** Her çeşitten alınan 6 çiçek tomurcuğunun uzunluğu ve genişliği kumpas ile ölçülerek belirlenmiştir.

Salkımda çiçek tomurcuğu sayısı: Parsellerden tesadüfi olarak seçilen 6 bitki üzerindeki ölçüm yapılmıştır.

İlk çiçeğin bulunduğu boğum sayısı: Her parselden tesadüfi olarak seçilen 6 bitki üzerindeki boğumlar, toprak yüzeyinden itibaren sayılmış ve ilk çiçeklenmenin olduğu boğuma kadar ki sayı miktarı olarak belirlenmiştir.

Tohum özellikleri: Çalışmada tohum iriliğini belirlemek amacıyla tartım yapılan tohumlarda, 465 gr'dan az olanlar küçük, 466-611 gr aralığında olanlar orta irilikte ve 611 gr'dan fazla olanlar iri tohum olarak belirlenmiştir.

Tohumun boyu, eni ve yüksekliği: Hatlara ait tohumların boyu ve eni kumpas ile ölçülmüştür. Kalınlığı ise göbek bağı (hilum) kısmından kumpas aracılığıyla yapılmıştır. **Tohumun şekli:** Dairesel (1), Dairesel eliptik (2), Eliptik (3) ve Böbrek (4).

Böbrek tiplerinde ise kavis derecesi: Zayıf (3), Orta (5) ve Güçlü (7).

Tanenin sırttan şekli: Düz (1), Dar (2), Eliptik (3), Geniş (4) ve Dairesel (5).

Tanenin yandan şekli: Dar (3), Orta (5) ve Geniş (7).

Tohum renk sayısı: Bir (1), İki (2) ve İkiden fazla (3).

Tohum ana rengi ve baskın ikinci renk: Beyaz (1), Krem (2), Gri (3), Sarı (4), Koyu sarı (5),

Kahverengi (6), Kırmızı (7), Mor (8), Siyah (9).

İkinci rengin dağılımı: Göbek bağı etrafında, (1), Çizgi şeklinde (2), Zerre şeklinde (3) ve Yama şeklinde (4).

Tohumda göbek bağı rengi: Tohum rengiyle aynı (1), Tohum renginden farklı (2). **Damarlanma:** Zayıf (3), Orta (5) ve Güçlü (7).

Tohumun üniformluğu: Hatların tohum iriliklerine bakılarak homojen yapı için Üniform (1), homojen olmayan tohumlar için de Üniform değil (2).

Tohumun Parlaklığı: Mat (1), Orta (2) ve Parlak (3).

1000 Dane Ağırlığı: ± 0.1 mg hassas terazide tartılan 1000 adet tohum ağırlığı gr olarak ölçülmüştür.

Şansa Bağlı Tam Bloklar Deneme Deseni'nde 3 tekerrürlü ve her parsele 40 bitki ekilerek yapılmıştır. Bodur genotiplerde sıra arası 50 (cm) x sıra üzeri (15 cm) sırik genotiplerde ise sıra arası (80 cm) x sıra üzeri (25 cm) olacak şekilde deneme deseni kurulmuştur. Birinci yıl (2010) Tartılı derecelendirme sonucu 420 puan ve üzeri alan 25 fasulye genotip ikinci yıl (2011) deneme denemeye alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sırik ve bodur taze fasulye *genotiplerine ait çiçek özellikleri:* 2010 yılı sırik taze formlarda çiçek ve kanatçık rengi 7 hatta beyaz, 3 hatta menekşe ve 1 hatta lila, stil çıkıntısı 1 genotipte tespit edilmemiştir. Kanatçıkların açılma durumu 4 genotipte birbirine paralel ve 7 genotipte birbirinden ayrılmış, çiçek sapı uzunluğu 4.19-6.37 mm, çiçek tomurcuğu genişliği 2.81-4.96 mm, çiçek tomurcuğu uzunluğu 7.90-12.14 mm, ilk çiçeğin bulunduğu boğum sayısı 3.50-7.50 adet, brakte boyu 4.22-7.72 mm ve salkımda çiçek tomurcuğu sayısı 2.83-13.50 adet arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 1). Gülümser ve ark. (1998), fasulye bitkisinin çiçek renklerinin leylak, beyaz, mor, sarı ve renklerde olabileceğini, bayrak rengi ile kanatçık rengi aynı olsa bile bazen farklı fasulye türlerinde bayrak rengiyle kanatçık rengi arasında renk farklılığı olabileceğini bildirilmektedir. Yapılan çalışmalar ile makaledeki verilerimiz arasında bir çok benzerliğin olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 1. 2010 yılında seçilen sırik taze fasulye genotiplerinin çiçek özellikleri ve çiçek ölçümleri

Genotip Adı	B	K	KAD	SÇ	ÇSU (mm)	ÇTG (mm)	ÇTU (mm)	İÇBBS (adet)	BB (mm)	SÇTS (adet)
BT-38	3	3	5	1	5.03	3.03	10.74	5.83	5.69	3.17
BT-76	1	1	5	1	6.37	2.81	10.42	5.83	4.76	3.17
BT-124	1	1	5	1	5.34	2.91	9.74	4.83	5.17	2.83
MŞ-46	3	3	5	1	5.16	3.29	10.41	4.33	5.15	3.33
BN-23	1	1	3	1	4.86	3.24	12.04	6.67	6.80	3.50
HK-31	4	4	5	1	4.37	3.40	7.90	4.17	4.22	2.83
HK-36	1	1	5	1	4.65	4.39	9.15	4.00	4.68	5.00
HK-37	1	1	3	1	4.20	3.44	12.14	4.33	7.59	3.67
VN-1	1	1	3	1	4.19	4.36	10.71	7.50	5.90	13.50
VN-16	1	1	5	1	5.97	4.96	9.52	3.50	7.72	3.50
ML-64	3	3	3	2	5.24	4.07	10.91	4.83	4.93	4.50

B: Bayrak Rengi, K: Kanatçık Rengi, KAD: Kanatçıkların Açılma Durumu, SÇ: Sital Çıkıntısı, ÇSU: Çiçek Sapı Uzunluğu, ÇTG: Çiçek Tomurcuğu Genişliği, ÇTU: Çiçek Tomurcuğu Uzunluğu, İÇBBS: İlk Çiçeğin Bulunduğu Boğum Sayısı, BB: Brakte Boyutu, SÇTS: Salkımda Çiçek Tomurcuğu Sayısı

İkinci yılda (2011) seçilen sırik hatlarda çiçek renginin ve kanatçık renginin 6 hatta beyaz, 5 hatta menekşe, kanatçıkların açılma durumu hatların 5'inde birbirinden paralel, 6'sında birbirinden ayrılmış ve stil çıkıntısı ise 2 genotipte tespit edilememiştir. Çiçek sapı uzunluğu 3.52-6.92 mm, çiçek tomurcuğu genişliği 9.31-12.41 mm, çiçek tomurcuğu uzunluğu 3.71-5.43 mm, ilk çiçeğin bulunduğu boğum sayısı 2.67-7.17 adet, brakte boyu 3.90-8.23 mm ve salkımda çiçek tomurcuğu sayısı ise 2.67-10.50 adet olarak ölçülmüştür (Çizelge 2). Erdinç (2012), yaptığı bir çalışmada fasulye bayrak rengini 69 tanesinde beyaz, 29 tanesinde pembe ve 27 tanesinde mor renkli, kanatçık rengini

69 hatta beyaz, 39 hatta pembe, 17 hatta mor renkli, 34 genotipte kanatçıkların açılma durumu birbirine paralel, 48 genotipte birbirinden ayrılmış, 43 genotipte birbirinden iyice ayrılmış, stil çıkıntısı 43 fasulye tipinde mevcut ve 83 tipte stil çıkıntısının olmadığı, çiçek tomurcuğu uzunluğu 8.51-17.05 mm, çiçek tomurcuğu genişliği 3.04-5.51 mm, çiçek sapı uzunluğu 2.72-10.35 mm aralığında değer aldığı, genotiplerde ilk çiçeğin bulunduğu boğum sayısı 1.75-7.0 adet ile bir değere, salkımda çiçek tomurcuğu sayısı 1.20-10.40 adet, genotipler arasındaki brakte boyutu 3.64-8.10 mm arasında değiştiğini rapor etmiştir.

Çizelge 2. 2011 yılında seçilen sırik taze fasulye genotiplerinin çiçek özellikleri ve çiçek ölçümleri

Genotip Adı	B	K	KAD	SÇ	ÇSU (mm)	ÇTU (mm)	ÇTG (mm)	İÇBBS (adet)	BB (mm)	SÇTS (adet)
BT-38	3	3	3	1	5.42±0.30	5.38±0.27	10.31±0.22	4.83±0.12	5.17±0.12	3.33±0.23
BT-76	1	1	3	1	6.12±0.08	4.78±0.16	10.70±0.49	5.67±0.23	5.33±0.23	3.33±0.23
BN-8	3	3	5	1	4.33±0.23	4.36±0.25	10.11±0.08	6.17±0.12	4.61±0.28	4.83±0.12
BN-23	1	1	5	2	5.84±0.11	5.22±0.16	10.55±0.23	6.67±0.23	7.01±0.01	4.50±0.10
TN-8	1	1	3	1	5.12±0.08	4.45±0.32	9.31±0.22	5.33±0.008	5.75±0.14	2.67±0.23
HK-20	3	3	5	2	3.52±0.02	3.71±0.21	10.09±0.06	5.00±0.08	3.90±0.07	3.67±0.08
HK-37	1	1	5	1	4.58±0.30	5.43±0.30	10.14±0.10	4.33±0.17	7.95±0.04	4.50±0.19
VN-1	1	1	3	1	5.50±0.04	4.88±0.08	11.24±0.17	7.00±0.08	7.67±0.23	10.50±0.35
VN-28	1	1	5	1	5.39±0.28	5.24±0.17	12.41±0.21	5.00±0.07	6.57±0.30	4.50±0.19
VN-49	3	3	5	1	6.05±0.04	4.82±0.13	10.79±0.15	7.17±0.12	5.06±0.04	6.67±0.23
ML-14	3	3	5	1	4.43±0.30	4.57±0.30	9.74±0.18	5.50±0.35	6.10±0.07	3.33±0.23
4F-89	2	2	3	1	6.92±0.10	4.51±0.23	10.66±0.06	2.67±0.12	5.32±0.10	2.67±0.12
Helinda Gold	1	1	5	1	6.80±0.08	5.08±0.18	12.35±0.15	4.50±0.23	8.23±0.07	3.67±0.12

B: Bayrak Rengi, K: Kanatçık Rengi, KD: Kanatçıkların Açılma Durumu, SÇ: Sital Çıkıntısı, ÇSU: Çiçek Sapı Uzunluğu, ÇTG: Çiçek Tomurcuğu Genişliği, ÇTU: Çiçek Tomurcuğu Uzunluğu, İÇBBS: İlk Çiçeğin Bulunduğu Boğum Sayısı, BB: Brakte Boyutu, SÇTS: Salkımda Çiçek Tomurcuğu Sayısı

İlk yıl (2010) bodur hatlarda çiçek ve kanatçık rengi, 5 genotipte beyaz, 3 genotipte pembe, 3 genotipte menekşe ve 3 genotipte lila olarak belirlenmiştir. Kanatçıkların açılma durumu 4 genotipte birbirine paralel, 8 genotipte birbirinden ayrılmış ve 2 genotipte birbirinden iyice ayrılmış şekilde tespit edilmiştir. Tüm hatlarda stil çıkıntısı mevcuttur.

Çiçek sapı uzunluğu 3.32-8.04 mm, çiçek tomurcuğu genişliği 3.43-5.05 mm, çiçek tomurcuğu uzunluğu 7.71-11.54 mm ve brakte boyu 3.98-6.19 mm aralığında değişmiştir. İlk çiçeğin bulunduğu boğum sayısı 2.17-4.17 adet ve salkımda çiçek tomurcuğu sayısı 2.67-10.17 adet aralığında değişkenlik göstermiştir (Çizelge 3).

Çizelge 3. 2010 yılında seçilen bodur taze fasulye genotiplerinin çiçek özellikleri ve çiçek ölçümleri

Genotip Adı	B	K	KAD	SÇ	ÇSU (mm)	ÇTG (mm)	ÇTU (mm)	İÇBBS (adet)	BB (mm)	SÇTS (adet)
BT-68	4	4	5	1	6.26	5.05	11.54	2.83	4.71	3.17
BT-69	2	2	7	1	3.63	4.40	10.04	2.83	4.36	6.50
ML-1	1	1	5	1	6.18	4.44	11.45	2.67	4.62	4.50
ML-5	4	4	5	1	8.04	4.86	10.27	3.50	4.62	2.67
ML-20	2	2	7	1	5.62	4.92	8.77	3.17	4.52	5.55
ML-58	3	3	5	1	3.32	3.43	10.00	3.67	4.29	4.00
ML-60	1	1	5	1	4.27	4.03	7.71	2.50	3.98	4.33
MŞ-9	3	3	3	1	4.54	4.58	10.45	3.00	5.63	4.66
MŞ-17	2	2	5	1	4.99	4.47	9.37	3.50	4.42	5.16
BN-58	1	1	3	1	5.11	3.85	10.30	2.17	4.72	4.50
HK-8	1	1	3	1	7.01	4.61	11.70	4.17	6.19	5.00
HK-18	3	3	5	1	6.17	4.38	9.89	3.50	4.07	3.50
HK-33	4	4	5	1	4.66	4.57	10.62	2.17	5.49	10.17
EL-15	1	1	3	1	5.40	4.26	9.78	3.00	5.21	4.66

B: Bayrak Rengi, K: Kanatçık Rengi, KAD: Kanatçıkların Açılma Durumu, SÇ: Sital Çıkıntısı, ÇSU: Çiçek Sapı Uzunluğu, ÇTG: Çiçek Tomurcuğu Genişliği, ÇTU: Çiçek Tomurcuğu Uzunluğu, İÇBBS: İlk Çiçeğin Bulunduğu Boğum Sayısı, BB: Brakte Boyutu, SÇTS: Salkımda Çiçek Tomurcuğu Sayısı

2011 yılı bodur taze formlarda çiçek rengi kanatçık rengi 1 hatta beyaz, 1 hatta pembe ve stil çıkıntısına rastlanmamıştır. Kanatçıkların açılma durumu 1 genotipte birbirinden ayrılmış ve 1 genotipte birbirinden iyice ayrılmış olarak belirlenmiştir. Çiçek sapı uzunluğu

5.00-7.06 mm, çiçek tomurcuğu genişliği 4.14-5.52 mm, çiçek tomurcuğu uzunluğu 8.27-11.56 mm, ilk çiçeğin bulunduğu boğum sayısı 3.00-4.00 adet, brakte boyu 7.07-4.31 mm ve salkımda çiçek tomurcuğu sayısı 4.67-5.50 adet olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. 2011 yılında seçilen bodur taze fasulye genotiplerinin çiçek özellikleri ve çiçek ölçümleri

Genotip Adı	B	K	KAD	SÇ	ÇSU (mm)	ÇTG (mm)	ÇTU (mm)	İÇBBS (adet)	BB (mm)	SÇTS (adet)
HK-8	1	1	3	1	7.06±0.04	4.14±0.10	11.56±0.31	4.00±0.07	6.28±0.20	5.00±0.08
ML-20	2	2	7	1	6.03±0.02	5.05±0.04	9.09±0.06	3.00±0.00	4.31±0.22	5.50±0.11
Yalova-17	1	1	3	1	5.00±0.08	5.52±0.08	8.27±0.04	3.17±0.06	7.07±0.05	4.67±0.23

B: Bayrak Rengi, K: Kanatçık Rengi, KAD: Kanatçıkların Açılma Durumu, SÇ: Sital Çıkıntısı, ÇSU: Çiçek Sapı Uzunluğu, ÇTG: Çiçek Tomurcuğu Genişliği, ÇTU: Çiçek Tomurcuğu Uzunluğu, İÇBBS: İlk Çiçeğin Bulunduğu Boğum Sayısı, BB: Brakte Boyutu, SÇTS: Salkımda Çiçek Tomurcuğu Sayısı

Taze tüketime uygun fasulye genotiplerine ait tohum özellikleri

Sırtk tiplerde ilk yıl (2010), 3 genotipte dairesel eliptik, 1 genotipte eliptik ve 7 genotipte böbrek,

tohumun renk sayısı 10 genotipte tek, 1 genotipte ise iki, 4 genotipte tohumun ana rengi beyaz, 2 genotipte kahverengi, 1 genotipte kırmızı, 2 genotipte mor ve 2 genotipte ise siyah olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 5. 2010 yılında seçilen sırk taze fasulye genotipinin tohum özellikleri

Genotip Adı	TŞ	BTKD	TSS	TYŞ	TRS	TAR	BİR	İRD	D	GBR	TP
BT-38	4	3	3	5	2	6	9	4	3	2	3
BT-76	2	-	3	7	1	8	-	-	3	1	3
BT-124	2	-	3	7	1	8	-	-	3	1	3
MŞ-46	3	-	4	5	1	9	-	-	3	1	2
BN-23	4	5	3	3	1	1	-	-	7	1	2
HK-31	4	5	3	5	1	7	6	3	3	2	3
HK-36	4	3	3	5	1	1	-	-	5	1	2
HK-37	4	5	3	5	1	6	-	-	5	2	3
VN-1	4	3	3	3	1	1	-	-	3	1	3
VN-16	4	3	3	7	1	1	-	-	5	1	2
ML-64	2	-	3	5	1	9	-	-	3	1	3

TŞ: Tohum Şekli, BTKD: Böbrek Tiplerde Kavis Derecesi, TSS: Tanenin Sırttan Şekli, TYŞ: Tanenin Yandan Şekli, TRS: Tohum Renk Sayısı, TAR: Tohum Ana Rengi, BİR: Baskın İkinci Renk, İRD: İkinci Rengin Dağılımı, D: Damarlanma, GBR: Göbek Bağı Rengi, TP: Tohum Parlaklığı

Tohumda baskın ikinci renk 1 genotipte kahverengi, 1 genotipte siyah ve ikinci rengin dağılımı 1 genotipte zerre, 1 genotipte ise yama şeklinde belirlenmiştir. Tohumda damarlanma 7 genotipte zayıf, 3 genotipte orta ve 1 genotipte güçlü olarak değerlendirilmiştir. Tohumda göbek bağı rengi 8 genotipte tohum rengiyle aynı iken, 3 genotip ise tohum renginden farklı olduğu gözlenmiştir. Tohum parlaklığı 4 genotipte orta ve 7

genotipte parlak olarak değerlendirmeye alınmıştır (Çizelge 5). Fasulyede tohum özellikleri üzerine Küba'da yapılan bir çalışmada, 60 fasulye genotipi üzerinde çalışılmış ve bu çalışma sonucunda 25 hattın tohum renginin siyah, 27 hattın kırmızı ve 8 hattın ise beyaz renge sahip oldukları belirlenmiştir (Castineiras and Rivero, 1988).

Çizelge 6. 2011 yılında seçilen sırk taze fasulye genotipinin tohum özellikleri

Genotip Adı	TŞ	BTKD	TSS	TYŞ	TRS	TAR	BİR	İRD	D	GBR	TP
BT-38	2	-	3	7	2	6	8	3	-	2	2
BT-76	2	-	3	7	1	8	-	-	-	1	3
BN-8	2	-	2	7	2	2	7	2	3	2	2
BN-23	4	3	3	5	1	1	-	-	5	1	2
TN-8	2	-	2	7	1	8	-	-	-	1	3
HK-20	2	-	4	7	2	2	7	2	3	2	2
HK-37	4	3	3	5	1	6	-	-	5	2	2
VN-1	4	3	3	5	1	1	-	-	7	1	2
VN-28	3	-	3	5	1	1	-	-	3	1	2
VN-49	2	-	4	5	2	5	8	2	5	2	2
ML-14	2	-	4	7	2	2	9	2	3	2	2
4F-89	4	3	3	5	1	8	-	-	-	1	3
Helinda Gold	3	-	3	7	1	1	-	-	7	1	2

TŞ: Tohum Şekli, BTKD: Böbrek Tiplerde Kavis Derecesi, TSS: Tanenin Sırttan Şekli, TYŞ: Tanenin Yandan Şekli, TRS: Tohum Renk Sayısı, TAR: Tohum Ana Rengi, BİR: Baskın İkinci Renk, İRD: İkinci Rengin Dağılımı, D: Damarlanma, GBR: Göbek Bağı Rengi, TP: Tohum Parlaklığı

İkinci yıl (2011) sırtık fasulye tiplerinde tohum şekli 7 genotipte dairesel eliptik, 1 genotipte eliptik ve 3 genotipte böbrek, böbrek tiplerde kavis derecesi zayıf, tohumun sırttan şekli 2 genotipte dar, 6 genotipte eliptik, 3 genotipte geniş, tohumun yandan şekli 5 genotip orta 6 genotip geniş, tohumun ana rengi 3 genotipte beyaz, 3 genotipte krem, 1 genotipte koyu sarı, 2 genotipte kahverengi ve 2 genotipte mor, baskın ikinci renk 2 genotipte kırmızı, 1 genotipte siyah, 2 genotipte mor, baskın ikinci rengin dağılımı 4 genotipte çizgi şeklinde, 1 genotipte zerre şeklinde, tohumda damarlanma 4 genotipte zayıf, 3 genotipte orta ve 1 genotipte güçlü, göbek bağı rengi 5 genotipte tohum rengiyle aynı, 6

genotip farklı, tohum parlaklığı 9 genotipte orta ve 2 genotipte ise parlak olarak gözlemlenmiştir (Çizelge 6).

Birinci yıl (2010) bodur taze fasulye tiplerde tohum şekli 6 genotipte eliptik, 8 genotipte böbrek, tohumun renk sayısı 13 genotipte tek, 1 genotipte ikiden fazla, tohumun ana rengi 3 genotipte beyaz, 6 genotipte kahverengi, 2 genotipte siyah, 3 genotipte krem ve baskın ikinci rengin 1 genotipte mor, tohumda damarlanma 6 genotipte zayıf, 6 genotipte orta, 4 genotipte güçlü, göbek bağı rengi 6 genotipte tohum rengiyle aynı, 8 genotipte farklı ve tohum parlaklığı 5 genotipte orta, 9 genotipte ise parlak olarak değerlendirmeye alınmıştır (Çizelge 7).

Çizelge 7. 2010 yılında seçilen bodur taze fasulye genotipinin tohum özellikleri

Genotip Adı	TŞ	BTKD	TSS	TYŞ	TRS	TAR	BİR	İRD	D	GBR	TP
EL-15	4	3	3	5	1	1	-	-	5	1	2
BN-58	4	5	3	5	1	1	-	-	7	2	2
MŞ-9	3	-	3	5	1	2	-	-	3	1	3
MŞ-17	3	-	2	7	1	6	-	-	3	1	3
ML-1	4	3	3	5	1	6	-	-	5	2	3
ML-5	3	-	3	5	1	6	-	-	5	2	2
ML-20	4	3	3	5	1	6	-	-	3	2	3
ML-58	3	-	3	5	1	9	-	-	5	1	3
ML-60	3	-	3	3	1	6	-	-	5	1	3
HK-8	4	5	3	3	1	1	-	-	7	2	2
HK-18	4	3	3	5	1	9	-	-	3	1	3
HK-33	4	5	3	3	1	2	-	-	5	2	3
BT-68	3	-	3	7	1	6	-	-	3	2	3
BT-69	4	3	3	5	3	2	8	4	3	2	2

TŞ: Tohum Şekli, BTKD: Böbrek Tiplerde Kavis Derecesi, TSS: Tanenin Sırttan Şekli, TYŞ: Tanenin Yandan Şekli, TRS: Tohum Renk Sayısı, TAR: Tohum Ana Rengi, BİR: Baskın İkinci Renk, İRD: İkinci Rengin Dağılımı, D: Damarlanma, GBR: Göbek Bağı Rengi, TP: Tohum Parlaklığı

2011 yılında bodur taze fasulye tiplerinde tohum şekli 1 genotipte dairesel eliptik, 1 genotipte eliptik, tohumun renk sayısı 2 genotipte tek, tohumun ana rengi 1 genotipte beyaz, 1 genotipte kahverengi baskın ikinci rengin olmadığı tespit edilmiştir. Tohumda

damarlanma 1 genotipte zayıf, 1 genotipte güçlü, tohumda göbek bağı rengi tüm hatlarda tohum rengi ile aynı, tohum parlaklığı 2 genotipte orta parlak olarak değerlendirilmeye alınmıştır (Çizelge 8).

Çizelge 8. 2011 yılında seçilen bodur taze fasulye genotipinin tohum özellikleri

Genotip Adı	TŞ	BTKD	TSS	TYŞ	TRS	TAR	BİR	İRD	D	GBR	TP
HK-8	3	-	1	5	1	1	-	-	7	1	2
ML-20	2	-	3	5	1	6	-	-	3	1	2
Yalova-17	4	3	4	5	1	1	-	-	3	1	2

TŞ: Tohum Şekli, BTKD: Böbrek Tiplerde Kavis Derecesi, TSS: Tanenin Sırttan Şekli, TYŞ: Tanenin Yandan Şekli, TRS: Tohum Renk Sayısı, TAR: Tohum Ana Rengi, BİR: Baskın İkinci Renk, İRD: İkinci Rengin Dağılımı, D: Damarlanma, GBR: Göbek Bağı Rengi, TP: Tohum Parlaklığı

Van yöresinde 99 fasulye genotipi üzerinde yaptığı çalışmada Ekincialp (2012), 4 genotipin tohum şekli dairesel, 25 genotipin dairesel-eliptik, 28 genotipin eliptik ve 38 genotipin böbrek, böbrek tiplerde kavis derecesi 23 genotipte zayıf, 17 genotipte orta ve 1 genotipte güçlü, tohumların sırttan şekli 32 genotipte düz, 34 genotipte dar ve 29 genotipte eliptik, tohumların renk sayıları 73 genotipte tek renk, 22 genotipte ise çift renk, tohumlarda ana renk 1 genotipte sarı, 9 genotipte koyu sarı, 25 genotipte kahverengi, 11 genotipte kırmızı, 18 genotipte mor ve 3 genotipte ise siyah, tohumlarda baskın ikinci renge 1 genotipte gri, 6 genotipte kahverengi, 4 genotipte kırmızı ve 11 genotipte ise mor, tohumda parlaklık 14 genotipte mat,

62 genotipte orta ve 19 genotipte parlak, 9 genotipte ikinci rengin dağılımı çizgi, 11 genotipte zerre ve 2 genotipte yama şeklinde, tohumlarda damarlanma 61 hatta zayıf, 24 hatta orta ve 10 hatta güçlü, göbek bağı rengi ise 38 genotipte tohum ana rengiyle aynı, 58 genotipte ise tohum ana renginden farklı olduğu rapor edilmiştir.

Sırik ve bodur taze fasulye genotiplerine ait tohum ölçümleri

2010 yılı bodur fasulye genotiplerinde tohum boyu 11.12-17.12 mm, tohum eni 4.85-6.87 mm, tohum yüksekliği 4.91-8.97 mm ve 1000 dane ağırlık 282-540 gr arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Çizelge 9).

Çizelge 9. 2010 yılında seçilen bodur taze fasulye genotiplerinin tohum ölçümleri

Genotip Adı	1000 DA (gr)	TB (mm)	TE (mm)	TY (mm)
BN-58	540	17.12	6.27	7.70
MŞ-9	428	13.54	6.26	8.17
MŞ-17	391	14.51	6.16	8.23
ML-1	321	12.80	5.63	6.89
ML-5	425	11.53	6.54	8.26
ML-20	436	14.55	6.18	8.33
ML-58	468	13.31	6.45	8.52
ML-60	282	12.23	5.22	5.61
HK-8	289	11.79	4.85	4.91
HK-18	327	11.12	5.26	7.53
HK-33	437	16.54	6.63	6.82
BT-68	374	15.21	6.87	8.79
BT-69	521	17.08	5.89	8.97
EL-15	381	14.33	5.49	6.68

1000 DA: 1000 Dane Ağırlığı, TB: Tohumun Boyu, TE: Tohumun Eni, TY: Tohumun Yüksekliği

2010 yılında sırik fasulye genotiplerinde tohum boyunun 11.00-17.22 mm, tohum eninin 4.52-7.41 mm, tohum yüksekliğinin 6.71-10.51 mm ve 1000 dane

ağırlığının ise 312-616 gr arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 10).

Çizelge 10. 2010 yılında seçilen sırk taze fasulye genotiplerinin tohum ölçümleri

Genotip Adı	1000 DA (gr)	TB (mm)	TE (mm)	TY (mm)
BT-38	573	15.67	6.82	8.66
BT-76	606	13.54	6.90	10.31
BT-124	616	14.15	7.41	10.51
MŞ-46	334	11.00	6.18	7.61
HK-31	575	14.59	6.67	7.90
HK-36	384	13.91	4.52	7.17
HK-37	390	15.24	5.72	7.03
BN-23	398	14.23	4.81	7.29
VN-1	312	13.92	5.36	6.71
VN-16	486	15.68	5.82	8.35
ML-64	400	17.22	5.88	7.88

1000 DA: 1000 Dane Ağırlığı, TB: Tohumun Boyu, TE: Tohumun Eni, TY: Tohumun Yüksekliği

Çizelge 11. 2011 yılında seçilen sırk taze fasulye genotiplerinin tohum ölçümleri

Genotip Adı	1000 DA (gr)	TB (mm)	TE (mm)	TY (mm)
BT-38	543.33±4.72	13.67±0.23	8.00±0.71	6.15±0.60
BT-76	494.85±3.64	11.15±0.60	9.60±0.28	7.95±0.67
ML-14	576.37±8.04	15.16±0.59	7.82±0.13	6.55±0.32
TN-8	583.91±4.31	11.27±0.52	10.26±0.89	6.78±0.16
VN-1	404.37±3.98	13.73±0.19	6.41±0.42	5.20±1.27
VN-28	559.02±0.69	14.70±0.21	7.95±0.04	6.50±0.35
VN-49	660.60±6.65	16.26±0.52	8.89±0.63	6.66±0.24
BN-8	610.00±3.54	14.04±0.68	8.00±0.00	7.24±0.17
BN-23	760.00±3.54	16.40±0.99	7.25±0.53	6.20±0.57
HK-20	551.18±2.70	12.90±0.07	8.05±0.04	6.92±0.06
HK-37	460.00±3.54	14.13±0.62	6.75±0.18	5.50±0.35
4F-89	655.83±2.95	15.60±0.28	7.75±0.18	5.97±0.73
Helinda Gold	663.85±4.35	15.50±0.35	8.45±0.32	5.84±0.82

1000 DA: 1000 Dane Ağırlığı, TB: Tohumun Boyu, TE: Tohumun Eni, TY: Tohumun Yüksekliği

2011 yılında sırk fasulye tiplerinde tohum boyu 11.15-16.40 mm, tohum eni 6.41-10.26 mm, tohum yüksekliği ise 5.20-7.95 mm ve 1000 dane ağırlık 404.37-760.00 gr arasında değişmiştir (Çizelge 11).

Balkaya (1999), Tohum boyunun sırk tiplerde 10.8-16.0 mm ve bodur tiplerde 11.2-15.3 mm, tohum eninin bodur formlarda 6.1-7.2 mm, sırk formlarda 6.3-10.2 mm ve tohum kalınlığının bodur formlarda

4.7-5.8 mm, sırk formlarda ise 5.1-7.8 mm arasında değiştiğini bildirmiştir. Ayrıca sırk hatlarda 100 tane ağırlığını 29.5-74.4 gr, bodur hatlarda ise 22.8-57.2 gr arasında değiştiğini rapor etmiştir.

İkinci yıl (2011) bodur tiplerde tohum boyu 12.24-13.18 mm, tohum eni 6.34-8.45 mm, tohum yüksekliği 5.16-6.65 mm ve 1000 dane ağırlık 416.78-575.22 gr arasında değer değişimi göstermiştir (Çizelge 12).

Çizelge 12. 2011 yılında seçilen bodur taze fasulye genotiplerinin tohum ölçümleri

Genotip Adı	1000 DA (gr)	TB (mm)	TE (mm)	TY (mm)
ML-20	575.22±3.38	13.18±0.58	8.45±0.32	6.65±0.25
HK-8	416.78±2.28	12.83±0.12	6.34±0.24	5.16±0.11
Yalova-17	438.57±1.01	12.24±0.17	8.00±0.35	5.47±0.33

1000 DA: 1000 Dane Ağırlığı, TB: Tohumun Boyu, TE: Tohumun Eni, TY: Tohumun Yüksekliği

SONUÇ

Doğu Anadolu Bölgesinin Güneyinde yetiştiriciliği yapılan fasulye genotipleri toplanarak değerlendirilmeye alınmış ve toplanan fasulye genotipleri üzerinde yürütülen çalışmada, genotiplere ait çiçek ve tohum özellikleri tanımlanarak, teksel seleksiyon yöntemiyle 420 puan ve üzeri alan 13 ümitvar ha tesbit edilmiştir. Tartılı derecelendirme neticesinde 420 puanı alamayan diğer genotiplere ait çiçek ve çiçek özellikleri kayıt altına alınarak gerek melezleme ve gerekse kombinasyon yolu ıslahı ile çeşit geliştirmede yapılacak çalışmalara genetik kaynak sağlayacaktır. Çalışmada, baklaları taze tüketime uygun ümitvar hatlar seçilmiştir. Seçilen

hatların, konserve veya dondurulmuş gıda tüketimine uygunluğunun belirlenmesi ayrıca faydalı olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma ilk yazarın doktora tezi ürünü olup, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından TOVAG-109O163 nolu ve Doğu Anadolu'nun Güneyinde Yetiştirilen Fasulye Gen Kaynaklarının Toplanması ve Değerlendirilmesi başlıklı proje olarak desteklenmiştir. Bu çalışmada, maddi katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Başkanlığı'na teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Adams M W, Coyne D P, Davis J H C, Grahaw P H and Francis C A, 1985. Common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). In: Grain Legume Crops. R.J. Summer field and E.H. Roberts (eds.), Collins Professional and Technical Books.
- Anonim (2009). Protocol for distinctness, uniformity and stability tests, *Phaseolus vulgaris* L., Community Plant Variety Office.
- Anonim, 2011b. Meteoroloji Bölge Müdürlüğü Kayıtları, Van.
- Balkaya A, 1999. Karadeniz bölgesindeki taze fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) gen kaynaklarının toplanması, fenolojik ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi ve taze tüketime uygun tiplerin teksel seleksiyon yöntemi ile seçimi üzerinde araştırmalar. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (basılmış) Doktora Tezi.
- Castineiras L, Rivero N, 1988. Correlations and path-coefficients analysis between yield and it's components in common bean. *Ciencias de La Agricultura*. 34-35.77-80.
- Castineiras L, Esquivel M, Lioi L, Hammer K, 1991. Origin, diversity and utilization of the Cuban germplasm of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Euphytica* 57:1-8.
- Çirka M, 2012. Doğu Anadolu'nun Güneyinde Yetiştirilen Taze Fasulye (*Phaseolus Vulgaris* L.) Gen Kaynaklarının Toplanması Ve Değerlendirilmesi. Yüzüncü yıl Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü (basılmamış) Doktora Tezi.
- Ekincialp A, 2012. Van Gölü Havzası Fasulye Genotipleri Arasındaki Akrabalık İlişkilerinin ve Antraknoz (*Colletotrichum lindemuthianum*) (Sacc. & Magnus) Lambs. Scrib.) Hastalığına Dayanıklılığın Fenotipik ve Moleküler Yöntemlerle Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü (basılmamış) Doktora Tezi.
- Ekinci A S, 1939. Türkiye Fasulye Soy ve Çeşitlerinin Sistematik ve Morfolojik Tetkiki ve Standardizasyona Başlamak İçin İlk Mesai. T.C. Yüksek Ziraat Enst. Sayı:69. 206s. Ankara.
- Erdoğan Ç, 2012. Ülkemizdeki Bazı Fasulye Genotipleri Arasındaki Akrabalık İlişkilerinin ve Antraknoz Hastalığına (*Colletotrichum lindemuthianum* (Sacc. & Magn.) Lambs. Scrib.) Dayanıklılığın Fenotipik ve Moleküler Yöntemlerle Belirlenmesi. Yüzüncü yıl Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü (basılmamış) Doktora Tezi.
- Ferreiral J.J, Alvarez E, Fueyo I M.A, Roca A and Giraldez R, 2000. Determination of the outcrossing rate of *Phaseolus vulgaris* L. Using seed protein markers. *Euphytica* 113: 259-263, 2000.
- Gülümser A, Bozoğlu H, Pekşen E, 1998. Yemeklik Tane Baklagiller (Uygulama Ders Kitabı). O.M.Ü. Ziraat Fak. Yayın. No: 27. 101 s. Samsun.
- Kwak M, Gepts P, 2009. Structure of genetic diversity in the two major gene pools of common bean (*Phaseolus vulgaris* L., Fabaceae). *Theor. Appl. Genet.*, 118: 979-992.
- McCormack J, 2004. Bean seed production. An organic seed production manual for seed growers in the Mid-Atlantic and southern U.S. Distribution ve licensing information, page: 1-6.
- Singh S P, 2001. Broadening the genetic base of common bean cultivars: A Review. *Crop Science*, 41: 1659-1675.

Artemisia santanicum L. ve *Artemisia absinthium* L. Uçucu Yağlarının Çam Keseböceği (*Thaumetopoea pityocampa* (Denis & Schiffermüller) (Lepidoptera: Thaumetopoeidae))'ne Larvasidal Etkisi*

Ayşe USANMAZ BOZHÜYÜK¹, Memiş KESDEK², Şaban KORDALI³, Sebile ÖZCAN⁴

ÖZET: Çam Keseböceği (*Taumetopoea pityocampa* (Denis & Schiffermüller) (Lepidoptera: Thaumetopoeidae)), Türkiye ve tüm Dünya ormanlık alanlarında bulunan en zararlı böceklerden birisidir. Bugüne kadar zararlıyı kontrol etmek için pek çok yöntem kullanılmıştır. Fakat bu sorun günümüzde hala devam etmektedir. Bu çalışmanın amacı, *Artemisia santanicum* L. ve *Artemisia absinthium* L. bitkilerinden elde edilen uçucu yağların, laboratuvar şartlarında çam keseböceğinin 1., 2., 3., 4. ve 5. dönem larvaları üzerindeki larvasidal etkilerini tespit etmektir. Bu uçucu yağların toksiditesini tespit etmek için her bir petriye (9 × 1.5 cm) 10'ar adet larva konulmuştur. *T. pityocampa*'nın tüm larva dönemlerine karşı her bir doz (10, 15 ve 20 µL petri⁻¹) uçucu yağın püskürtülmesinden sonra, her petri kabına larvaların beslenmesi için 4-10'ar g taze kızılçam yaprağı (*Pinus brutia* Ten.) yerleştirilmiş ve petrilerin kapağı kapatılarak, etrafı parafilmle sarılmıştır. Bütün testler, 25 °C (±1) sıcaklık ve % 65 (±5) orantılı nemde, 14/10 aydınlık/karanlık laboratuvar şartlarında yapılmıştır. Kontrol olarak Steril Su+Etanol ve pozitif kontrol olarak ise ticari insektisit Dimilin® 25 WP (%25 Diflubenzuron) kullanılmıştır. Tüm testler 3'er kez tekrarlanmıştır. Uygulamadan sonra, 12., 24., 36. ve 48. saatlerdeki larva ölümleri kaydedilmiştir. Larva ölümleri % 6.66-% 100 oranlarında bulunmuştur. Bu sonuçlar, kontrollerle karşılaştırıldığında her iki uçucu yağın, *T. pityocampa*'nın larva dönemlerinin tamamında larvasidal etkiye sahip olduklarını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Artemisia*, etki, *Taumetopoea pityocampa*, uçucu yağ.

Larvicidal Effect of Two *Artemisia* Essential Oils to The Pine Processionary Moth, *Thaumetopoea pityocampa* (Denis & Schiffermüller) (Lepidoptera: Thaumetopoeidae)

ABSTRACT: The pine processionary moth, *Taumetopoea pityocampa* (Denis & Schiffermüller) (Lepidoptera: Thaumetopoeidae) is one of the most detrimental insects found in the forestry areas of Turkey and World. Many methods have been used to control this pest up to now. But, the problem is still going on. The objective of this study is to determine larvicidal effects of essential oils obtained from *Artemisia santanicum* L. and *Artemisia absinthium* L. on the L₁, L₂, L₃, L₄ and L₅ stages of *T. pityocampa* in laboratory conditions. In order to test the toxicity of the oils on larval stages of *T. pityocampa*, 10 larvae were placed in each Petri dishes (9 × 1.5 cm). After that each dose of essential oils (10, 15 and 20 µL petri⁻¹) were sprayed on all the instar larvae of *T. pityocampa* in the petri dishes, 4-10 g amounts fresh needles of (red pine) *Pinus brutia* Ten. were placed to feed the larvae. Petri dishes were covered with parafilm paper by closing. All tests carried out at 25°C (±1), 65% (±5) relative humidity and 14/10 h light/dark photoperiod in laboratory conditions. The sterile water + etanol as control and Dimilin® 25 WP, a commercial insecticide (%25 Diflubenzuron) as positive control were used. All the tests were made in triplicate. After the exposure, mortality of the larvae was recorded at 12, 24, 36 and 48 h. The toxicity degrees were found to be variable ranging from 6.66 to 100% mortality. The results show that two plant essential oils have larvicidal effect on the five instar larvae of *T. pityocampa* in comparison with controls and can be used to control against *T. pityocampa* larvae populations.

Keywords: *Artemisia*, effect, *Taumetopoea pityocampa*, essential oil.

¹ Ayşe Usanmaz BOZHÜYÜK¹ (0000-0003-2450-6850), Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Fitopatoloji, Iğdır, Türkiye

² Memiş KESDEK² (0000-0001-9881-4050), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fethiye Ali Sıtkı Mefharet Koçman Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Entomoloji, Muğla, Türkiye

³ Şaban KORDALI³ (0000-0001-5669-5831), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fethiye Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Muğla, Türkiye

⁴ Sebile ÖZCAN⁴ (0000-0002-8459-6846), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fethiye Ali Sıtkı Mefharet Koçman Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Çevre Mühendisliği, Muğla, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ayşe Usanmaz BOZHÜYÜK, ayseusanmaz@hotmail.com

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

GİRİŞ

Ormanlar, kendine özgü hayat zincirleri ile sürekli gelişen ekolojik bir ortam olup, yaşadığımız dünyanın doğal dengesini korumada, yaban hayvanlarına yuva, barınma, avlanma, beslenme, üreme ortamı sağlamakta, insanların da çeşitli ihtiyaçlarını karşılamada önemli katkıda bulunmaktadır (Tan, 1992; Köse, 2007). Ancak, ormanlarımızı tehdit eden çok sayıda zararlı bulunmaktadır. Bunlardan biri de dumansız yangın olarak aksedilen zararlı böceklerdir ve bunların ekonomik boyutlarda zarar verdikleri bilinmektedir (Özdal, 2002). Ormanlarda zararlı böcek türlerinin en önemlilerinden birisi çam keseböceği (*Thaumetopoea pityocampa* (Denis & Schiffermuller) (Thaumetopoeidae: Lepidoptera))'dir. Çam keseböceği, ülkemizde başlıca *Pinus brutia*, *P. halepensis*, *P. silvestris*, *P. pinea*, *P. nigra* ile *Cedrus libani* gibi iğne yapraklı çam türleri üzerinde beslenmektedir. Bu türün erginleri zarar oluşturmazken, larvaları birinci larva döneminden başlamak üzere geçirdikleri beş dönem boyunca çam ağaçlarının iğne yapraklarını yiyerek, ağaçların gelişimlerinin duraklamasına, çap ve boylarında % 22-65 arasında gelişme geriliğine sebep olmaktadır. Bunun sonucunda zayıf düşen ağaçlarda sekonder zararlılar ve hastalıklar daha hızlı bulaşmakta ve bu sebeple ağaçlar tamamen kuruyabilmektedir (Çanakçıoğlu, 1993; Kanat ve ark., 2002; Ertuğrul, 2002; Köse, 2007).

Çam keseböceği ile mücadele etmek amacı ile geçmişte pek çok yöntem kullanılmış, ama yine de zararı tam olarak engellenememiş ve kalıcı bir çözüm de ortaya konulamamıştır. Kimyasal mücadelede, larvalara karşı farklı yıllarda Dimilin, Triflumuron, Deltametrin, Beta-Cyfluthrin, DDT, Parathion-Methyl, Azinphos-Methyl gibi aktif maddeli kimyasallar kullanılmıştır (Yelekçi ve ark., 1980; Breuer and Devkota, 1990). Bu kimyasalların bilinçsizce ve aşırı miktarlarda kullanılması, çevrenin kirlenmesine, doğadaki diğer faydalı organizmaların olumsuz etkilenmesine ve biyoçeşitliliğin azalmasına, besin zinciri yoluyla insanlara ulaşarak, birçok kalıcı ya da öldürücü hastalıklara sebep olmaktadır (Ecevit, 1988; Peter, 1984; Güncan ve Durmuşoğlu, 2004). Bu nedenle, bu zararlıya karşı çevre dostu ve doğal dengeyi koruyan alternatif mücadele yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açıdan bakıldığında çam keseböceğine karşı

mücadelede bitkisel kökenli bileşikler (uçucu yağ ve ekstrater) ön plana çıkmaktadır.

Uçucu yağlar, bitkilerin (çiçek, tohum, yaprak, meyve, kabuk vb.) değişik kısımlarından elde edilen ve oda sıcaklığında sıvı halde olan, kolaylıkla kristalleşen renksiz veya açık sarı renkli vd., uçucu ve kokulu doğal bileşiklerdir. Farklı bitkilerden elde edilen uçucu yağlar, ekstrater ve bileşikler kullanılarak, zararlı böcekler üzerinde yapılan farklı etkinlik çalışmalarında, bunların böcek öldürücü (insektisidal), yumurta öldürücü (ovisidal), uzaklaştırıcı (repellent), cezbedici (atraktant) ve beslenmeyi engelleyici (antifeedant) etki gösterdiği tespit edilmiştir (Regnault-Roger ve ark., 1993; Shaaya ve ark., 1993; Yıldırım ve ark., 2005; Kordali ve ark., 2006, 2008; Kesdek ve ark., 2015). Bitkisel kökenli bileşikler (özellikle de uçucu yağlar), tarımsal alanlarda hastalık ve zararlılara karşı kullanıldığında ekosisteme toksik etkisi olmayıp, böceklerde gelişen insektisit direncinin ve çevre kirliliğinin azalmasına katkı sağlamakta olup bütün bunların yanında, insan ve çevre sağlığı için fazla bir tehdit oluşturmamaktadır. Bu nedenle, uçucu yağların sentetik kimyasallara göre insan ve çevre sağlığı açısından daha güvenli olması, böceklerle mücadelede kullanımını öne çıkarmıştır (Aksoy, 1982; Lüleyp, 1996; Turanlı ve ark., 2006).

Artemisia cinsi, Asteraceae (Compositae) familyası içerisinde yer almakta olup, Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika'da yaklaşık 500 türü bulunmaktadır. Bu türler, kendilerine has tatları, aromaları, baharat olarak kullanımları ve tıbbi değerlerinin yanında insektisidal, antifungal, antibakteriyel ve allelopatik etkilerinden dolayı büyük önem arz etmekte olup, uçucu yağ ve flavon, pinen gibi acı bileşikler bakımından oldukça zengindirler. Ülkemizde *Artemisia* cinsine ait yaklaşık olarak 22 tür kaydedilmiştir. Bunlardan *Artemisia absinthium* L. türü Anadolu'daki doğal alanlarda yaygın olarak yetişmekte, halk arasında "Acı pelin", "Ak pelin", "Büyük pelin" ve "Pelin otu" gibi yöresel isimlerle bilinmektedir.

Artemisia santanicum L. türü ise Anadolu'da kumlu ve tuzlu topraklarda yetişmekte, halk arasında "Deniz yavşanı", "Kokulu yavşan" gibi yöresel isimlerle bilinmektedir. Bu çalışmada doğal alanlarda yetişen *Artemisia* cinsine ait (*A. santanicum* ve *A. absinthium*) iki bitki türünden elde edilen farklı dozlardaki uçucu yağların çam keseböceği larvalarına karşı etkisi araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Biyolojik Materyal: Çalışmada kullanılan çam keseböceği larvaları, Muğla ili, Fethiye ilçesi, Esenköy (Dont) Mevkii'nden toplanmıştır. Bulaşık olan Kızılçam ağaçlarının dallarındaki keseler (ağlar), eldiven ve budama makası yardımıyla kesilerek, içerisine kurutma kâğıdı serilmiş 30 x 45 x 30 cm ebatlarında olan karton kutulara konulmuş, bulaşık olmayan sürgünlerden kesilen taze yapraklı sürgünler de ilave edilerek, larvaların beslenmesi sağlanmıştır. Bu şekilde laboratuvara getirilen larvalar, 25±1°C sıcaklık ve % 65±5 orantılı nem şartlarında keselerin içerisinden pens yardımıyla çıkarılarak, uygulama için petri kaplarına konulmuştur. Bu işlem her larva dönemi için (Ekim 2016 – Mart 2017 ayları arasında) ayrı ayrı yapılmıştır.

Bitki Materyali: Çalışmada kullanılan *Artemisia* cinsine ait (*A. santanicum* ve *A. absinthium*) iki bitki türü, Erzurum ili, Oltu, Pasinler ve Tortum ilçelerindeki doğal alanlardan çiçeklenme dönemlerinde, 2015-2016 yıllarında Haziran-Eylül ayları arasında toplanmıştır. Toplanan bitki materyali gölgede, havadar bir yerde günlük çevrilerek, kurutulmuş ve bitki materyalleri değirmen yardımıyla toz haline getirilmiş, daha sonra da serin depo ortamında muhafaza edilmiştir. Bitkilerin herbaryumları hazırlanmış olup, teşhisleri Prof. Dr. Yusuf KAYA tarafından yapılmıştır. Herbaryum örnekleri Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü herbaryumunda muhafaza edilmektedir.

Uçucu Yağın Elde Edilmesi: Toz haline getirilen bitki materyalleri, Clevenger düzeneği kullanılarak hidrodistilasyon yöntemi ile 3-4 saat kaynatılarak uçucu yağlar elde edilmiştir. Daha sonra uçucu yağlar etanol ile ekstrakte edilerek susuz sodyum sülfat ile sudan arındırılmıştır. Etanol, rotary evaporatörle uzaklaştırılmış ve uçucu yağlar denemelerde kullanılmak üzere +4°C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Uçucu Yağların Larvasidal Etkilerinin Test Edilmesi: Laboratuvara getirilen çam keseböceği larvaları üzerinde *A. santanicum* ve *A. absinthium* bitki türlerinden edilen uçucu yağların kontakt etkilerini belirlemek için, uçucu yağlar 1:2 (uçucu yağ/etanol) ile çözümlenerek, son konsantrasyon 10, 15

ve 20 µL petri⁻¹ olacak şekilde stoklar hazırlanmış ve bu konsantrasyonlara karşılık gelen 2.5, 3.75 ve 5 µL petri⁻¹ dozları uygulanmıştır. Daha sonra (120 mL hacime göre, 9 cm genişlik × 1.5 cm derinlik) cam petri kaplarının altına iki kat sterilize edilmiş kurutma kâğıdı yerleştirilmiştir. Her petri kabına 10'ar adet larva konulmuş ve stok olarak hazırlanmış uçucu yağ solüsyonlarından larvaların üzerine 1 ml püskürtülerek, etanol atmosferik şartlarda 5 dakika bekletilerek buharlaştırılmıştır. Larvaların beslenmeleri için yeterli miktarlarda (dönemlerine göre değişen miktarlarda (6-10'ar g) ve uçucu yağ ile bulaşık olmayan taze çam yaprağı eklenmiş ve petrilerin etrafı parafilmle sarılmıştır. Önceden hazırlanmış uçucu yağ solüsyonları kullanılmadan önce 1 dk. süre ile Vortex cihazıyla karıştırılmıştır. Negatif kontrol olarak saf su+etanol, pozitif kontrol olarak ise ticari kimyasal olan Dimilin® 25 WP (%25 Diflubenzuron) kullanılmıştır. Denemeler 25±1°C sıcaklık, % 65±5 orantılı nem ve 14/10 aydınlık/karanlık laboratuvar koşullarında yürütülerek, her deneme her larva dönemi için 3'er tekerrürlü olarak yapılmıştır. Uygulamanın 12., 24., 36. ve 48. saatlerinde ölen larvaların sayımları yapılmıştır.

Verilerin Analizi ve Değerlendirilmesi: *A. santanicum* ve *A. absinthium* bitki türlerinden elde edilen uçucu yağların çam keseböceği'nin her bir larva dönemi üzerindeki ölüm oranları belirlenerek, 12., 24., 36. ve 48. saatler sonunda % ölüm tabloları oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için, SPSS (Statistical Package for Social Sciences 17.0) yazılım paketi kullanılarak, çift yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmış Duncan testi ile ortalamalar arasındaki farklar test edilmiştir. LD₅₀ ve LD₉₀ değerleri Finney (Finney 1971) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve her bir uygulamanın %95 güven sınırlarında LD₅₀ ve LD₉₀ değerlerini tespit etmek için EPA Probit Analiz Programı kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, *A. santanicum* ve *A. absinthium* bitki uçucu yağlarının, önemli bir orman zararlısı çam keseböceği (*Thaumetopoea pityocampa* Den. & Schiff.: Thaumetopoeidae: Lepidoptera)'nin beş larva dönemine karşı larvasidal etkileri test edilmiştir. Test sonucunda,

uçucu yağların 10, 15 ve 20 µL petri⁻¹ dozlarında uygulamaları kontrollerle karşılaştırıldığında, (pozitif kontrollerde tüm larva dönemlerinde % 100 ölüm; negatif kontrollerde ise % 0.0) çam keseböceğinin beş larva dönemi üzerinde farklı oranlarda ölümler meydana getirdiği gözlemlenmiştir.

Çam keseböceğinin 1. larva döneminde 12 saat sonra ve 10 µL petri⁻¹lik dozunda en az ölüm oranı *A. santanicum*'un uçucu yağı için % 20.0 iken, 48 saat sonra % 73.3 olarak bulunmuştur. *A. absinthium*'un uçucu yağının 1. larva dönemine uygulamasından 12 saat sonra ise bu ölüm oranı % 50 iken, 48 saat sonra tamamının öldüğü kaydedilmiştir (F_{9,26}=5.069; P < 0.001). Benzer şekilde, *A. santanicum*'un uçucu yağının 1. dönem larvalarına karşı 10, 15 ve 20 µL petri⁻¹lik dozlarına uygulamasının 24. ve 36. saatlerindeki ölüm oranları sırasıyla % 46.6, % 70.0; % 60.0, % 66.6; % 100 ve % 100 olarak saptanmıştır. *A. absinthium*'un uçucu yağının 1. larva dönemine uygulanmasından 24 ve 36 saat sonra ise bu ölüm oranları sırasıyla % 66.6, % 70.0; % 83.3, % 86.6; % 100 ve % 100 olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Bu iki bitki uçucu yağı karşılaştırıldığında çam keseböceğinin L₁ dönemine karşı *A. absinthium*'un uçucu yağının tüm uygulama dozlarında daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1).

Benzer şekilde, 2. dönem larvalarına karşı *A. santanicum*'un uçucu yağının 10, 15 ve 20 µL petri⁻¹lik dozlarında uygulanmasının 12., 24., 36. ve 48. saatlerindeki en az ve en fazla ölüm oranları sırasıyla % 30.0 ve % 90.0 olarak tespit edilmiştir. *A. absinthium*'un uçucu yağı için ise bu oranlar sırasıyla % 40.0 ve % 100 olarak kaydedilmiştir. L₂ dönemine karşı bu iki uçucu yağın etkisi karşılaştırıldığında, 12 saat sonra 20 µL petri⁻¹lik dozunda *A. absinthium* bitkisinden elde edilen uçucu yağın daha etkili olduğu saptanmıştır (F_{9,26}=8.185; P < 0.001).

T.pityocampa'nın L₃ dönemine karşı *A. santanicum*'un uçucu yağının tüm dozlarında (10, 15 ve 20 µL petri⁻¹) uygulamasının 12., 24., 36. ve 48. saatlerindeki en az ve en fazla ölüm oranları ise sırasıyla % 33.3 ve % 83.3 olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, *A. absinthium*'un uçucu yağı için ise bu oranlar sırasıyla % 6.66 ve % 80 olarak kaydedilmiştir. Bu iki bitkiden elde edilen uçucu yağların 48. saat sonunda larvasidal etkileri karşılaştırıldığında, tüm dozlarda *A. santanicum*

uçucu yağının *A. absinthium*'undan daha etkili olduğu tespit edilmiştir (F_{9,26}=4.759; P < 0.001). (Çizelge 3).

4. dönem larvalarına karşı *A. santanicum*'un uçucu yağının 10, 15 ve 20 µL petri⁻¹lik dozlarında uygulamasının tüm zamanlarındaki (12., 24., 36. ve 48. saatlerindeki) en az ve en fazla ölüm oranları da sırasıyla % 10.0 ve % 56.6 olarak görülmüştür. Bununla birlikte, *A. absinthium*'un uçucu yağı için ise bu oranlar sırasıyla % 23.3 ve % 60.0 olarak kaydedilmiştir. Bu veriler dikkate alındığında, *A. absinthium* uçucu yağının tüm zamanlarda ve tüm dozlarda larvasidal etkisinin daha yüksek olduğu kaydedilmiştir (F_{9,26}=6.630; 14.532; 9.863; 6.990; P < 0.001) (Çizelge 4).

Benzer şekilde, 5. dönem larvalarına karşı *A. santanicum*'un uçucu yağının tüm dozlarında (10, 15 ve 20 µL petri⁻¹) ve tüm zamanlarında (12., 24., 36. ve 48. saatlerindeki) uygulamasının en az ve en fazla ölüm oranları ise sırasıyla % 16.6 ve % 80.0 olarak bulunmuştur (F_{9,26}=4.552; 6.834; P < 0.001). Fakat, *A. absinthium*'un uçucu yağı için bu oranlar % 10.0 ve % 66.6 olarak kaydedilmiştir. Bu aşamada, 5. dönem larvalarına karşı *A. santanicum*'un uçucu yağının, *A. absinthium* yağının larvasidal etkisinden daha yüksek olduğu saptanmıştır (Çizelge 5).

Genel olarak, tüm bu veriler dikkate alındığında, *A. absinthium*'un uçucu yağının çam keseböceğinin 5. dönem larvalarına karşı daha az etkili olduğu, fakat 1. dönem larvalarına karşı ise oldukça toksik etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla beraber, *A. santanicum*'un uçucu yağının 1. dönem larvalarına karşı uygulamasında daha fazla toksik etki gösterdiği, ancak, 4. dönem larvalarına karşı ise en az toksidite gösterdiği kaydedilmiştir. Çam keseböceğinin tüm larva dönemlerindeki larva ölüm oranları karşılaştırıldığında ise *A. santanicum* ve *A. absinthium*'un 4. ve 5. dönem larvalarına karşı daha az etkili oldukları gözlemlenmiştir (Çizelge 1, 2, 3, 4 ve 5).

Geçmişte, uçucu yağların çam keseböceğine karşı toksiditesi üzerinde farklı araştırmacılar tarafından birçok çalışma yapılmıştır. Çetin ve ark. (2006), *Origanum onites* ve *Citrus aurentium* bitki uçucu yağlarının çam keseböceğinin 4. ve 5. larva dönemleri üzerinde % 1'lik doz uygulamasının 24. saatinde % 72.5 ile % 97.5 arasında ölüm oranları saptamışlardır. Yapılan bu çalışmada ise *A. santanicum*'un uçucu yağının 4.

dönem larvaları üzerinde uygulamasından 24 saat sonra 10, 15 ve 20 µL petri⁻¹'lik dozlarındaki ölüm oranları sırasıyla % 33.3, % 43.3 ve % 36.6 olarak saptanırken, *A. absinthium*'un uçucu yağı için bu oranlar % 36.6, % 36.6 ve % 50.0 olarak bulunmuştur (Çizelge 4). Benzer şekilde, *A. santanicum*'un uçucu yağının 5. dönem larvaları üzerinde 24 saat sonra ve 10, 15 ve 20 µL petri⁻¹'lik uygulama dozlarındaki ölüm oranları % 26.6, % 43.3 ve % 63.3 iken, *A. absinthium*'un uçucu yağı için bu oranlar % 20.0, % 20.0 ve % 46.6 olarak kaydedilmiştir (Çizelge 5). Bu da iki çalışmanın birbirini destekler nitelikte olduğunu göstermektedir. Kesdek ve ark. (2013), *Achillea gypsicola*, *Origanum acutidens*, *O. onites*, *O. rotundifolium*, *Satureja hortensis*, *S. spicigera*, *Tanacetum argyophyllum* ve *Thymus sipyleus* bitkilerinden elde edilen uçucu yağların, çam keseböceğinin 2., 3. ve 4. dönem larvaları üzerinde uygulamasından 24 saat sonra en düşük ölüm oranlarını, *A. gypsicola* uçucu yağının 20 µL petri⁻¹'lik dozunda 2. dönem larvaları için % 80.0; *S. spicigera* uçucu yağının 10 µL petri⁻¹'lik dozunda 3. dönem larvaları için % 60.0 ve 4. dönem larvaları için ise % 46.6 olarak kaydetmişlerdir. Yapılan bu çalışmada ise *A. santanicum* bitkisinden elde edilen uçucu yağın uygulanmasından 24 saat sonra çam keseböceğinin 2., 3. ve 4. dönem larvalarına karşı en düşük ölüm oranları sırasıyla % 43.3, % 46.6 ve % 33.3 (10 µL petri⁻¹'lik dozda); *A. absinthium*'un uçucu yağı için ise % 53.3, % 26.6 (10 µL petri⁻¹'lik dozda) ve % 36.6 (10 ve 15 µL petri⁻¹'lik dozlarda) olarak bulunmuştur (Çizelge 1 ve 3). Bu iki çalışmanın sonuçları karşılaştırıldıklarında, birbirlerini destekledikleri görülmektedir.

Kesdek ve ark. (2014), *Nepeta meyeri* ve *Tanacetum argyophyllum* bitki ekstraktlarının çam keseböceğinin 2., 3. ve 4. dönem larvaları üzerinde yaptıkları çalışmada, 1 mg petri⁻¹ dozda uygulamadan 24 ve 48 saat sonra en yüksek ölüm oranları 2. dönem larvaları için sırasıyla % 73.3, % 83.3 ve % 100 olarak kaydetmişlerdir. Aynı araştırmacılar, 3. ve 4. dönem larvaları üzerinde ise % 33.0 ile % 90.0 arasında ölümlerin meydana geldiğini bulmuşlardır. Bu çalışmada ise *A. santanicum*'un uçucu yağının çam keseböceğinin larvalarına karşı 10, 15 ve 20 µL petri⁻¹'lik dozlarında uygulanmasından 24 saat sonrasındaki ölüm oranları 2. dönem larvaları için sırasıyla % 43.3, % 66.6; 48 saat sonraki ölüm oranları ise % 60.0, % 86.6 ve % 90.0; 3. dönem larvaları için

tüm dozlarda 24 saat sonrasındaki ölüm oranları % 46.6, % 50.0 ve % 66.6; 48 saat sonraki ölüm oranları ise % 56.6, % 63.3 ve % 83.3; 4. dönem larvaları için ise bu oranlar 24 saat sonrasında % 33.3, % 43.3 ve % 36.6; 48 saat sonrasında ise % 40, % 56.6 ve % 46.6 olarak kaydedilmiştir. Benzer şekilde aynı çalışmada, *A. absinthium*'un uçucu yağının uygulamasında bu ölüm oranları 24 saat sonrasında 2. dönem larvaları için sırasıyla % 53.3, % 83.3 ve % 100 iken 48 saat sonrasında % 63.3, % 93.3 ve % 100; 24 saat sonrasında 3. dönem larvaları için % 26.6, % 36.6 ve % 46.6; 48 saat sonrasında ise % 60.0, % 53.3 ve % 80.0; 4. dönem larvaları için ise bu oranlar 24 saat sonrasında % 36.6, % 36.6 ve % 50.0; 48 saat sonrasında ise % 50.0, % 43.3 ve % 60.0 olarak gözlemlenmiştir (Çizelge 2, 3 ve 4). Kullanılan bu uçucu yağların larvasidal etkilerine göre, bunların kimyasallara alternatif olarak kullanılabilceği ortaya konulmuştur. *A. santanicum* uçucu yağının çam keseböceğinin larvalarına karşı uygulanmasından 48 saat sonraki letal doz (LD) toksiditelerine bakıldığında ise, LD₅₀ değerleri 1., 2., 3., 4. ve 5. dönem larvaları için ise sırasıyla 0.610, 0.752, 0.860, 2.400 ve 1.320 olarak kaydedilmiş, en fazla toksik etki 0.610 µl larva⁻¹ dozda 1. dönem larvası için ve en az toksik etki ise 2.400 µl larva⁻¹ dozda 4. dönem larvaları için tespit edilmiştir. Benzer şekilde, beş larva dönemlerinin LD₉₀ değerleri ise sırasıyla 2.112, 2.703, 6.304, 1373.981 ve 5.970 olarak bulunmuş ve en fazla toksik etki 2.112 µl larva⁻¹ dozda 1. dönem larvalarına, en az toksidite ise 1373.981 µl larva⁻¹ dozda 4. dönem larvalarına karşı kaydedilmiştir. *A. absinthium*'un uçucu yağının çam keseböceğinin larvalarına karşı uygulanmasından 48 saat sonraki letal doz (LD) toksiditelerine bakıldığında, 1. dönem larvası için LD₅₀ ve LD₉₀ değerlerinin oldukça düşük ve toksiditelerinin ise son derece az olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, 2., 3., 4. ve 5. dönem larvaları için LD₅₀ değerleri ise sırasıyla 0.845, 0.731, 1.553 ve 2.020 olarak kaydedilmiş, en fazla toksik etki 0.731 µl larva⁻¹ dozda 3. dönem larvası için ve en az toksik etki ise 2.020 µl larva⁻¹ dozda 5. dönem larvaları için saptanmıştır. Benzer şekilde, 2., 3., 4. ve 5. dönem larvaları için LD₉₀ değerleri ise sırasıyla 1.657, 16.092, 2073.885 ve 21.811 olarak bulunmuş ve en fazla toksik etki 1.657 µl larva⁻¹ dozda 2. dönem larvalarına, en az toksidite ise 2073.885 µl larva⁻¹ dozda 4. dönem larvalarına üzerinde saptanmıştır (Çizelge 6).

Çizelge 1. *Artemisia santanicum* L. ve *Artemisia absinthium* L. uçucu yağlarının çam keseböceği (*Taumatopoea pityocampa*)'nin 1. dönem larvaları üzerine larvasidal etkisi

1. Dönem larva					
Uçucu yağlar	Doz (μL petri ⁻¹)	Ölüm (%)			
		Maruz kalma süresi (Saat)			
		12	24	36	48
<i>Artemisia santanicum</i>	10	20.0 \pm 5.77 b	46.6 \pm 6.66 b	70.0 \pm 0.0 b	73.3 \pm 3.33 b
	15	46.6 \pm 6.66 c	60.0 \pm 5.77 c	66.6 \pm 8.81 b	80.0 \pm 0.0 c
	20	73.3 \pm 6.66 d	100 \pm 0.00 e	100 \pm 0.00 d	100 \pm 0.00 d
<i>Artemisia absinthium</i>	10	50.0 \pm 11.5 c	66.6 \pm 8.81 c	70.0 \pm 5.77 b	100 \pm 0.00 d
	15	73.3 \pm 3.33 d	83.3 \pm 6.66 d	86.6 \pm 8.81 c	100 \pm 0.00 d
	20	96.6 \pm 3.33 e	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 d	100 \pm 0.00 d
P. Kontrol (Dimilin® 25 WP)	15	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 d	100 \pm 0.0 d
Kontrol (Saf su+Etanol)	-	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a

Çizelge 2. *Artemisia santanicum* L. ve *Artemisia absinthium* L. uçucu yağlarının çam keseböceği (*Taumatopoea pityocampa*)'nin 2. dönem larvaları üzerine larvasidal etkisi

2. Dönem larva					
Uçucu yağlar	Doz (μL petri ⁻¹)	Ölüm (%)			
		Maruz kalma süresi (Saat)			
		12	24	36	48
<i>Artemisia santanicum</i>	10	30.0 \pm 0.0 b	43.3 \pm 3.33 b	53.3 \pm 3.33 b	60.0 \pm 5.77 b
	15	43.3 \pm 3.33 bc	66.6 \pm 6.66 c	80.0 \pm 0.0 cd	86.6 \pm 6.66 c
	20	53.3 \pm 8.81 c	66.6 \pm 6.66 c	73.3 \pm 6.66 c	90.0 \pm 10.0 c
<i>Artemisia absinthium</i>	10	40.0 \pm 5.77 bc	53.3 \pm 6.66 b	56.6 \pm 8.81 b	63.3 \pm 5.33 b
	15	46.6 \pm 3.33 c	83.3 \pm 8.81 d	90.0 \pm 10.0 de	93.3 \pm 6.66 c
	20	76.6 \pm 12.0 d	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.00 c
P. Kontrol (Dimilin® 25 WP)	15	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 c
Kontrol (Saf su+Etanol)	-	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a

Çizelge 3. *Artemisia santanicum* L. ve *Artemisia absinthium* L. uçucu yağlarının çam keseböceği (*Taumatopoea pityocampa*)'nin 3. dönem larvaları üzerine larvasidal etkisi

3. Dönem larva					
Uçucu yağlar	Doz (μL petri ⁻¹)	Ölüm (%)			
		Maruz kalma süresi (Saat)			
		12	24	36	48
<i>Artemisia santanicum</i>	10	33.3 \pm 3.33 c	46.6 \pm 6.66 cd	50.0 \pm 5.77 bc	56.6 \pm 6.66 b
	15	36.6 \pm 3.33 c	50.0 \pm 5.77 d	53.3 \pm 8.81 bc	63.3 \pm 3.33 b
	20	56.6 \pm 3.33 d	66.6 \pm 3.33 e	80.0 \pm 5.77 d	83.3 \pm 3.33 c
<i>Artemisia absinthium</i>	10	6.66 \pm 3.33 a	26.6 \pm 3.33 b	56.6 \pm 3.33 bc	60.0 \pm 5.77 b
	15	23.3 \pm 3.33 b	36.6 \pm 6.66 bc	46.6 \pm 3.33 b	53.3 \pm 5.33 b
	20	30.0 \pm 5.77 bc	46.6 \pm 8.81 cd	63.3 \pm 12.0 c	80.0 \pm 11.5 c
P. Kontrol (Dimilin® 25 WP)	15	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 f	100 \pm 0.0 e	100 \pm 0.0 d
Kontrol (Saf su+Etanol)	-	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a	0.0 \pm 0.0 a

Çizelge 4. *Artemisia santanicum* L. ve *Artemisia absinthium* L. uçucu yağlarının çam keseböceği (*Thaumetopoea pityocampa*)'nin 4. dönem larvaları üzerine larvasidal etkisi

4. Dönem larva					
Uçucu yağlar	Doz (µL petri ⁻¹)	Ölüm (%)			
		Maruz kalma süresi (Saat)			
		12	24	36	48
<i>Artemisia santanicum</i>	10	10.0 ± 5.77 b	33.3 ± 6.66 b	36.6 ± 3.33 b	40.0 ± 0.0 b
	15	20.0 ± 0.0 c	43.3 ± 3.33 cd	50.0 ± 10.0 bc	56.6 ± 6.66 cd
	20	26.6 ± 3.33 c	36.6 ± 6.66 bc	43.3 ± 6.66 bc	46.6 ± 3.33 bc
<i>Artemisia absinthium</i>	10	23.3 ± 3.33 c	36.6 ± 3.33 bc	46.6 ± 6.66 bc	50.0 ± 5.77 bcd
	15	26.6 ± 3.33 c	36.6 ± 3.33 bc	40.0 ± 5.77 b	43.3 ± 6.66 b
	20	36.6 ± 3.33 d	50.0 ± 0.0 d	56.6 ± 6.66 c	60.0 ± 5.77 d
P. Kontrol (Dimilin® 25 WP)	15	100 ± 0.0 e	100 ± 0.0 e	100 ± 0.0 d	100 ± 0.0 e
Kontrol (Saf su+Etanol)	-	0.0 ± 0.0 a	0.0 ± 0.0 a	0.0 ± 0.0 a	0.0 ± 0.0 a

Çizelge 5. *Artemisia santanicum* L. ve *Artemisia absinthium* L. uçucu yağlarının çam keseböceği (*Thaumetopoea pityocampa*)'nin 5. dönem larvaları üzerine larvasidal etkisi

5. Dönem larva					
Uçucu yağlar	Doz (µL petri ⁻¹)	Ölüm (%)			
		Maruz kalma süresi (Saat)			
		12	24	36	48
<i>Artemisia santanicum</i>	10	16.6 ± 6.66 b	26.6 ± 3.33 b	36.6 ± 6.66 bc	43.3 ± 6.66 b
	15	30.0 ± 5.77 c	43.3 ± 6.66 c	46.6 ± 3.33 c	56.6 ± 6.66 c
	20	53.3 ± 6.66 d	63.3 ± 8.81 d	70.0 ± 0.0 d	80.0 ± 5.77 d
<i>Artemisia absinthium</i>	10	10.0 ± 5.77 ab	20.0 ± 10.0 b	30.0 ± 11.5 b	40.0 ± 5.77 b
	15	10.0 ± 5.77 ab	20.0 ± 0.0 b	33.3 ± 3.33 bc	36.6 ± 3.33 b
	20	30.0 ± 5.77 c	46.6 ± 3.33 c	63.3 ± 8.81 d	66.6 ± 6.66 c
P. Kontrol (Dimilin® 25 WP)	15	100 ± 0.0 e	100 ± 0.0 e	100 ± 0.0 e	100 ± 0.0 e
Kontrol (Saf su+Etanol)	-	0.0 ± 0.0 a	0.0 ± 0.0 a	0.0 ± 0.0 a	0.0 ± 0.0 a

Çizelge 6. *Artemisia santanicum* L. ve *Artemisia absinthium* L. uçucu yağlarının çam keseböceği (*Thaumetopoea pityocampa*)'nin tüm larva dönemleri üzerindeki LD₅₀ ve LD₉₀ değerleri

1. Dönem larva				
	LD ₅₀ (limitler)	LD ₉₀ (limitler)	X ²	Eğim ± SE (limitler)
<i>Artemisia santanicum</i>	0.610 (0.041-0.970)	2.112 (1.533-6.441)	4.571	2.377 ± 0.899 (0.616-4.139)
<i>Artemisia absinthium</i>	*	*	*	*
2. Dönem larva				
	LD ₅₀ (limitler)	LD ₉₀ (limitler)	X ²	Eğim ± SE (limitler)
<i>Artemisia santanicum</i>	0.752 (0.147-1.113)	2.703 (1.941-8.839)	11.022	2.306 ± 0.790 (0.759-3.853)
<i>Artemisia absinthium</i>	0.845 (0.485-1.057)	1.657 (1.357-2.493)	6.247	4.383 ± 1.198 (2.036-6.731)
3. Dönem larva				
	LD ₅₀ (limitler)	LD ₉₀ (limitler)	X ²	Eğim ± SE (limitler)
<i>Artemisia santanicum</i>	0.860 (0.000-0.1384)	6.304 (3.132-4.477)	3.013	1.481 ± 0.711 (0.088-2.874)
<i>Artemisia absinthium</i>	0.731 (*)	16.092 (*)	8.509	0.955 ± 0.695 (0.409-2.318)
4. Dönem larva				
	LD ₅₀ (limitler)	LD ₉₀ (limitler)	X ²	Eğim ± SE (limitler)
<i>Artemisia santanicum</i>	2.400 (*)	1373.981 (*)	2.555	0.465 ± 0.673 (0.855-1.785)
<i>Artemisia absinthium</i>	1.553 (*)	2073.885 (*)	4.001	0.410 ± 0.672 (0.907-1.727)
5. Dönem larva				
	LD ₅₀ (limitler)	LD ₉₀ (limitler)	X ²	Eğim ± SE (limitler)
<i>Artemisia santanicum</i>	1.320 (0.544-1.814)	5.970 (3.404-115.5)	4.393	0.465 ± 0.673 (0.578-3.332)
<i>Artemisia absinthium</i>	2.020 (*)	21.811 (*)	5.440	1.240 ± 0.682 (0.097-2.577)

*Değerler çok yüksektir

SONUÇ

Çalışma sonuçlarına göre uçucu yağların uygulama dozu ve zaman arttıkça (*A. santanicum*'un uçucu yağının 4. larva dönemine karşı etkisi hariç) ölüm oranlarının da giderek arttığı tespit edilmiştir. Uygulama dozlarına göre ölüm oranları kıyaslandığında, en fazla ölümler (% 100 oranında) iki uçucu yağın en yüksek dozunda (20 µL petri⁻¹) meydana gelmiştir. En az ölümlerin ise *A. santanicum*'un uçucu yağı için 4. dönem larvalarında, *A. absinthium*'un uçucu yağı için ise 5. dönem larvalarında meydana gelmiştir.

KAYNAKLAR

- Aksoy S, 1982. Bazı Organik Sentetik İnkisitlerin Etki Mekanizmaları. Türkiye Bitki Koruma Dergisi, 6: 111-126.
- Breuer M, Devkota B, 1990. Studies on the importance of nest temperature of *Thaumetopoea pityocampa* (Den. & Schiff.) (Lep., Thaumetopoeidae). Journal of Applied Entomology, 109: 331-335.
- Çanakçıoğlu H, 1993. Orman Entomolojisi (Özel Bölüm), İstanbul Üniversitesi Yayın No: 3623, İstanbul, Fakülte Yayın No: 382, 385s.
- Çetin H, Erler F, Yanıkoğlu A, 2006. Toxicity of essential oils extracted from *Origanum onites* L. and *Citrus aurantium* L. against the pine processionary moth, *Thaumetopoea wilkinsoni* Tarns. Folia Biologica, (Krakow), 54: 153-157.
- Ecevit O, 1988. Zirai Mücadele İlaçları ve Çevreye Olan Etkileri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 34.
- Ertuğrul B, 2002. Çam Kesenböceğinin Dünü, Bugünü ve Yarını. Ülkemiz Ormanlarında Çam Kesenböceği Sorununun ve Çözüm Önerileri Sempozyumu, 24- 25 Nisan, 2002. Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- Finney D.J, 1971. Probit Analysis. 3rd Ed. London, Cambridge University Press.
- Güncan A, Durmuşoğlu E, 2004. Bitkisel Kökenli Doğal İnkisitler Üzerine Bir Değerlendirme, Ekim 2004, Hasad, 233: 26-32.
- Kanat M, Sivrikaya F, Sezer M, 2002. Kahramanmaraş Yöresindeki Kızılçamlarda (*P. brutia*) Çam Kesenböceği (*T. pityocampa*) Zararının Çap Artımına Etkisi, Ülkemiz Ormanlarında Çam Kesenböceği Sorunu ve Çözüm Önerileri Sempozyumu Bildiri Kitabı, 226s., Kahramanmaraş.
- Kesdek M, Bayrak N, Kordali S, Usanmaz A, Contuk G, Ercisli S, 2013. Larvicidal effects of some essential oils against larvae of the pine processionary moth (*Thaumetopoea pityocampa* (Denis & Schiffermüller)) (Lepidoptera: Thaumetopoeidae), Egyptian Journal of Biological Pest Control, 23 (2): 201-207.
- Kesdek M, Kordali S, Çoban K, Usanmaz A, Ercisli S, 2014. Larvicidal effect of some plant extracts on the pine processionary moth, *Thaumetopoea pityocampa* (Denis & Schiffermüller) in laboratory conditions. Acta Scientiarum Polonorum, Hortorum Cultus, 13(5): 145-162.
- Kesdek M, Kordali S, Usanmaz A, Ercisli S, 2015. The toxicity of essential oils of some plant species against adults of Colorado potato beetle, *Leptinotarsa decemlineata* Say (Coleoptera: Chrysomelidae), Comptes Rendus de L'Acad'emie Bulgare des Sciences, 68: 1, 127-136.
- Bununla birlikte, uygulanan iki uçucu yağın 10, 15 ve 20 µL petri⁻¹'lik dozlarına ve 12., 24., 36. ve 48. saatlerindeki ölüm oranlarına bakıldığında, dozlar arasındaki ölüm oranlarının birbirinden oldukça farklı olduğu kaydedilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, elde edilen veriler *A. santanicum* ve *A. absinthium* bitkilerinden elde edilen uçucu yağların, milli değerlerimizden biri olan ormanlarımızın en önemli zararlarından çam kesenböceği (*T. pityocampa*)'nin larvalarına karşı mücadelede kullanılabileceğini göstermektedir. Bu çalışmanın daha sonraki çalışmalara bir kaynak olabileceğini ümit edilmektedir.
- Kordali S, Aslan İ, Çalınur Ö, Çakır A, 2006. Toxicity of essential oils isolated from three *Artemisia* species and some of their major components to granary weevil, *Sitophilus granarius* (L.) (Coleoptera: Curculionidae). Industrial Crops and Products, 23: 162-170.
- Kordali S, Çakır A, Özer H, Çakmakçı R, Kesdek M, Mete E, 2008. Antifungal, phytotoxic and insecticidal properties of essential oil isolated from Turkish *Origanum acutidens* and its three components, carvacrol, thymol and p-cymene, Bioresource Technology, 99 (18): 8788-8795.
- Köse M, 2007. Çam Kesenböceği (*Thaumetopoea pityocampa*)' nin Farklı Bonitet ve Yaşlardaki Kızılçamların (*Pinus brutia*) Çap ve Boy Artımlarına Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 27s.
- Lüleyap Ü, 1996. Çukurova Bölgesindeki Sivrisineklerde Gelişen Fizyolojik İnkisit Direncinin İncelenmesi. (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Adana, 187s.
- Özdemir M.H, 2002. Çam Kesenböceği ile Adacıklarla Mücadele Yöntemi, Ülkemiz Ormanlarında Çam Kesenböceği Sorunu ve Çözüm Önerileri Sempozyumu Bildiri Kitabı, 226s, Kahramanmaraş.
- Regnault-Roger C, Hamraoui A, Holeman M, Theron E, Pinel R, 1993. Insecticidal effect of essential oils from Mediterranean plant upon *Acanthoscelides obtectus* Say (Coleoptera.: Bruchidae), a pest of kidney bean (*Phaseolus vulgaris*). Journal of Chemical Ecology, 19, 1233-1244.
- Peter G, 1984. Plant pests and their control. Fenemore, London, 236s.
- Shaaya E, Ravyd U, Paster N, Kostjukovsky M, Menasherov M, Plotkyn S, 1993. Essential oils and their components as active fumigants against several species of stored product insects and fungi. Acta Horticulturae, 344: 131-137.
- Tan A, 1992. Türkiye'de Bitkisel Çeşitlilik ve Bitki Genetik Kaynakları. Journal of A. A. R. I., 2: 50-64.
- Turanlı F, Çabuk M, Kısmalı Ş, Gelbic İ, 2006. *Bacillus thuringiensis* var. *tenebrionis*'in *Leptinotarsa decemlineata* (Say.) (Coleoptera: Chrysomelidae) Larvalarının Orta barsağına Etki Sürecinin Histolojik Yöntemlerle Belirlenmesi. Türkiye Entomoloji Dergisi, 30 (2): 137-150.
- Yelekçi K, Acımlı G.M, Soran H, 1980. *Melia azedarach* L. Meyvelerinden Çıkarılan Özümlerin Çam Kesenböceği (*Thaumetopoea pityocampa*) Schiff (Lepidoptera: Thaumetopoeidae) Tırtıllarına Etkisi. Doğa Bilim Dergisi, Temel Bilim, 5: 69-71.
- Yıldırım E, Kesdek M, Kordali S, 2005. Effects of essential oil of three plant species on *Tribolium confusum* du Val and *Sitophilus granarius* (L.) (Coleoptera: Tenebrionidae and Curculionidae). Fresenius Environmental Bulletin, 14 (7): 574-578.

Bazı Ağır Metallerin Yem Şalgamı'nda (*Brassica rapa* L. var. *rapa*) Tohum Çimlenmesi ve Fide Büyümesi Üzerine Etkisi

Cennet ÖZAY¹

ÖZET: Bu çalışmada, Brassicaceae familyasına ait olan yem şalgamının (*Brassica rapa* L. var. *rapa*) tohumlarına farklı konsantrasyonlarda (0.5, 1, 3, 5 ve 7.0 mM) nitrat tuzu şeklinde uygulanan bazı ağır metallerin (Pb, Cu, Cd ve Mn) tohum çimlenmesi ve kök-gövde gelişimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tohumlar yüzey sterilizasyonu sonrası, ağır metallerin belirlenen konsantrasyonlardaki 5 ml'lik çözeltilerinde, kontrol grubu ise distile su içerisinde 6 saat şişirilmeye bırakılmıştır. Bu süre sonunda şişme ortamından alınan tohumlardan, 9 cm'lik plastik petripler içerisindeki 5 ml şişme ortamı sıvısıyla ıslatılmış çift katlı kaba filtre kağıtlarının üzerine, her bir petriye 25'er tohum gelecek şekilde ekim yapılmıştır. Ekimden hemen sonra kapağı kapatılan petripler bitki büyüme kabine kaldırılmış ve 72 sa süreyle 23±1 °C'de karanlık ortamda çimlenmeye bırakılmıştır. Radikula belirimi esasına göre tohumların çimlenme oranları 72 saat sonunda tespit edilmiştir. Ayrıca süre sonunda her bir gruptaki tohumların kök ve gövde uzunlukları da ölçülerek kaydedilmiştir. Tohum çimlenmesi ile kök ve gövde büyümesinin, uygulanan ağır metal konsantrasyonlarındaki artışa paralel olarak azaldığı belirlenmiştir. Pb'ye toleranslı olduğu bilinen yem şalgamının tohumlarında Mn'dan sonra en yüksek çimlenme yüzdesinin Pb uygulamasında görülmesi, bu türün toksisite eşik değerinin yüksek olduğunu kanıtlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, *Brassica rapa* L. var. *rapa*, çimlenme, kök-gövde gelişimi.

Effect of Some Heavy Metals on Seed Germination and Seedling Growth in Fodder Turnip (*Brassica rapa* L. var. *rapa*)

ABSTRACT: In this study, effect of some heavy metals (Pb, Cu, Cd ve Mn) in the form of nitrate salt at different concentrations (0.5, 1, 3, 5 ve 7.0 mM) on seed germination and root-shoot growth in *Brassica rapa* L. var. *rapa* (fodder turnip) were investigated. After surface sterilization, the seeds were allowed to inflate in 5 ml solutions at the determined concentrations of heavy metals, while the control group was inflated in distilled water for 6 hours. At the end of this period, the seeds taken from the swelling medium were sown on the double layer rough filter papers, which were soaked in 5 ml of swelling medium liquid in 9 cm plastic petri-dishes, with 25 seeds on each dishes. Immediately after sowing, the petri-dishes were covered and kept into plant growth cabinet to germinate in the dark at 23 ± 1 °C for 72h. The germination rates of seeds were determined at the end of 72 hours on the basis of radicle formation. At the end of the period, root and shoot lengths of the germinated seeds in each group were also measured and recorded. It has been determined that seed germination and root-shoot growth decrease in parallel with the increase in applied heavy metal concentrations. Detection of the highest germination percentage of fodder turnip (known as Pb-tolerant) in Pb treatment after Mn proves that the toxicity threshold value of this species is high.

Keywords: Heavy metal, *Brassica rapa* L. var. *rapa*, germination, root-shoot growth.

¹ Cennet ÖZAY (0000-0002-1120-6122), Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Denizli, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Cennet ÖZAY, cennetozay@hotmail.com

GİRİŞ

Çevre kirliliği dünyada öncelik verilmesi gereken en önemli problemlerden biridir. İnsan aktiviteleri, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde geçtiğimiz yüzyılda geniş alanların kirlenmesine sebep olmuştur. Ağır metaller ve pestisitler, çözücüler, patlayıcılar ve poliaromatik hidrokarbonlar gibi organik bileşikler en önemli kirleticilerden olup düşük dozlarda dahi toksik etki gösterebilmektedirler. Biyosferin ağır metallere kirlenmesi endüstri devrimi ile başlamış olup (Memon and Schröder, 2009), insanoğlu, endüstriyel atıklar ve dumanlar, tarımsal uygulamalar, araç egzozları, enerji ve yakıt üretimi, madencilik gibi farklı yollarla çevrenin ağır metal oranını arttırmaktadır.

En yaygın bulunan ağır metal kirleticileri Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni ve Zn'dur (Jadia and Fulekar, 2008). Bu metallerin bazıları (iz metaller) düşük dozda bitkiler için gerekli iken, yüksek dozda bitkilerde toksik etkiye neden olmaktadır. Örneğin Cu, Mn ve Zn bitki büyümesi için gerekli iz elementlerdir, ancak yüksek miktarlarda toksik olup birçok biyolojik sürece zarar vermektedirler. Buna karşılık Pb ve Cd genellikle bitkiler için gerekli olmayan metaller olarak bilinir ve her ikisinin de bitkilerin fotosentez sistemine, klorofil sentezine etkileri bulunmaktadır. Bitkide bu metallerin etkileri kloroza, biyokütle azalmasına, kök gelişiminin engellenmesine neden olurken, en sonunda bitkinin ölümüne yol açmaktadır (Tang et al., 2009).

Bitkilerin ağır metal toksisitesine karşı toleransları bitki türüne, element türüne, strese maruz kalma süresine ve strese maruz kalan doku veya organın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bazı bitkilerin topraktan ağır metal alımında yüksek oranda etkili olduğu ve bu tür bitkilerin ağır metal toksisitesine karşı toleranslı olduğu belirlenmiştir. Hiperakümülatör olarak da isimlendirilen bu bitkilerin arasında Brassicaceae, Euphorbiaceae, Asteraceae, Lamiaceae ve Scrophulariaceae gibi familya üyeleri sayılabilir (Cunningham and Ow, 1996).

Tohum çimlenmesi ve fide gelişimi aşamasında metallere karşı verilen tepkilerle ilgili olarak türler içinde veya türler arasında varyasyonların olduğu vurgulanmaktadır. (Kranner and Colville, 2011). Yapılan birçok çalışmayla ağır metal stresinin bitki türüne göre farklı derecede etki gösterdiği ve bunun da bitki türünün sahip olduğu tolerans mekanizmalarıyla alakalı olduğu anlaşılmaktadır. Metal toleranslı

bitkilerin ve hiperakümülatör türlerin tohumlarında toksisite eşik değeri toleranslı olmayan türlerin eşik değerinden daha yüksektir. Genel olarak her bir ağır metalin türler üzerindeki toksik etkisinin ve türün her bir metale karşı göstereceği tolerans seviyesinin farklı olduğu kanaatine varılmıştır (Kranner and Colville, 2011).

Bu çalışmada bazı ağır metallerin (Pb, Cu, Cd ve Mn), Brassicaceae familya üyesi olan yem şalgamında (*Brassica rapa* L. var. *rapa*) tohum çimlenmesi ve kök-gövde gelişimini ne ölçüde etkiledikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bitki Materyali

Bitki materyali olarak, Turpgiller (Brassicaceae) familyasından yem şalgamı (*Brassica rapa* L. var. *rapa* cv. Siloganova) kullanılmıştır. Yem şalgamındaki çeşit sayısı sınırlıdır. Piyasada Siloganova, Polybra, Agressa, Vobra adında tescilli çeşitler mevcuttur. Yem şalgamı tohumları, ticari bir firmadan temin edilmiştir. Siloganova çeşidi "diploid" olup Almanya'da bulunan "Bruno Nebelung Co." Firması tarafından ıslah edilmiş ve üretimi yapılmaktadır.

Çimlenme Deneyleri

Ağır metal olarak kurşun (Pb^{++}), bakır (Cu^{++}), kadmiyum (Cd^{++}) ve mangan (Mn^{++})'ın nitrat tuzları ($(Pb(NO_3)_2, Cu(NO_3)_2, Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ve $Mn(NO_3)_2$) kullanılmıştır. Tohumlar, yüzey sterilizasyonu için %10'luk sodyum hipoklorit ($NaOCl$) çözeltisi ile 15 dakika muamele edilmiş ve daha sonra distile su ile en az 5 kere yıkanarak farklı konsantrasyonlarda (0.5, 1, 3, 5 ve 7.0 mM) hazırlanan ağır metal çözeltilerinde, kontrol grubu ise distile su içerisinde 6 saat süre ile şişirilmiştir. Bu süre sonunda şişme ortamından alınan tohumlardan, 9 cm'lik plastik petriyer içerisindeki 5 mL şişme ortamı sıvısıyla ıslatılmış çift katlı filtre kağıtlarının üzerine, her bir petriye 25'er tohum gelecek şekilde ekim yapılmıştır. Her bir seri 3 tekrarlı olarak yürütülmüştür. Ekimden hemen sonra kapağı kapatılan petriyer bitki büyüme kabinine kaldırılmış ve 72 saat süreyle 23 ± 1 °C'de karanlık ortamda çimlenmeye bırakılmıştır. Radikula belirimi esasına göre tohumların çimlenme oranları 72 saat sonunda tespit edilmiştir. Ayrıca süre sonunda her bir gruptaki tohumların kök ve gövde uzunlukları da ölçülerek kaydedilmiştir.

İstatistiksel Değerlendirme

Elde edilen veriler, SPSS programında Oneway ANOVA Tukey HSD çoklu karşılaştırma testi ile istatistiksel açıdan değerlendirilmiş ve $p < 0.05$ önemli düzey olarak kabul edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

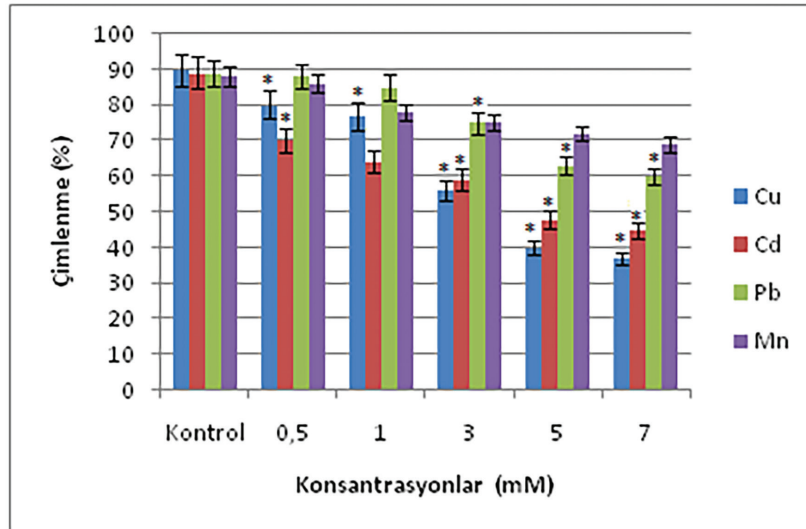
Tohum Çimlenmesi

Brassica rapa L. var. *rapa* tohumlarının Pb, Cu, Cd ve Mn'in farklı konsantrasyonlarında (0.5, 1, 3, 5 ve 7.0 mM) belirlenen çimlenme yüzdeleri (%) Şekil 1'de verilmiştir. Tüm gruplarda en yüksek çimlenme yüzdesi kontrol grubunda gözlenirken, Mn hariç diğer ağır metal uygulamaları ile kontrol arasındaki fark anlamlı ($p < 0.05$) bulunmuştur. En düşük çimlenme yüzdesi 7 mM Cu uygulamasında görülürken, Cu'nun kontrol grubuna göre çimlenmeyi %58.9 oranında düşürdüğü tespit edilmiştir. Bitki büyümesi için gerekli bir iz element olan Mn, en yüksek konsantrasyonda tohum çimlenmesi üzerinde düşük oranda (%21.5) negatif etki göstermiştir. Bitkiler için gerekli olmayan Pb ise en yüksek konsantrasyonda çimlenmeyi %32.5 oranında engellemiştir yani toksisite eşik değeri yüksektir. Bu sonuç bize *Brassica rapa* L. var. *rapa* tohumlarının Pb'a olan toleransını göstermektedir.

Ağır metaller biyolojik döngü içinde en önemli zararlarını bitkilerde meydana getirmektedir (Peralta-Videa et al., 2004). Tohum çimlenmesi, bir bitkinin

yaşam döngüsü içerisindeki en önemli aşamalardan bir tanesidir ve mevcut çevreye son derece duyarlıdır (Kuriakose and Prasad, 2008). Bu sebeple tohum çimlenmesi ve kök uzama çalışmaları çevredeki değişimlerin biyolojik olarak takibinde hassaslığından, basitliğinden ve düşük maliyetinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Siddiqui et al., 2011).

Bitki tohumlarının Pb stresi altında çimlenme yeteneklerinde farklı tepkiler rapor edilmiştir. Kontrol grubuna göre, 1 mM $PbCl_2$ ile muamele edilen mercimek (*Lens culinaris* Medik.) tohumlarında çimlenmenin %10 oranında (Kıran ve Şahin, 2005), pirinç (*Oryza sativa*) tohumlarında ise (Verma and Dubey, 2003) % 30 oranında azaldığı rapor edilmiştir. 0.5-8.0 mM $PbCl_2$ ile muamele edilen buğday (*Triticum aestivum* L.) ve salatalık (*Cucumis sativus* L.) tohumlarında en yüksek kurşun konsantrasyonlarında bile % 20'yi aşmayan çimlenme kayıpları gözlenmiştir (Munzuroğlu ve Geçkil, 2002). Ağır metal stresine maruz bırakılan bitki türlerinin farklı çimlenme tepkileri vermeleri, tohum kabuklarının ağır metalleri farklı oranlarda tohum içine geçirmeleri şeklinde açıklanmıştır (Li et al., 2005). Çimlenmeyi etkileme oranları bakımından uygulanan ağır metaller çoktan aza doğru $Cu > Cd > Pb > Mn$ şeklinde sıralanmıştır. *Brassica rapa* var. *turnip* bitkisinde Cd, Cr ve Pb'nin tohum çimlenmesi ve fide büyümesi üzerine etkileri incelenmiş ve her iki parametre için de etkili olan ağır metaller çoktan aza doğru $Cd > Cr > Pb$ şeklinde sıralanmıştır (Siddiqui et al., 2014).

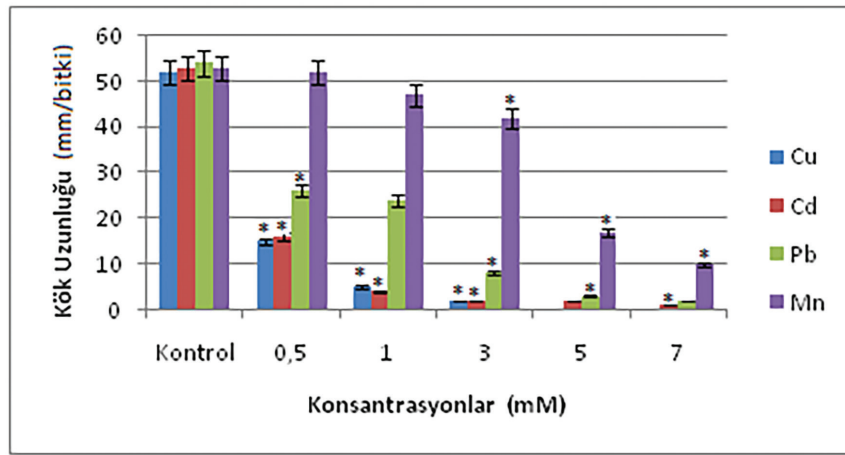


Şekil 1. *Brassica rapa* L. var. *rapa* tohumlarının Pb, Cu, Cd ve Mn'in farklı konsantrasyonlarında belirlenen çimlenme yüzdeleri. *Ortalamalar arasındaki fark 0.05 seviyesinde önemli.

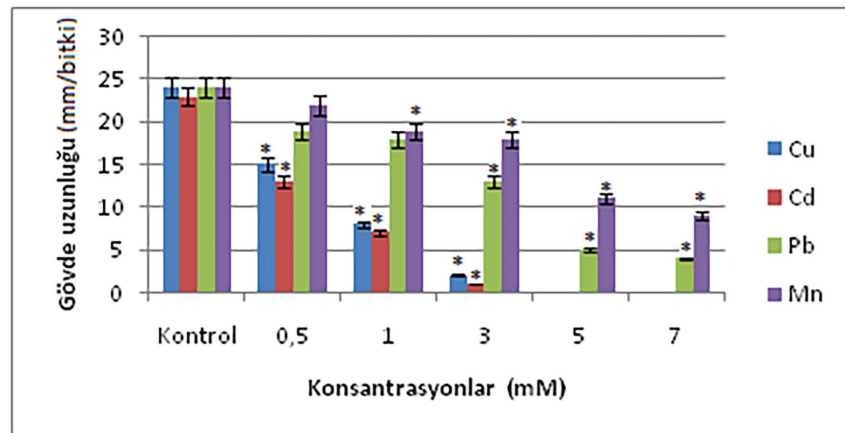
Kök-Gövde Gelişimi

Uygulanan metal serilerine göre tohumlarda saptanan kök uzunluğu (mm), gövde uzunluğu (mm) ve kök/gövde oranı sırasıyla Şekil 2, 3 ve 4'de gösterilmiştir. Ölçülen kök ve gövde uzunlukları ağır metal konsantrasyonunun artışına bağlı olarak önemli düzeyde ($P<0.05$) azalmıştır. Beş ve 7 mM Cu uygulaması kök ve gövde uzamasını tamamen inhibe etmiştir. Cd uygulamasında kontrol grubu kök uzunluğu 53.00 ± 2.66 mm iken 7 mM Cd'da kök uzunluğu 1.00 ± 0.64 mm'ye düşmüştür. Yani 7 mM Cd uygulaması kök uzunluğunu % 98.1 oranında azaltmıştır. Beş ve 7 mM Cd uygulaması ise gövde uzamasını tamamen durdurmuştur. Cu ve Cd uygulaması, özellikle 1 mM'dan sonra gövde uzamasını köke göre daha fazla etkilemiştir. Mn'in tüm konsantrasyonlarında gövde köke göre daha çok etkilenmiştir. Buradan gövdenin Mn'a karşı daha hassas olduğu sonucuna ulaşılabılır. Pb uygulamasında ise kontrol, 0.5 ve 1 mM'da gövde

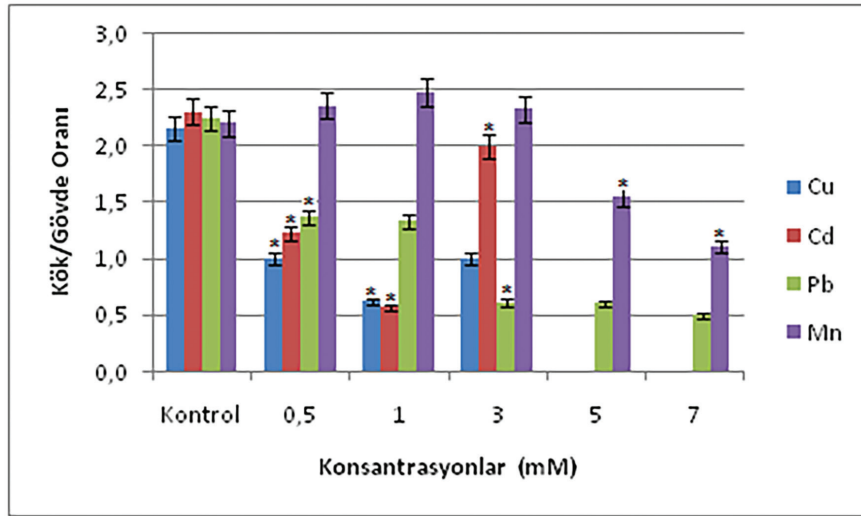
daha çok etkilenirken 3, 5 ve 7 mM'da kökler daha çok etkilenmiştir. Gövdenin daha az zarar görmesi, kök sistemindeki endodermisin kurşuna karşı bir bariyer oluşturarak kurşunun bitki gövdesine taşınmasının engellenmesiyle açıklanmaktadır (Verma and Dubey, 2003). Kök büyümesindeki inhibisyonun nedeni olarak kök meristemindeki hücrelerin uzamasının ve/veya hücre bölünmesinin zarar görmesi gösterilmektedir (Sharma and Dubey, 2005). Kök uzama aşamasının uygulanan tüm ağır metallerin toksik etkisine karşı tohum çimlenme aşamasından daha hassas olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun sebebi tohum kabuğunun metal alınımına karşı bariyer olarak rol almasından kaynaklanabilir (Li et al., 2005). Kök/gövde oranında tüm metaller için en yüksek ortalama değer Mn hariç kontrol gruplarında hesaplanırken, en düşük ortalama değer ise 7 mM Pb grubunda (0.50 ± 0.15) hesaplanmıştır. Beş ve 7 mM Cu ile Cd uygulaması için kök/gövde oranı belirlenememiştir.



Şekil 2. *Brassica rapa* L. var. *rapa* tohumlarının Pb, Cu, Cd ve Mn'in farklı konsantrasyonlarında belirlenen kök uzunlukları (mm). *Ortalamalar arasındaki fark 0.05 seviyesinde önemli.



Şekil 3. *Brassica rapa* L. var. *rapa* tohumlarının Pb, Cu, Cd ve Mn'in farklı konsantrasyonlarında belirlenen gövde uzunlukları (mm). *Ortalamalar arasındaki fark 0.05 seviyesinde önemli.



Şekil 4. *Brassica rapa* L. var. *rapa* tohumlarının Pb, Cu, Cd ve Mn'in farklı konsantrasyonlarında belirlenen kök/gövde oranları. *Ortalamalar arasındaki fark 0.05 seviyesinde önemli.

Bitki kök ve fideleri absorbe edilen kurşuna karşı büyüme hızlarını değiştirerek cevap verirler (Sharma and Dubey, 2005). Düşük kurşun konsantrasyonları ile muamele edilen *Lupinus luteus*, *Sesamum indicum*, *Sinapis alba* (hardal) *Raphanus sativus* (turp) ve *Lactuca sativa* tohumlarının çimlenmesinde, fidelerin kök ve gövde uzunluklarında, kontrole göre belirgin bir farkın olmadığı, ancak yüksek kurşun konsantrasyonlarında tohumların çimlenmelerinde, kök ve gövdenin uzamasında konsantrasyon artışıyla birlikte azalma olduğu, ayrıca kökün gövdeye göre daha fazla etkilendiği bildirilmiştir (Fargasova, 1994). Farklı konsantrasyonlarda Pb(NO₃)₂ uygulamalarının *Brassica pekinensis* Rupr. (Xiong, 1998) ve *Brassica juncea* L. (Jiang and Liu, 1999)'de kök ve fide gelişimini engellediği bildirilmiştir. Bazı ağır metallerin, Hint hardalı (*Brassica juncea*)'nın kök ve gövde uzaması üzerine olan etkileri incelendiğinde; Pb, Ar, Cd ve Ni'in Se, Cr ve Cu'a göre kök ve gövde uzamasında daha çok azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir (Sen et al., 2013). *Brassica juncea*'nın iki farklı genotipi üzerinde yapılan bir çalışmada (Chaturvedi, 2004) artan Cd konsantrasyonuna bağlı kök ve gövde gelişiminde önemli derecede bir azalmalar gözlenmiştir. Bulgularımıza göre, tüm ağır metal solüsyonlarının konsantrasyonundaki artış ile kök ve gövde büyümesinin inhibisyonu arasında pozitif bir korelasyon gözlenmiştir.

Gövde kuru ağırlığında 1000 mg/kg'dan daha fazla Cu, Co, Cr, Ni ve Pb ya da 10.000 mg/kg'dan

daha fazla Fe, Mn ve Zn depo edebilen bitkiler, yüksek seviyede metal biriktirici (hiperakümülatör) olarak tanımlanmaktadır (Baker and Brooks, 1989; Market, 2003).

Günümüzde topraktaki ağır metal kirliliğinin temizlenmesinde (fitoremediasyon) ağır metallerle toleranslı ve hiperakümülatör bitkiler kullanılmaktadır. Biyokütlesi fazla, gelişmiş bir kök sistemine sahip ve hızlı büyüyen bitkiler bu bağlamda tercih edilmektedir ve bu tip özelliklere sahip bitkilerin tespit edilmesi önem kazanmaktadır. Daha önceki çalışmalarda *B. juncea*, *B. napus*, ve *B. oleracea* gibi *Brassica* türlerinde yüksek seviyelerde metal birikimi (hiperakümülatör) gözlenmiştir (Ali et al., 2014; Gill et al., 2015; Nanda-Kumar et al., 1995). Çalışma materyali olan yem şalgamının (*Brassica rapa* L. var. *rapa*) kök ve gövdesinde kurşun biriktirme bakımından oldukça kabiliyetli olduğu daha önceki bir çalışmada tespit edilmiştir. ICP-OES analizleri, yem şalgamının 1, 3 ve 5 mM Pb uygulamasında, toprak üstü kısmında 1000 mg/kg'dan daha fazla Pb biriktirme yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir.

Büyüme ortamındaki artan Pb konsantrasyonuna bağlı Pb alımında bir artış gözlenirken köklerde daha fazla Pb birikimi olduğu belirlenmiştir. Toprak üstü kısmındaki Pb miktarı 7773.20 ± 56.97 mg/kg iken kökte ise bu miktar 13829.60 ± 147.36 mg/kg olarak ölçülmüştür (Cenkci et al., 2010). Elde edilen bu veriler, yem şalgamının hiperakümülatör potansiyele sahip olduğuna işaret eder.

SONUÇ

Pb'ye toleranslı olduğu bilinen yem şalgamının tohumlarında Mn'dan sonra en yüksek çimlenme yüzdesinin Pb uygulamasında görülmesi, bu türün toksisite eşik değerinin yüksek olduğunu kanıtlamaktadır. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmanın çimlenme aşamasında yapılması,

metallerin olası etkilerinin daha hızlı ortaya konulması açısından faydalı olmuştur. İleriki çalışmalarda, aynı konsantrasyonlarda Pb'den daha yüksek çimlenme oranına sahip olan Mn'ın fide gelişimi evresinde kök ve gövde dokularında Mn biriktirme oranına bakılarak yem şalgamının Mn hiperakümülatörü olup olmadığı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Ali B., Qian P., Jin R., Ali S., Khan M., Aziz R., et al. 2014. Physiological and ultra-structural changes in *Brassica napus* seedlings induced by cadmium stress. *Biologia Plantarum*, 58 131–138.
- Baker AJM, Brooks RR, 1989. Terrestrial Higher Plants Which Hyperaccumulate Metallic Elements—A Review of Their Distribution, Ecology and Phytochemistry. *Biorecovery*, 1: 81-126.
- Cenkci S, Cigerci IH, Yıldız M, Özay C, Bozdağ A, Terzi H, 2010. Lead contamination reduces chlorophyll biosynthesis and genomic template stability in *Brassica rapa* L. *Environmental and Experimental Botany*, 67(3): 467- 473.
- Chaturvedi I, 2004. Phytotoxicity of cadmium and its effect on two genotypes of *Brassica juncea* L. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 16(2): 01-08.
- Cunningham SD, Ow DW, 1996. Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiology*, 110: 715-719.
- Fargasova A, 1994. Effect of Pb, Cd, Hg, As and Cr on germination and root growth of *Sinapis alba* seeds. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 52: 452-456.
- Gill RA, Zang L, Ali B, Farooq MA, Cui P, Yang S, Ali S, Zhou W, 2015. Chromium-induced physio-chemical and ultrastructural changes in four cultivars of *Brassica napus* L. *Chemosphere*, 120: 154-164.
- Jadia CD, Fulekar MH, 2008. Phytoremediation: The application of vermicompost to remove zinc, cadmium, copper, nickel and lead by sunflower plant. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5): 547-558.
- Jiang WS, Liu DH, 1999. Effects of Pb²⁺ on root growth, cell division and nucleolus of *Brassica juncea* L. *Israel Journal of Plant Sciences*, 47: 153-156.
- Kıran Y, Şahin A, 2005. Kurşunun *Lens Culinaris* Medik. Tohumlarının Çimlenmesi, Kök Gelişimi Ve Kök Ucu Hücreleri Üzerindeki Mitotik Etkileri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18(1): 17-25.
- Kranner I, Colville L, 2011. Metals and seeds: Biochemical and molecular implications and their significance for seed germination. *Environmental and Experimental Botany*, 72: 93-105.
- Kuriakose SV, Prasad MNV, 2008. Cadmium stress affects seed germination and seedling growth in *Sorghum bicolor* (L.) Moench by changing the activities of hydrolyzing enzymes. *Plant Growth Regulation*, 54: 143-156.
- Li WQ, Khan MA, Yamaguchi S, Kamiya Y, 2005. Effects of heavy metals on seed germination and early seedling growth of *Arabidopsis thaliana*. *Plant Growth Regulation*, 46: 45-50.
- Market B, 2003. Element concentration in ecosystems. International Institute of Advanced Ecological and Economic Studies, Zittau, Germany.
- Memon AR, Schröder P, 2009. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(2): 162-175.
- Munzuroğlu O, Geçkil H, 2002. Effects of metals on seed germination, root elongation, and coleoptile and hypocotyl growth in *Triticum aestivum* and *Cucumis sativus*. *Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 203-213.
- Nanda-Kumar PBA, Dushenkov V, Motto H, Raskin I, 1995. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science and Technology*, 29: 1232-1238.
- Özay C, Mammadov R, 2013. Ağır Metaller ve Süs Bitkilerinin Fitoremediasyonda Kullanılabilirliği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15: 67-76.
- Peralta-Videa JR, Rosa G, Gonzalez JH, Gardea-Torresdey JL, 2004. Effects of The Growth Stage on The Heavy Metal Tolerance of Alfalfa Plants. *Advances in Environmental Research*, 8: 679-685.
- Sen A, Shukla KK, Singh S, Tejvathi G, 2013. Impact of heavy Metals on Root and Shoot Length of Indian Mustard: An Initial Approach for Phytoremediation. *Science Secure Journal of Biotechnology*, 2(2): 48-55.
- Sharma P, Dubey RS, 2005. Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17(1): 35-52.
- Siddiqui AH, Tabrez S, Ahmad M, 2011. Validation of plant based bioassays for the toxicity testing of Indian waters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 179: 241-253.
- Siddiqui MM, Abbasi BH, Ahmad N, Ali M, Mahmood T, 2014. Toxic effects of heavy metals (Cd, Cr and Pb) on seed germination and growth and DPPH-scavenging activity in *Brassica rapa* var. *turnip*. *Toxicology and Industrial Health*, 30(3): 238-249.
- Tang YT, Qiu RL, Zeng XW, Ying RR, Yu FM, Zhou XY, 2009. Lead, zinc, cadmium hyperaccumulation and stimulation in *Arabis paniculata* Franch. *Environmental and Experimental Botany*, 66: 126-134.
- Verma S, Dubey RS, 2003. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. *Plant Science*, 164: 645-655.
- Xiong ZT, 1998. Lead Uptake and Effects on Seed Germination and Plant Growth in a Pb Hyperaccumulator *Brassica pekinensis* Rupr. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60: 285-291.

Limnophila aromatica (Lamk.) Merr.'nin Boğum ve Boğum Arası Eksplantlarından *In Vitro* Sürgün Rejenerasyonu

Muhammet DOĞAN¹

ÖZET: *Limnophila aromatica* (Lamk.) Merr. geneneysel tıpta yaygın şekilde kullanılan önemli tıbbi ve aromatik bir bitkidir. Bu çalışmada, *L. aromatica*'nın çoklu ve hızlı üretimi için boğum ve boğum arası eksplantları 0.10 mg L⁻¹ Gibberellik asit (GA₃) ve 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.60 mg L⁻¹ Tidiazuron (TDZ) kombinasyonlarını içeren Murashige ve Skoog (MS) besin ortamında sekiz hafta boyunca kültüre alınmıştır. Genel olarak her iki tip eksplant için de yüksek sürgün rejenerasyon yüzdeleri elde edilmiştir. Boğum eksplantlarında eksplant başına sürgün sayısı (21.44 adet) ve en uzun sürgünler (1.68 cm) sırasıyla 0.10 mg L⁻¹ GA₃ + 0.40 mg L⁻¹ TDZ ve 0.10 mg L⁻¹ GA₃ + 0.10 mg L⁻¹ TDZ içeren MS ortamında tespit edilmiştir. Boğum arası eksplantlarında, maksimum eksplant başına sürgün sayısı (17.46 adet) ve en uzun sürgünler (1.60 cm) sırasıyla 0.10 mg L⁻¹ GA₃ + 0.20 mg L⁻¹ TDZ ve 0.10 mg L⁻¹ GA₃ + 0.05 mg L⁻¹ TDZ eklenmiş MS ortamında elde edilmiştir. Bitki büyüme düzenleyicilerinin etkisi ile boğum eksplantı, boğumarası eksplantından daha fazla rejenerasyon sürgün vermiştir. Rejenerasyon sürgünleri 0.25 mg L⁻¹ indol butirik asit (IBA) içeren MS ortamında başarılı bir şekilde köklendirilmiştir. Köklenen sürgünlerin akvaryum ortamına alıştırılması başarıyla sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Boğum eksplant, çoğaltım, *in vitro*, *Limnophila aromatica*, TDZ.

In Vitro Shoot Regeneration of *Limnophila aromatica* (Lamk.) Merr. from Nodal and Internodal Explants

ABSTRACT: *Limnophila aromatica* (Lamk.) Merr. is an important medicinal and aromatic plant widely used in the traditional medicine. In this study, nodal and internodal explants of *L. aromatica* (Lamk.) Merr. were cultured for multiple and rapid production on Murashige and Skoog (MS) medium containing combinations of 0.10 mg L⁻¹ Gibberellic acid (GA₃) and 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 and 1.60 mg L⁻¹ Thidiazuron (TDZ) for eight weeks. In general, high shoot regeneration percentages were obtained for both types of explants. In nodal explants, the maximum number of shoots per explant (21.44) and the highest shoot length (1.68 cm) were determined in MS medium containing 0.10 mg L⁻¹ GA₃ + 0.40 mg L⁻¹ TDZ and 0.10 mg L⁻¹ GA₃ + 0.10 mg L⁻¹ TDZ, respectively. In internodal explants, the maximum number of shoots per explant (17.46) and the highest shoot length (1.60 cm) were obtained in MS medium supplemented with 0.10 mg L⁻¹ GA₃ + 0.20 mg L⁻¹ TDZ and 0.10 mg L⁻¹ GA₃ + 0.05 mg L⁻¹ TDZ, respectively. With the effect of plant growth regulators, the nodal explants gave more regenerated shoots than the internodal explants. Regenerated shoots were successfully rooted on MS medium containing 0.25 mg L⁻¹ indole butyric acid (IBA). Successful adaptation of the rooted shoots to the aquarium environment has been achieved.

Keywords: Nodal explant, propagation, *in vitro*, *Limnophila aromatica*, TDZ.

¹ Muhammet DOĞAN (0000-0003-3138-5903), Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Biyoloji, Karaman, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Muhammet DOĞAN, mtdogan1@gmail.com

GİRİŞ

Limnophila aromatica (Lamk.) Merr. (familya: Scrophulariaceae) Güneydoğu Asya'dan tropikal ve subtropikal Afrika'ya, ve Avustralya ve Pasifik Adaları'na kadar yayılış gösterebilen çok yıllık bir bitkidir. Özellikle Hindistan genelinde yaygın olarak bulunur. Akvatik bir bitki olan *L. aromatica*, genellikle su altında yaşamaktadır. Fakat bazen su üstüne çıkan gövdeleri de mevcuttur. Su üstüne çıkan gövdeleri, genellikle su yüzeyinin 2-15 cm üzerindedir. Su altı gövdeleri pürüzsüzdür. Dişli kenarlı yapraklara sahip olan yaprakları yaklaşık 30 mm uzunluğundadır. Boyları yaklaşık 3.60 metre uzunluğuna çıkabilir. Çiçekleri beyaz, pembe, mor veya mavi renkte olabilir. Çiçekler sapsız ve yaprak ekseninde taşınır. Her biri 4-5 mm uzunluğunda beş, yeşil, tüylü loblara sahip sepalleri vardır. Meyveleri 150 yakın tohum içeren kapsüllerdir (Brahmachari, 2014).

L. aromatica Güneydoğu Asya'da tıbbi ve baharat amaçlı kullanılan önemli bir bitkidir. *L. aromatica*'nın etanol ekstraktının yüksek 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal süpürme aktivitesine ve antioksidan kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiş, *L. aromatica*'nın serbest radikal ile ilişkili oksidatif hasara karşı bir ilaç görevi görebileceğini vurgulanmıştır (Do et al., 2014). *L. aromatica*, geleneksel tıpta, hazımsızlık, peptik ülser, diyare, bakteriyel enfeksiyon, iltihap, astım, kan bozuklukları ve kardiyovasküler hastalıkların tedavileri için bitkisel ilaç olarak kullanılmaktadır (Kukongviriyapan et al., 2007). Ayrıca, *L. aromatica* nevadensin, nevadensin-7-O- β -glikopiranozid, gardenin B ve diğer flavonlar gibi antioksidan etkinliğe sahip olan polifenolik bileşikler olan birçok flavonoidleri içermektedir (Bui et al., 2004).

Bitki doku kültürü, aseptik şartlarda ve yapay bir besin ortamında bütün bir bitki, hücre, doku veya organ gibi bitki kısımlarından (eksplant) yararlanılarak yeni doku, tam bir bitki ya da bitkisel ürünlerin elde edilmesi işlemleridir (Babaoğlu ve ark., 2001). Özellikle son yıllarda doku kültürü çalışmaları ile tarım ve ilaç sanayinde önemli adımlar atılmıştır. *In vitro* rejenerasyon sayesinde değerli bitki temelli ilaçların elde edilmesi, biyolojik araştırmaların popüler bir alanını oluşturmaktadır. Ayrıca doku kültürü, bahçecilik ve ormancılık alanlarında büyük ölçekli bitki üretimine imkan sağlayarak başta insan refahı ve çevre sağlığı açısından önemli yararlar sunmaktadır (Anis and Ahmad, 2016).

Doku kültürünün diğer bazı avantajları;

Bitkilerin yıl boyunca, dış şartlara ve hava durumlarına bağlı olmadan üretilmesi

Özellikle virüs enfeksiyonları gibi patojenlerden arındırılmış hastaliksız bitkilerin üretilmesi

Genetik olarak zor bitkilerin muhafazası ve üretilmesi

Ticari öneme sahip bitkilerin kısa sürede ve çoklu üretilmesi

Bir bitkinin farklı dokularının üretim materyali olarak kullanılabilmesi ve çoğaltım materyalinin tasarruf edilebilmesi

Küçük alanlarda binlerce bitki üretilerek üretim alanından tasarruf sağlanması

olarak sıralanabilir (Öztürk, 2008; Neumann et al., 2009; Wawrosch, 2010).

Bu çalışmada, önemli tıbbi ve aromatik sucul bitki olan *L. aromatica*'nın boğum ve boğum arası eksplantlarından doku kültürü teknikleri ile hızlı ve çoklu üretimi amaçlanmıştır. Daha önce agarla katılaştırılmış BAP+NAA içeren kültür ortamında *L. aromatica*'nın doku kültürü ile üretimi için bir çalışma yürütülmüştür (Karatas and Aasim, 2015). Fakat, yaptığımız araştırmalara göre *in vitro* sürgün rejenerasyonu amacıyla 0.10 mg L⁻¹ Gibberellik asit (GA₃) ve 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.60 mg L⁻¹ Tiazuron (TDZ) kombinasyonlarının *L. aromatica*'nın boğum ve boğum arası eksplantları üzerine etkilerini içeren bir çalışma tespit edilememiştir. Ayrıca bu bitkinin sıvı kültür ortamında *in vitro* üretimine yönelik çalışma da bulunamamıştır. Bu çalışmadan elde edilecek sonuçlar, daha sonraki araştırmalarda bu bitkinin doku kültürü ortamlarında etkili bir şekilde çoğaltımına ve yüksek oranda biyoaktif etken maddelerin elde edilmesine imkân sağlayabilecektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada bitki materyali olarak *Limnophila aromatica* (Lamk.) Merr. kullanılmıştır. *L. aromatica* Konya'da bulunan akvaryumculardan temin edilmiştir. Bitkilere yüzey sterilizasyonu işlemi uygulanmadan önce, 15 dakika akan çeşme suyunun altında tutulmuştur. Bitkilerin yüzey sterilizasyonu ticari çamaşır suyu (%20

NaOCl) ile 10 dk muamele ile edilmiştir. 5 dk süreyle 3 kez durulama işlemi uygulandıktan sonra sürgün ucu eksplantları izole edilerek, hormonsuz Murashige ve Skoog (1962) (MS) besin ortamına aktarılmıştır (Çizelge 1). Buradan elde edilen steril ve sağlam eksplantlar çoğaltım çalışmaları için kullanılmıştır.

Kültür ortamlarının hazırlanmasında MS besin tuzları ve %3 sükröz (Duchefa) kullanılmıştır. Köklendirme ortamı için ayrıca kültür ortamına %0.65'lik agar (Duchefa) eklenmiştir. Denemelerde MS besin ortamında 0.10 mg L⁻¹ Gibberellik asit (GA₃) ve 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.60 mg L⁻¹ Tidiazuron (TDZ) kombinasyonları kullanılmıştır. 1N NaOH ve 1N HCl ile kültür ortamının pH'sı 5.7±0.1'e yapılmış ve otoklavda steril edilmiştir (1.2 atm basınç - 120 °C'de 20 dk). Denemelerde eksplantlar, beyaz ışık yayan diyotlar (LED) 24±1 °C'de ve 16 saat ışık fotoperiyodunda kültüre alınmıştır.

Rejenere sürgünlerden yaklaşık 2.5 cm uzunluklarında kesilen sürgünler, *in vitro* köklendirme çalışması için, içinde 0.25 mg L⁻¹ indol butirik asit (IBA) içeren MS besin ortamlarındaki steril Magenta GA^{7®} kaplarında 4 hafta boyunca kültüre alınmıştır.

Rejenere sürgünlerin üzerindeki besin ortamı şebeke suyu ile arındırıldıktan sonra bitkiler, dış koşullara alıştırmak için akvaryum ortamına aktarılmıştır. Akvaryum tabanına 4-5 cm yüksekliğinde dere kumu yerleştirilmiş olup, 24°C sıcaklık ayarlı termostat ve 16 saat fotoperiyodunda aydınlatma kullanılmıştır. Ayrıca akvaryum suyuna sıvı gübre ilave edilmiştir. Tüm denemeler tesadüf parselleri deneme desenine göre kurulmuştur. Elde edilen veriler SPSS 16 for Windows (Statistical Package for the Social Sciences version 16.0, IBM Corporation, Armonk, NY, USA) programı ile analiz edilmiş ve Post Hoc testleri için de Duncan testleri uygulanmıştır.

Çizelge 1. Murashige ve Skoog (1962) temel besin ortamı bileşenleri

Bileşenler		Konsantrasyonu (mg L ⁻¹)
Makro Elementler	NH ₄ NO ₃	1 650
	KNO ₃	1 900
	CaCl ₂ .2H ₂ O	440
	MgSO ₄ .7H ₂ O	370
	KH ₂ PO ₄	170
Mikro Elementler	KI	0.83
	H ₃ BO ₃	6.2
	MnSO ₄ .4H ₂ O	22.3
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	8.6
	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.25
	FeSO ₄ .7H ₂ O	27.85
	CoCl ₂ .6H ₂ O	0.025
	CuSO ₄ .5H ₂ O	0.025
	Na ₂ EDTA.2H ₂ O	37.25
Vitaminler	Myo-Inositol	100
	Nicotinic Acid	0.5
	Pyrotinic Acid	0.5
	Thiamine-HCl	0.1
	Glycine	2

BULGULAR VE TARTIŞMA

L. aromatica'nın boğum ve boğum arası eksplantları 0.05-1.60 mg L⁻¹ TDZ ve 0.10 mg L⁻¹ GA₃ kombinasyonlarının eklendiği sıvı kültür ortamına aktarılmıştır. Boğum eksplantlarında 11. günde sürgünler oluşmaya başlarken, boğum arası eksplantlarda ise 14. günde sürgün oluşmaya başlamıştır. Dört hafta sonunda eksplantlar üzerinde çoklu sürgünler belirgin şekilde

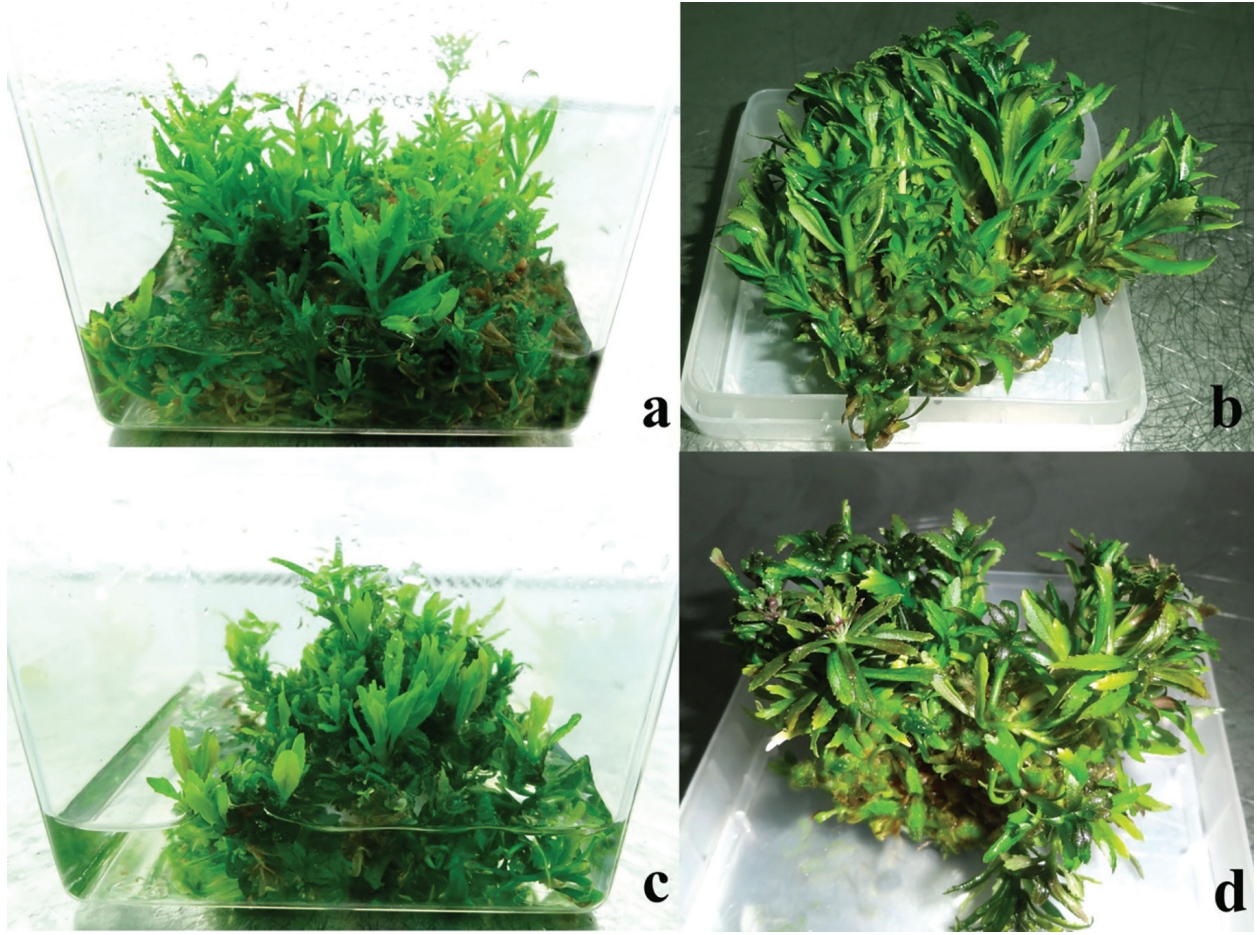
gözlenmiştir. Benzer şekilde, sıvı kültür ortamında *Mangifera indica* (Raghuvanshi and Srivastava, 1995), *Curcuma longa* (Prathantharug et al., 2005), *Ocimum basilicum* (Siddique and Anis, 2007), *Ceratophyllum demersum* L. (Dogan ve ark., 2015) bitkileri üzerinde de çoklu sürgün oluşumları tespit edilmiştir. Sekizinci haftada (Şekil 1) deneme sonlandırılmış olup veriler alınarak varyans analizi uygulanmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2. 0.10 mg L⁻¹ GA₃ ve farklı TDZ dozlarının *L. aromatica*'nın boğum ve boğum arası eksplantlarına ait varyans analizi

Boğum							
V.K.	S.D.	Sürgün Rejenerasyon Yüzdesi (%)		Eksplant Başına Sürgün Sayısı (adet)		Sürgün Uzunluğu (cm)	
		K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F
Ortam	5	163.65	2.65 ^{öd}	53.34	66.07**	0.34	17.84**
Hata	12	61.75	-	0.81	-	0.02	-
Genel Toplam	17	-	-	-	-	-	-
** p<0.01 düzeyinde önemli, ^{öd} Önemli değil							
Boğum arası							
V.K.	S.D.	Sürgün Rejenerasyon Yüzdesi (%)		Eksplant Başına Sürgün Sayısı (adet)		Sürgün Uzunluğu (cm)	
		K.O.	F	K.O.	F	K.O.	F
Ortam	5	608.06	1.97 ^{öd}	27.14	11.50**	0.32	25.04**
Hata	12	308.63	-	2.36	-	0.01	-
Genel Toplam	17	-	-	-	-	-	-
** p<0.01 düzeyinde önemli, ^{öd} Önemli değil							
V.K.: Varyasyon kaynakları, S.D: Serbestlik derecesi, K.O: Kareler ortalaması							

Çizelge 2'den de anlaşılacağı gibi boğum ve boğum arası eksplantlarında sürgün rejenerasyon yüzdesi bakımından ortamlar arasında anlamlı bir farklılık

tespit edilmezken, sürgün uzunluğu ve sayısı açısından önemli farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0.01$). Ardından bu veriler için Duncan testi uygulanmıştır (Çizelge 3).



Şekil 1. 0.10 mg L⁻¹ GA₃ ve farklı TDZ dozlarını eklenmiş sıvı kültürde *L. aromatica*'nın boğum ve boğum arası eksplantlarından sürgün rejenerasyonu; Sekiz hafta sonra (a,b) 0.40 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş sıvı kültürde boğum eksplantından çıkan çoklu sürgün oluşumu; (c,d) 0.20 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş sıvı kültürde boğum arası eksplantından çoklu sürgün oluşumu

Çizelge 3. 0.10 mg L⁻¹ GA₃ ve farklı TDZ dozlarının *L. aromatica*'nın boğum ve boğum arası eksplantlarında sürgün rejenerasyonuna etkisini belirlemek amacıyla yapılan Duncan testi sonuçları.

Büyüme Düzenleyicileri (mg L ⁻¹)		Sürgün Rejenerasyon Yüzdesi (%)		Eksplant Başına Sürgün Sayısı (adet)		Sürgün Uzunluğu (cm)	
TDZ	GA ₃	Boğum	Boğum arası	Boğum	Boğum arası	Boğum	Boğum arası
0.05	0.10	83.33	72.22	9.29 ^c	9.24 ^c	1.51 ^{ab}	1.60 ^a
0.10	0.10	100	94.44	14.94 ^{cd}	15.62 ^a	1.68 ^a	1.33 ^{ab}
0.20	0.10	100	94.44	18.33 ^b	17.46 ^a	1.43 ^{ab}	1.28 ^b
0.40	0.10	100	72.22	21.44 ^a	14.50 ^{ab}	1.18 ^{bc}	1.19 ^b
0.80	0.10	100	66.66	15.72 ^c	13.51 ^{ab}	1.01 ^{cd}	0.81 ^c
1.60	0.10	88.89	61.11	12.92 ^d	11.06 ^{bc}	0.78 ^d	0.76 ^c
Ortalama		95.37	76.85	15.44	13.57	1.27	1.16

Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında fark $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir

Sürgün rejenerasyon yüzdesi boğum eksplantında %83.33-100 arasında tespit edilmiştir. 0.05 ve 1.60 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ içeren MS ortamlar hariç diğer kültür ortamlarında %100 sürgün oluşumu elde edilmiştir (Çizelge 3). Boğum arası eksplantında sürgün rejenerasyon oranı %61.11-94.44 arasında değişmiştir. En yüksek sürgün rejenerasyon oranı (%94.44) 0.10 ve 0.20 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ ilave edilmiş kültürde kaydedilirken, en düşük rejenerasyon yüzdesi (%61.11) 1.60 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ ilave edilmiş kültürde kaydedilmiştir. Genel olarak boğum eksplantlarındaki sürgün rejenerasyon yüzdeleri, boğum arası eksplantlarına kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, boğum arası eksplantlarda kültür ortamlarında kullanılan TDZ oranı arttıkça sürgün rejenerasyon oranı da düşüş göstermiştir. Dogan ve ark. (2015) *Ceratophyllum demersum*'u 0.05-0.80 mg L⁻¹ TDZ eklenmiş sıvı besin ortamında kültüre almış ve sürgün rejenerasyon yüzdesini sürgün ucu, 1. boğum arası ve 2. boğum arası eksplantları için %85 -100 arasında tespit etmişlerdir. Buna karşın Siddique and Anis, (2007) *O. basilicum*'un sürgün ucu eksplantlarını 5-100 µM TDZ içeren kültür ortamında sekiz hafta kültüre almış ve sürgün rejenerasyon yüzdelerinin %41-78 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Karatas and Aasim (2015) BAP+NAA içeren MS besin ortamında *L. romatica*'nın sürgün ucu eksplantları ile yürüttükleri çalışmada, tüm kültür ortamlarında %100 sürgün rejenerasyonunu bildirmişlerdir.

Kültür ortamlarda eksplant başına sürgün sayısı boğum eksplantlarında 9.29-21.44 adet, boğum arası eksplantında 9.24-17.46 adet arasında değişmiştir (Çizelge 3). En fazla eksplant başına sürgün sayısı boğum eksplantında 21.44 adet ile 0.40 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş sıvı kültürde tespit edilirken (Şekil 1 a,b), en düşük eksplant başına sürgün sayısı ise 9.29 adet ile 0.05 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş kültür ortamında belirlenmiştir. Eksplant başına sürgün sayısı 0.40 mg L⁻¹ TDZ'ye kadar bir artış gösterirken, bu orandan daha yüksek TDZ kullanımı ile sürgün sayıları düşüş göstermiştir. Karatas and Aasim (2015) 0.25-2.00 mg L⁻¹ BAP ve 0.25 mg L⁻¹ NAA içeren kültür ortamında *L. aromatica*'nın sürgün ucu ile yürüttükleri çalışmada eksplant başına en yüksek sürgünleri 1.00 mg L⁻¹ BAP'ı tek içeren MS besin ortamında kaydetmiştir. Kher et al. (2014) *Pluchea lanceolata* bitkisinin *in vitro* üretimi için boğum eksplantlarını 0.5-2.5 mg dm⁻³ TDZ içeren MS

ortamında kültüre almış ve sürgün sayılarını 6.0±1.5-9.7±3.5 adet arasında elde etmiştir. En yüksek sürgün sayısını ise en az oranda kullanılan TDZ (0.5 mg dm⁻³) konsantrasyonunda tespit ettiklerini bildirmişlerdir.

Boğum arası eksplantlarda ise en fazla sürgün sayısı 17.46 adet ile 0.20 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş sıvı kültürlerde (Şekil 1 c,d), ardından ise 15.62 adet ile 0.10 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş sıvı kültürlerde tespit edilmiştir. En düşük sürgün sayısı 9.24 adet ile büyüme düzenleyici oranının en düşük oranda kullanıldığı (0.05 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃) kültür ortamında saptanmıştır. Eksplant tipleri kendi içinde kıyaslandığında, 0.10 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ ortamı hariç diğer tüm kültür ortamlarında eksplant başına sürgün sayısı boğum eksplantlarında daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Cheruvathur et al. (2010) *Malaxis acuminata* ile yürüttükleri çalışmada, bitkinin internodal eksplantlarını 1-4 mg L⁻¹ TDZ + 0.5 mg L⁻¹ NAA eklenmiş kültür ortamında, eksplant başına maksimum sürgünleri de 3.0 mg L⁻¹ TDZ + 0.5 mg L⁻¹ NAA eklenmiş kültür ortamında tespit etmişlerdir.

Sürgün uzunlukları boğum eksplantında 0.78-1.68 cm, boğum arası eksplantında ise 0.76-1.60 cm arasında değişmiştir (Çizelge 3). En uzun sürgünler boğum eksplantlarında 1.68 cm ile 0.10 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş kültürde, boğum arası eksplantlarında ise 1.60 cm ile 0.05 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş kültürde belirlenmiştir. En kısa sürgünler her iki eksplant tipi içinde 1.60 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ eklenmiş kültürde tespit edilmiştir. Kültür ortamlarında TDZ oranının artması sürgün uzamalarını olumsuz etkilemiştir. Benzer şekilde TDZ'nin sürgün uzunluğu üzerindeki engelleyici etkisi *Vaccinium visit-idaea* L. (Depnath, 2005), *Solanum tuberosum* L. cvs. (Sajid and Aftab, 2009), *Zingiber officinale* Rosc. (Lincy and Sasikumar, 2010) ve *Stevia rebaudiana* (Lata et al., 2013) gibi bitkilerde de daha önce bildirilmiştir. Buna karşın 5-100 µM TDZ içeren MS ortamında *O. basilicum*'da sürgün ucu ile yürütülen çalışmada en kısa sürgünler, TDZ'nin en düşük oranda kullanıldığı 5 µM'de tespit edilmiştir. Bu durum, TDZ sürgün uzunluğu üzerine etkisinin bitki çeşidine göre değişebileceğini göstermektedir (Siddique and Anis, 2007).

Köklendirme çalışmaları için *in vitro* koşullarda üretilen rejenere bitkiler 2.5 cm uzunluklarında kesilerek, 0.25 mg L⁻¹ IBA içeren MS ortamına

aktarılmıştır. Dört hafta sonunda bitkiler başarıyla köklendirilmiştir. Ardından dış koşullara alıştırmak için akvaryum ortamına yerleştirilmiştir. İlk haftada bitkilerin boylarında ve yapraklarında uzamalar gözlenmiş olup, dördüncü haftada *in vitro* koşullara üretilen bitkiler akvaryum koşullarına başarıyla uyum sağlamıştır.

SONUÇLAR

Bitki doku kültürü ekonomik olarak değerli bitkilerin kitlesel çoğaltımı için başvurulacak en önemli yöntemlerden birisidir. Özellikle farmasötik alanda doku kültürü uygulamaları ve sekonder metabolit eldesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Yürütülen bu çalışmada, tıbbi açıdan değerli bileşikler içeren *L. aromatica*'nın doku kültürü teknikleri ile çoklu üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha önce bu bitki ile bazı doku kültürü çalışmaları yürütülmüş olsa da sıvı kültür ortamında üretilmesine yönelik çalışmalar tespit

KAYNAKLAR

- Anis M, Ahmad N, 2016. Plant Tissue Culture: A Journey from Research to Commercialization. In: Anis M., Ahmad N. (eds) Plant Tissue Culture: Propagation, Conservation and Crop Improvement. Springer, Singapore.
- Babaoğlu M, Yorgancılar M, Akbudak MA, 2001. Doku Kültürleri: Tarihçe ve Temel Teknikleri. Bitki Biyoteknolojisi I-Doku Kültürü ve Uygulamaları, Editörler: Babaoğlu, M., E. Gürel, ve S. Özcan, Selçuk Üniversitesi Vakfı Yayınları, Konya. 1-35 p.
- Brahmachari G, 2014. *Limnophila* (Scrophulariaceae): Chemical and Pharmaceutical Aspects - An Update. The Open Natural Products Journal, 7: 1-14.
- Bui ML, Grayer RJ, Veitch NC, Hung Tran GC, Knguyen Q, 2004. Uncommon 8-oxygenated flavonoids from *Limnophila aromatica* (Scrophulariaceae). Biochemical Systematics and Ecology, 32: 943-947.
- Cheruvathur MK, Abraham J, Mani B, Thomas TD, 2010. Adventitious shoot induction from cultured internodal explants of *Malaxis acuminata* D. Don, a valuable terrestrial medicinal orchid. Plant Cell, Tissue and Organ Culture, 101: 163-170.
- Depnath SC, 2005. Micropropagation of lingonberry: influence of genotype, explant orientation, and overcoming TDZ induced inhibition of shoot elongation using zeatin. HortScience, 40: 185-188.
- Do QD, Angkawijaya AE, Tran-Nguyen PL, Huyn LH, Soetaredjo FE, Ismadji S, Yi-Hsu J, 2014. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*. Journal of Food and Drug Analysis, 22: 296-302.

edilememiştir. Çalışmamızda eksplant başına sürgün sayısı bakımından boğum eksplantları, boğum arası eksplantlarından daha iyi sonuçlar vermiştir. Boğum eksplantı için en iyi hormon kombinasyonu 0.40 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ olarak, boğum arası için en iyi hormon kombinasyonu 0.20 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ olarak tespit edilmiştir. Her iki eksplant tipi için de en uzun sürgün uzunlukları 0.05 mg L⁻¹ TDZ + 0.10 mg L⁻¹ GA₃ kombinasyonunu içeren MS besin ortamında görülmüştür.

Her iki eksplant tipi için de sürgün uzunlukları bakımından düşük oranda (0.05 ve 0.10 mg L⁻¹) TDZ kullanılan TDZ daha yüksek sonuçlar göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2130190 numaralı proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

- Dogan M, Karatas M, Aasim M, 2015. An efficient *in vitro* plantlet regeneration of *Ceratophyllum demersum* L., an important medicinal aquatic plant. Fresenius Environmental Bulletin, 24(10b): 3499-3504.
- Karataş M, Aasim M, 2015. *In vitro* whole plant regeneration of the medicinal aquatic plant-*Limnophila aromatica*. Fresenius Environmental Bulletin, 24: 1-4.
- Kher MM, Joshi D, Nekkala S, Nataraj M, Raykundaliya DP, 2014. Micropropagation of *Pluchea lanceolata* (Oliver & Hiern.) using nodal explant. Journal of Horticultural Research, 22(1): 35-39.
- Kukongviriyapan U, Luangaram S, Leekhaosong S, Kukongviriyapan V, Preeprame S, 2007. Antioxidant and vascular protective activities of *Cratogeomys formosum*, *Syzygium gratum* and *Limnophila aromatica*, Biological and Pharmaceutical Bulletin, 30(4): 661-666.
- Lata H, Chandra S, Wang YH, Raman V, Khan IA, 2013. TDZ-induced high frequency plant regeneration through direct shoot organogenesis in *Stevia rebaudiana* Bertoni: an important medicinal plant and a natural sweetener. American Journal of Plant Sciences, 4: 117-128.
- Lincy A, Sasikumar B, 2010. Enhanced adventitious shoot regeneration from aerial stem explants of ginger using TDZ and its histological studies. Turkish Journal of Botany, 34: 21-29.
- Murashige T, Skoog F, 1962. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures. Physiological Plantarum, 15: 473-497.

- Neumann KH, Kumar A, Imani J, 2009. Plant Cell and Tissue Culture - A Tool in Biotechnology, Principles and Practice, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany. 1 p.
- Öztürk M, 2008. AKVARYUM bitkileri *Hygrophila difformis* ve *Microsorium pteropus*'un *in vitro* koşullarda çoğaltımı. Ankara Üniversitesi, Biyoteknoloji Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Prathanturarug S, Soonthornchareonnon N, Chuakul W, Phaidee Y, Saralamp P, 2005. Rapid micropropagation of *Curcuma longa* using bud explants pre-cultured in thidiazuron-supplemented liquid medium. Plant Cell, Tissue and Organ Culture 80: 347-351.
- Raghuvanshi SS, Srivastava A, 1995. Plant regeneration of *Mangifera indica* using liquid shaker culture to reduce phenolic exudation. Plant Cell, Tissue and Organ Culture, 41(1): 83-85.
- Sajid ZA, Aftab F, 2009. Effect of thidiazuron (TDZ) on *in vitro* micropropagation of *Solanum tuberosum* L. Cvs. desiree and cardinal. Pakistan Journal of Botany, 41: 1811-1815.
- Siddique I, Anis M, 2007. Rapid micropropagation of *Ocimum basilicum* using shoot tip explants pre-cultured in thidiazuron supplemented liquid medium. Biologia Plantarum, 51(4): 787-790.
- Wawrosch C, 2010. *In Vitro* Propagation of Medicinal Plants for Conservation and Quality Assurance, Medicinal Plant Biotechnology, Editörler: Arora, R., CAB International, Oxfordshire, UK. 94 p.

İmidakloprit ve Asetamiprit'in *Gammarus kischineffensis* (Amphipoda:Crustacea) Üzerine Akut Toksik Etkisinin Değerlendirilmesi

Özlem DEMİRCİ¹

ÖZET: Bu çalışmada, önemli bir organik ksenobiyotik sınıfı olan neonicotinoit pestisitlerden asetamiprit ve imidakloprit'in *Gammarus kischineffensis* üzerine akut toksik etkisini araştırmak üzere, 48, 72 ve 96 saatlik LC₅₀ değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Kullanılan doz aralığında; asetamiprit için LC₅₀ değeri 72 ve 96 saat için sırasıyla 1.687 ve 0.517 µg L⁻¹; imdakloprit için 48, 72 ve 96 saatteki LC₅₀ değeri 9764.4, 4546.7 ve 1560.9 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Asetamiprit, imidakloprit, akut toksisite, *Gammarus kischineffensis*, LC₅₀.

The Evaluation of Acute Toxic Effect of Imidacloprid and Acetamiprid on *Gammarus kischineffensis* (Amphipoda: Crustacea)

ABSTRACT: In this study, 48, 72 and 96 hours LC₅₀ values were determined in order to investigate the acute toxic effect of acetamiprite and imidaclopride on *Gammarus kischineffensis* from neonicotinoid pesticides, an important class of organic xenobiotics. At the dose interval used; LC₅₀ value for acetamiprid was 1.687 and 0.517 µg L⁻¹ for 72 and 96 hours, respectively; LC₅₀ values at 48, 72 and 96 hours for imdacloprid were determined as 9764.4, 4546.7 and 1560.9 µg L⁻¹.

Keywords: Acetamiprid, imidacloprid, acute toxicity, *Gammarus kischineffensis*, LC₅₀.

¹ Özlem DEMİRCİ (0000-0001-9511-2010), Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji, Diyarbakır, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Özlem DEMİRCİ, ozdem22@gmail.com

GİRİŞ

Kimyasalların neden olduğu kirlilik için çevresel risk değerlendirmesi genellikle standart test organizmaları ile yapılan toksisite testlerine dayanmaktadır (van Leeuwen and Vermeire, 2007). Akut toksisite testleri, belirli bir sürede organizmaların %50 ölümüne (LC₅₀) neden olan maruz kalma konsantrasyonunun belirlenmesini sağlar. Bunun yanında sıklıkla kullanılan etkili konsantrasyonu (EC₅₀), organizmanın hareketsizliğine veya tanımlanabilir başka bir özelliğine dayanır. Ortalama Öldürücü Konsantrasyon (LC₅₀) uygulaması, toksikologlar arasında kabul görmüş ve genellikle kimyasal kirleticilerin sudaki yaşama olumsuz etkilerini değerlendirmede çok yüksek oranda test edilmiştir (Johnson and Finley, 1980).

Nikotinik pestisitler, üç farklı jenerasyona sahiptirler. Öncelikle organofosfor bileşikler daha sonra nitrometilen türü bileşikler ve nihayetinde neotikotinoitler piyasaya sürülmüştür. Sentetik nikotinoitler son 40 yılda piyasaya sunulan en büyük böcek öldürücü sınıfıdır. Nörotransmitter reseptörleri hem omurgalılarda hem de omurgasız hayvanlarda ilk olarak nikotinik asetilkolin reseptörleri (nAChR'leri) tarafından uyarılır. Böceklerde nAChR'leri, karakteristik böcek öldürücü özelliğe sahip çeşitli doğal ve sentetik bileşiklerin hedef bölgesi konumundadır (Millar and Denholm, 2007). Neonikotinoitlerin, memelilerin ve böceklerin nAChR'leri arasındaki temel ayrışmadan ötürü önemli seçicilik sağladığı düşünülmektedir (Tomizawa and Casida 2003). Fakat yapılan çalışmalar hedef olmayan organizmalar üzerinde de toksik etkisi olduğunu göstermiştir (Iwasa et al., 2004; Kocaman ve Topaktaş, 2007; Beketov and Liess, 2008; Mishchuk and Stoliar, 2008; Demirci ve ark., 2015; Raj and Joseph, 2015).

İmidakloprit en çok satılan yenesil insektisitlerden biridir. İmidakloprit, geleneksel kimyasallara dirençli türler de dahil olmak üzere yaprak bitleri, leafhoppers ve plantopper, kirpikcanatlılar ve beyaz sinekler gibi emici böcekler için primer aktiviteye sahip, sistemik bir insektisittir (Mullins, 1993).

Asetamiprid meyve ağaçlarının, sebzelerin, çay ağacının ve benzeri zararlıların kontrolünde kullanılan geniş spektrumlu bir insektisittir. Bu nedenle asetamiprid yaygın olarak tarımda değil, aynı zamanda evsel alanlarda da çok çeşitli zararlılara karşı kullanılmaktadır (Yamamoto, 1999).

Geniş spektrumlu bir insektisit olduğu için, böcek öldürücülerin uygulanması gereken standart konsantrasyon dozlarından daha fazlası bilerek ve bilmeden çiftçiler ve diğer kullanıcılar tarafından daha etkili sonuçlar almak için kullanılır. Bu nedenle sucul alanlara girer ve tatlı su organizmalarının morfolojisi, fizyolojisi ve davranışı üzerinde etkili olabilir (Siddiqui and Wanule, 2010). Asetamiprit için herhangi bir sınırlama olmamasına rağmen bazı neonikotinoitlerin kullanımı AB komisyonu tarafından kısıtlanmıştır. İmidakloprit de bu insektisitlerden biridir (Ojeu, 2013).

Toksisite nedeni ile büyük omurgasız hayvanların sayılarındaki azalma ekolojik olarak çok iyi bilinen bir olgudur. Bununla birlikte hangi maddelerin buna hangi ölçüde neden olacağı daha az bilinmektedir (Beketov and Liess 2008). Gammaridler tatlı sulara oldukça yaygın olarak dağılım gösteren ve bentik bölgede büyük omurgasızların büyük çoğunluğunu oluşturan türler olup, hem etobur hem de otoburdur olarak beslenirler (MacNeil et al., 1997).

Gammarid türleri, hem deniz hem de tatlı sular için önemli biyogösterge canlılarıdır (Woods et al., 2002; Gerhardt et al., 2011). Dahası, çevre toksikolojisi alanında memelilerin kullanıldığı çalışmalarda kısıtlamalar nedeniyle *Gammarus* gibi bir çok amfipod omurgasız hayvanlar son zamanlarda daha fazla ilgi çekmektedir (Kandárová and Letašiová, 2011). Yapılan son çalışmalarda *Gammarus kischineffensis* test organizması olarak kullanılmıştır (Demirci ve ark., 2015; Uğurlu ve ark., 2015).

Bu çalışmanın amacı yeni nesil pestisitler olan neonikotinoitlerden imidakloprit ve asetamipritin *G. kischineffensis* üzerine akut toksik etkisinin belirlenmesidir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan pestisitler % 20 asetamiprit aktif maddesi içeren Hekplan® 20 SP ve litrede 350 mg imidakloprit aktif maddesi içeren Confidor® SC 350 yerel bir tarım ilacı bayisinden temin edilmiştir.

Kullanılan Canlıların Toplanması ve Adaptasyonu

Çalışmada kullanılan *G. kischineffensis* örnekleri, Dicle Üniversitesi kampüsündeki temiz bir su kaynağının yavaş akışlı bölgesinden yapraklar ve taşların altından uzun elekler ve daldırma ağları ile toplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan *Gammarus kischineffensis* Schellenberg 1937 türü Prof. Dr. Murat ÖZBEK tarafından teşhis edilmiştir. Laboratuvara getirilirken hasar görmemiş ve aktif bireyler, araziden getirilen su ve laboratuvarında önceden hazırlanmış deklorize musluk suyu ile 50:50 oranında karıştırılarak hazırlanan karışımı içeren, 40x35x40 cm büyüklüğündeki cam akvaryumlara yerleştirilmiştir. Her akvaryuma hava taşlarıyla havalandırılmış çeşme suyuyla akvaryum suyunun yaklaşık % 50'si günlük olarak deklorize musluk suyu ile değiştirilmiştir. Canlıların bulunduğu kontrollü oda hem adaptasyon süresi hem de deneyler sırasında, sıcaklık 18 ± 1 °C ve yapay ışık rejimi 13 saat ışık: 12 saat karanlık olacak şekilde tutulmuştur. Akvaryumlardaki suların bazı ortalama değerleri; sıcaklık 16.8 ± 0.32 °C, pH 8.5 ± 0.04 ve çözünmüş oksijen miktarı 9.0 ± 0.09 mg L⁻¹ olarak ölçülmüştür. Hayvanların deneylere başlamadan önce (adaptasyon süreci) doğal yaşam alanlarından toplanan söğüt (*Salix sp.*) yaprakları ile en az 2 hafta süre ile beslenmiştir (Cold and Forbes, 2004).

Akut Toksikite Deneyleri

Akut toksisite testlerinde prekopulasyon yapacak olgunluğa erişmiş *G. kischineffensis* örnekleri kullanılmıştır. Akut toksisite testi, yarı-statik yenileme yapılan test koşulları altında gerçekleştirilmiştir (Federation and Association, 2005). Akut toksisite testinde kullanılacak olan çözeltiler, asetamiprit ve imidakloprit aktif maddelerini içeren ticari pestisitler kullanılarak hazırlanmıştır. Test edilen imidakloprit aktif maddesinin nominal konsantrasyonları 0 (kontrol), 400, 600, 900, 1350, 2025, 3040, 4556, 6834, 10251, 15376 µg L⁻¹, asetamiprit aktif maddesi için nominal konsantrasyonlar ise 0 (kontrol), 10, 17, 29, 49, 84, 142, 241, 410, 615, 922, 1384, 2075, 3113, 4670 µg L⁻¹ olarak düzenlenmiştir. Dozlar belirlenirken öncelikle literatürden yola çıkılmış ve aralık belirleme deneyleri yapılmıştır. Tüm deneylerde 2 L'lik cam kaplara 10 birey konulmuş ve deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Yarı-statik yenileme yapılarak testler boyunca her 24 saatte bir canlıların

bulunduğu kapların içindeki test solüsyonunun yarısı taze hazırlanmış aynı miktarda pestisit içeren solüsyonlar ile değiştirilmiş ve canlılar 96 saat boyunca maruz bırakılmıştır. Asetamiprit ve imidakloprite maruz kaldıktan sonra canlıların ölüm oranları, 0, 24, 48, 72 ve 96 saat boyunca kaydedilmiştir. Vücutları hareketsiz olan ve ölüm sertliği gözlenen bireyler ölü olarak kabul edilmiştir (Anderson 1982, Cold and Forbes, 2004).

İstatistiksel Analiz

İstatistiksel analiz yapılırken LC₅₀ değerleri SPSS programında (versiyon 1.5) probit analiz ile hesaplanmış ve testlerde anlamlılık düzeyi p<0.05 olarak kabul edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Değişen kimyasal konsantrasyonlarının risk değerlendirmesi için kullanılacak modeller geliştirmek için *Gammarus* türleri kullanılmaktadır (Ashauer et al., 2007; Beketov and Liess 2008).

Yapılan bu çalışmada yüksek konsantrasyonlarda imidakloprit ve asetamiprit insektisitlerine maruz kalan *G. kischineffensis* türüne ait bireylerde prekopulasyon davranışında bozulma gözlenmiştir. Davranışsal yanıtlar, biyokimyasal ve fizyolojik yanıtlar kadar benzer duyarlılık ve verimlilikte görünmektedir ve bu yanıtların dayanıklılığı ve sürekli nedeni ile uzun vadeli izlenebilmesi mümkündür (Gerhardt et al., 2007). *Gammarus* türleri, ekotoksikolojik araştırmalarda değerli olan karmaşık bir yaşam döngüsüne sahiptirler. Çünkü çiftleşme davranışındaki değişiklikler (prekopulasyon) ksenobiyotik madde maruziyetinde daha kolay gözlemlenebilir (Poulton and Pascoe, 1990; Watts et al., 2001). *Gammarus* türlerinin çevresel kirleticilere maruz kalmasının ardından ilk olarak beslenme aktivitesinde bozukluklar gözlenmektedir. *Gammarus* gibi ölü organik maddeler ve bitki döküntüleriyle beslenen canlıların toksik etkiye maruz kalması bu döküntülerin tatlı sulardaki artışına neden olmaktadır (Kunz et al., 2010).

Hem asetamiprit hem de imidaklopritin LC₅₀ değerleri belirlenirken kontrol gruplarında ölüm gözlenmemiş ve imidaklopritin 6834 µg L⁻¹'lik konsantrasyonu dışındaki tüm uygulamalarda konsantrasyon artışına bağlı olarak % ölüm artmıştır (Çizelge 1 ve Çizelge 2).

Çizelge 1. Asetamipritin farklı konsantrasyonlarına maruz kalan *G. kischineffensis* için % ölüm oranları

Konsantrasyon ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ölüm Oranı %			
	24	48	72	96
0.01	0	0	5	15
0.017	10	10	10	25
0.029	10	10	20	30
0.049	5	15	30	35
0.084	25	25	35	45
0.142	15	25	30	35
0.241	20	25	25	30
0.410	10	20	25	30
0.615	0	15	25	30
0.922	15	20	35	50
1.384	10	30	50	60
2.075	10	20	55	70
3.113	10	15	60	70
4.670	45	45	70	90

Çizelge 2. İmidaklopritin farklı konsantrasyonlarına maruz kalan *G. kischineffensis* için % ölüm oranları

Konsantrasyon ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ölüm Oranı %			
	24	48	72	96
400	0	10	10	15
600	10	10	15	20
900	5	10	25	40
1350	10	15	30	50
2025	15	30	45	60
3040	15	20	35	65
4556	20	35	60	80
6834	27	42	54	72
10251	40	50	60	95
15376	50	60	65	95

Bu araştırmada neonikotinoit pestisitler olan asetamiprit ve imidaklopritin akut toksik etkisi incelenmiş ve asetamiprit için 72 saatlik LC_{50} değeri $1.687 \mu\text{g L}^{-1}$ ve 96 saatlik LC_{50} değeri ise $0.517 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 3. *G. kischineffensis* için Ortalama Öldürücü Konsantrasyon (LC_{50}) değerleri

	Nominal Test aralığı	Birey sayısı	LC_{50} ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			24 saat	48 saat	72 saat	96 saat
Asetamiprit	0.01-4.670	10	do.	d.o.	1.687 (0.830-5.279)	0.517 (0.277-1.152)
İmidakloprit	400-15376	10	d.o.	9764.4 (6154-21845)	4546.7 (3035-7725)	1560.9 (1136-2046)

d.o.= Denene konsantrasyon aralığında olmayan değer
 LC_{50} değerleri 95% güven aralığındadır ($p < 0.05$)

Beketov and Liess (2008) tarafından yapılan çalışmada *Gammarus pulex* için asetamiprit analitik standardının 96 saatlik LC₅₀ değeri 50.0 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Englert et al., (2017) ise asetamipritin ticari formuna maruz bırakılan *Gammarus fossarum* türünün bireylerinin 7 günlük LC₂₀ değerini 21.34 µg L⁻¹ olarak saptamışlardır (Çizelge 4). Yaptığımız çalışmada elde edilen LC₅₀ değeri diğer çalışmalar karşılaştırıldığında oldukça düşük bulunmuştur. Asetamiprit ile yapılan

daha önceki çalışmalarda hem analitik standart hem de ticari formlar kullanılmıştır. Bu önemli düzeydeki fark kullanılan pestisit ticari olmasından kaynaklanabilir. Englert et al., (2017) tarafından yapılan çalışmada da ticari bir pestisit kullanılmakla birlikte farklı bir firma tarafından üretilmiştir. Bu sonuçlar asetamiprit ile birlikte ticari pestisit içeriğinde bulunan kimyasalların farklı düzeyde toksik etkiye neden olduğunu gösterebilir.

Çizelge 4. Farklı zamanlarda asetamiprite maruz kalan *Gammarus* türlerinin LC₂₀-LC₅₀ değerleri

Tür ismi	Maruz kalma süresi	LC ₂₀ -LC ₅₀	Konsantrasyon	Kaynak
* <i>Gammarus fossarum</i>	7 gün	LC ₂₀	21.34 µg L ⁻¹	(Englert et al., 2017)
** <i>Gammarus fossarum</i>	7 gün	LC ₂₀	328.62 µg L ⁻¹	(Engle et al., 2017)
<i>Gammarus pulex</i>	96 saat	LC ₅₀	50.0 µg L ⁻¹	(Beketov and Liess 2008)

*Hem ortama hem de besine pestisit uygulanması sonucunda elde edilmiştir

**Sadece ortama pestisit eklenerek maruz bırakma sonucunda elde edilmiştir

Başka bir krustase olan *Daphnia magna* için 48 saatlik LC₅₀ değeri 10.44 mg L⁻¹ olarak bulunmuştur (Song et al., 1997). Bu çalışmanın sonuçları, *G. kischineffensis*'in *G. pulex*' e göre daha az, *D. magna*'ya göre ise daha fazla hassas olduğunu ortaya koymuştur. Literatürde *Gammarus* türlerinin asetamiprite maruziyeti ile ilgili başka bir çalışmaya rastlanmamıştır. Asetamiprit ile yapılan çalışmaların az sayıda olması ve asetamipritin yaygın olarak kullanılan bir insektisit olması nedeniyle bu çalışmanın önemli bir katkı sunduğu düşünülmektedir.

İmidakloprit için ise 48 saatlik LC₅₀ değeri 9764.4 µg L⁻¹, 72 saatlik LC₅₀ değeri 4546.7 µg L⁻¹ ve 96 saatlik LC₅₀ değeri ise 1560.9 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir (Çizelge 3). Ashauer et al., (2010) imidakloprite maruz kalan *Gammarus pulex* için 24 saatlik LC₁₀ değerini 582 µg L⁻¹, LC₅₀ değerini ise 8760 µg L⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Berketov et al., (2008)'e göre *G. pulex* için 96 saatlik LC₅₀ değeri 270 µg L⁻¹, van den Brink et al., (2016)'ya göre 386 µg L⁻¹, Roessink et al., (2013) göre ise 263 µ L⁻¹'dir (Çizelge 5). Bu çalışmaların tümünde imidaklopritin analitik standart formu kullanılmıştır. Başka bir crustacea olan *Daphnia magna* için 48 saatlik LC₅₀ değeri 10.44 mg L⁻¹ olarak bulunmuştur (Song et al., 1997). Bu çalışmada imidakloprit için elde edilen LC₅₀ değerleri ile literatürde *G. pulex* ve *G. fossarum* için verilen değerler önemli farklar göstermektedir.

Aynı türler ya da farklı *Gammarus* türleri arasındaki LC₅₀ değerlerindeki oldukça geniş varyasyon dikkati çekmektedir. Bu tür farklılıklar, deneylerde kullanılan suyun fiziko-kimyasal özellikleri, birey hacmi ve diğer ortam farklılıklarından kaynaklanabilmektedir (Fisher, 1991; Dietrich et al., 2014). Daha önce yapılan çalışmalarda analitik standart kullanılmış olmasına rağmen yaptığımız çalışmada asetamiprit gibi imidakloprit uygulamasında da pestisit ticari formu kullanılmıştır.

Literatürdeki sonuçlarla yaptığımız çalışma arasındaki önemli düzeydeki farkın ticari formda bulunan diğer maddelerden kaynaklandığı düşünülebilir. Kombinasyon halindeki maddeler canlılar üzerinde sinerjistik veya antagonistik etkiye neden olabilmektedir (Folt et al., 1999). Pereira et al., (2009) yaptıkları çalışmada üç farklı pestisit (Glifosat, propanil ve metilomil) hem analitik standartlarının hem de ticari formlarının *Daphnia magna* üzerine etkisini incelemiş ve glifosat'ın standardına maruz kalan canlılarda EC₅₀ değerleri 2000 mg L⁻¹'den fazla iken 350 mg L⁻¹'dir fakat diğer pestisitler için elde edilen EC₅₀ sonuçlarında bu düzeyde fark gözlenmemiştir. Literatürde neonikotinoidlerin ticari ve standart formlarının karşılaştırıldığı çok fazla çalışma bulunmamasına rağmen Uğurlu et al., (2015) tarafından yapılan çalışmada tiametoksamin ticari formunun *G. kischineffensis* için 96 saatlik LC₅₀ değerini 3.751 mg L⁻¹

olarak, Demirci et al., (2018) tarafından yapılan ve thiametoksamin analitik standartının kullanıldığı bir diğer çalışmada ise 96 saatlik LC₅₀ değerinin 8.9 mg L⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Bir maddenin kimyasal özellikleri neden olduğu toksisite ile yakından ilişkilidir. Yapılan çalışmalarda Log K_{ow} (oktanol-su ayrılma katsayısı) ve moleküler ağırlık gibi özelliklerin biyolojik birikim ve toksisite ile bağlantılı olduğu ortaya konulmuştur (Hodson et al., 1988; DeLorenzo et al., 2002). İmidakloprit ve asetamiprit için Log K_{ow} değeri sırasıyla 0.57 ve

0.8 olarak bulunmuştur. Her iki pestisitte düşük yağda çözünme oranına sahiptir fakat *G. kischineffensis* için 96 saatlik LC₅₀ değeri oldukça farklıdır (Hoffmann, 2008). Çalışmamızda kullandığımız pestisitler ticari formlar olduğu için analitik standartlar dışında farklı maddeler içermektedir. Bu nedenle ticari pestisitlerin içerdikleri maddelerin kombine etkilerinin, imidakloprit ve asetamipritin analitik standartlarının kimyasal özellikleri ile açıklanması oldukça zordur.

Çizelge 5. Farklı zamanlarda imidakloprite maruz kalan *Gammarus* türlerinin LC₁₀-LC₅₀ değerleri

Tür İsmi	Maruz Kalma Süresi	LC ₂₀ -LC ₅₀	Konsantrasyon	Kaynak
<i>Gammarus pulex</i>	24 saat	LC ₁₀	582 µg L ⁻¹	(Ashauer et al., 2010)
<i>Gammarus pulex</i>	48 saat	LC ₁₀	220 µg L ⁻¹	(Ashauer et al., 2010)
<i>Gammarus pulex</i>	96 saat	LC ₁₀	64 µg L ⁻¹	(Van den Brink et al., 2016)
<i>Gammarus pulex</i>	96 saat	LC ₁₀	99.5 µg L ⁻¹	(Roessink et al., 2013)
<i>Gammarus pulex</i>	28 gün	LC ₁₀	5.77 µg L ⁻¹	(Roessink et al., 2013)
<i>Gammarus pulex</i>	24 saat	LC ₅₀	8760 µg L ⁻¹	(Ashauer et al., 2010)
<i>Gammarus pulex</i>	48 saat	LC ₅₀	3857 µg L ⁻¹	(Ashauer et al., 2010)
<i>Gammarus fossarum</i>	48 saat	LC ₅₀	800 µg L ⁻¹	(Lukančič et al., 2010)
<i>Gammarus fossarum</i>	48 saat	LC ₅₀	70 µg L ⁻¹	(Lukančič et al., 2010)
<i>Gammarus pulex</i>	96 saat	LC ₅₀	270 µg L ⁻¹	(Beketov and Liess 2008)
<i>Gammarus pulex</i>	96 saat	LC ₅₀	386 µg L ⁻¹	(Van den Brink et al., 2016)
<i>Gammarus pulex</i>	96 saat	LC ₅₀	263 µg L ⁻¹	(Roessink et al., 2013)
<i>Gammarus pulex</i>	28 gün	LC ₅₀	33.8 µg L ⁻¹	(Roessink et al., 2013)

EPA tarafından pestisitler için yapılan toksisite sınıflandırmasına göre çalışmamızda elde ettiğimiz asetamiprit için 96 saatlik LC₅₀ değerleri <0.1 ppm olduğu için çok yüksek toksik iken imidakloprit için 96 saatlik LC₅₀ değerleri ılımlı toksiktir (>1-10 ppm) (US EPA, 2017).

Bununla birlikte imidakloprit gibi pek çok neonikotinoit AB komisyonu tarafından yasaklanmasına rağmen asetamiprit yasaklı bir pestisit değildir (Ojeu, 2013; US EPA, 2017). Özellikle neonikotinoitlerin arılar üzerindeki toksik etkileri ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur (Blacquièr et al., 2012; Whitehorn et al., 2012 Decourtye and Devillers, 2010). AB komisyonu kararlarında daha çok neonikotinoitlerin arılar üzerindeki etkisinin dikkate alındığı bilinmektedir (EU Commission, 2018). Fakat literatürdeki diğer çalışmalar ve yaptığımız çalışma sonuçlarına göre; imidakloprit ile karşılaştırıldığında asetamipritin suçul büyük omurgasız hayvanlar üzerinde önemli düzeyde

toksik etkiye sahiptir. Bu alandaki çalışmaların artması neonikotinoitlerin farklı canlı grupları üzerindeki etkisini daha gerçekçi bir şekilde ortaya koyacaktır.

Neonikotinoitler, doğal toksin nikotinden türetilmiş yeni bir kimyasal böcek öldürücü sınıfıdır. 1990'ların başında pazara sunulan ilk bileşik olan imidakloprit, organoklorinler ve organofosfatlar gibi daha eski insektisitlerin neden olduğu çevresel sorunların çözümü olarak düşünülmüştür (Sánchez et al., 2016). Fakat daha sonra yapılan çalışmalarda hedef olmayan organizmalar için zararlı olduğunu gösteren akut toksisitesi ortaya konulmuştur (Beketov and Liess 2008; Ashauer et

al., 2011; Englert et al., 2017). Ayrıca Ashauer et al., (2011) tarafından yapılan çalışmada imidakloprite maruz kalan *G. pulex*'in *Daphnia magna*'ya göre istatistiksel olarak önemli düzeyde daha hassas olduğu ortaya konulmuştur. Bu nedenle *D. magna*'nın neonicotinoidlere karşı duyarsız olabileceği, ancak *G. pulex*'in son derece duyarlı olduğunu tespit etmişlerdir. Buradan yola çıkarak ekotoksikolojik çalışmalar için önemli bir biyogösterge tür olarak *Gammarus* türlerinin oldukça hassas türler olduğu düşünülebilir.

SONUÇ

Sonuç olarak ortalama lethal konsantrasyon hem sucul kirlilikle ilgili hızlı bir yanıt elde etmek

için oldukça verimli testlerdir. Üstelik biyokimyasal cevaplar için ön bilgi sağladığı için oldukça yararlıdır. Ayrıca *Gammarus* türleri gibi biyogösterge olan türler bu tür testler için hem omurgasız hayvanlar oldukları için (3R prensibi) hem de çevresel kirleticilere oldukça duyarlı oldukları için sucul toksikoloji çalışmalarında tercih edilebilir.

AB komisyonu tarafından yasaklanan imidakloprit ile yasaklı olmayan asetamipritin LC₅₀ değerleri karşılaştırıldığında asetamipritin daha yüksek akut toksisiteye neden tespit edilmiştir (Ojeu, 2013; US EPA, 2017). Bununla birlikte pestisitlerin ticari ve analitik standart halinde bulunmasının da akut toksisite üzerinde önemli düzeyde etkiye sahip olduğu ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- Anderson RL, 1982. Toxicity of fenvalerate and permethrin to several nontarget aquatic invertebrates. *Environmental Entomology* 11: 1251-1257
- Ashauer R, Boxall AB, Brown CD, 2007. New ecotoxicological model to simulate survival of aquatic invertebrates after exposure to fluctuating and sequential pulses of pesticides. *Environmental Science & Technology* 41: 1480-1486.
- Ashauer R, Hintermeister, A, Potthoff E, Escher, BI, 2011. Acute toxicity of organic chemicals to *Gammarus pulex* correlates with sensitivity of *Daphnia magna* across most modes of action. *Aquatic Toxicology* 103: 38-45.
- Ashauer R, Caravatti I, Hintermeister A, Escher BI, 2010. Bioaccumulation kinetics of organic xenobiotic pollutants in the freshwater invertebrate *Gammarus pulex* modeled with prediction intervals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29: 1625-1636.
- Beketov MA, Liess M, 2008. Acute and delayed effects of the neonicotinoid insecticide thiacloprid on seven freshwater arthropods. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 461-470.
- Beketov MA, Liess M, 2008. Potential of 11 Pesticides to Initiate Downstream Drift of Stream Macroinvertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55: 247-253.
- Blacchiere T, Smagghe G, Van Gestel CA, Mommaerts V, 2012. Neonicotinoids in bees: a review on concentrations, side-effects and risk assessment. *Ecotoxicology*, 21: 973-992.
- Cold A, Forbes, VE, 2004. Consequences of a short pulse of pesticide exposure for survival and reproduction of *Gammarus pulex*. *Aquatic Toxicology* 67: 287-299.
- Demirci O, Guven K, Asma D, Ogut S, Ugurlu P, 2015. The effects of atrazine and thiamethoxam at sublethal concentrations on some antioxidant enzymes of *Gammarus kischineffensis*. *Toxicology Letters* 2: 131.
- Demirci O, Guven K, Asma D, Ogut S, Ugurlu P, 2018. Effects of endosulfan, thiamethoxam, and indoxacarb in combination with atrazine on multi-biomarkers in *Gammarus kischineffensis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 749-758.
- Decourtye A., Devillers J, 2010. Ecotoxicity of neonicotinoid insecticides to bees Insect nicotinic acetylcholine receptors, Springer, 85-95 p.
- DeLorenzo M, Taylor L, Lund S, Pennington P, Strozier E, Fulton M 2002. Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide endosulfan in phytoplankton and zooplankton. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 42: 173-181
- Dietrich JP, Van Gaest AL, Strickland SA Arkoosh MR, 2014. The impact of temperature stress and pesticide exposure on mortality and disease susceptibility of endangered Pacific salmon. *Chemosphere* 108: 353-359.
- Englert D, Zubrod, JP, Link M, Mertins S, Schulz R, Bundschuh M, 2017. Does Waterborne Exposure Explain Effects Caused by Neonicotinoid-Contaminated Plant Material in Aquatic Systems? *Environmental Science & Technology* 51: 5793-5802.
- Federation WE, Association A, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
- Fisher S, 1991. Changes in the toxicity of three pesticides as a function of environmental pH and temperature. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 46: 197-202.
- Folt, C, Chen, C, Moore, M, Burnaford, J, 1999. Synergism and antagonism among multiple stressors. *Limnology and oceanography*, 44: 864-877.
- Gerhardt A, Kienle C, Allan IJ, Greenwood R, Guigues N, Fouillac AM, Mills GA, Gonzalez C, 2007. Biomonitoring with *Gammarus pulex* at the Meuse (NL), Aller (GER) and Rhine (F) rivers with the online Multispecies Freshwater Biomonitor®. *Journal of Environmental Monitoring* 9: 979-985.

- Hodson PV, Dixon DG, Kaiser KL, 1988. Estimating the acute toxicity of waterborne chemicals in trout from measurements of median lethal dose and the octanol-water partition coefficient. *Environmental toxicology and Chemistry*. 7: 443-454
- Hoffmann EJ, Middleton SM, Wise JC, 2008. Ovicidal activity of organophosphate, oxadiazine, neonicotinoid and insect growth regulator chemistries on northern strain plum curculio, *Conotrachelus nenuphar*. *Journal of Insect Science* 8:1-6
- Iwasa T, Motoyama N, Ambrose JT, Roe RM, 2004. Mechanism for the differential toxicity of neonicotinoid insecticides in the honey bee. *Apis mellifera*. *Crop Protection* 23: 371-378.
- Johnson WW, Finley MT, 1980. Handbook of acute toxicity of chemicals to fish and aquatic invertebrates: Summaries of toxicity tests conducted at Columbia National Fisheries Research Laboratory, 1965-78, US Fish and Wildlife Service.
- Kocaman AY, Topaktaş M, 2007. In vitro evaluation of the genotoxicity of acetamiprid in human peripheral blood lymphocytes. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 48: 483-490.
- Kunz PY, Kienle C, Gerhardt A, 2010. *Gammarus spp.* in aquatic ecotoxicology and water quality assessment: toward integrated multilevel tests. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 205: 1-76.
- Lukančič S, Žibrat U, Mezek T, Jerebic A, Simčič T, Brancelj A, 2010. A new method for early assessment of effects of exposing two non-target crustacean species, *Asellus aquaticus* and *Gammarus fossarum*, to pesticides, a laboratory study. *Toxicology and industrial health* 26: 217-228.
- Maltby L., Clayton SA, Wood RM, McLoughlin N, 2002. Evaluation of the *Gammarus pulex* in situ feeding assay as a biomonitor of water quality: robustness, responsiveness, and relevance. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 361-368.
- Millar NS, Denholm I, 2007. Nicotinic acetylcholine receptors: targets for commercially important insecticides. *Invertebrate Neuroscience* 7: 53-66.
- Mishchuk OV, Stoliar OB, 2008. The effect of pesticide acetamiprid on biochemical markers in tissues of fresh water bivalve mussels *Anodonta cygnea* L. (Unionidae). *Ukrains'kyi Biokhimichnyi Zhurnal* 80: 117-124.
- Mullins J, 1993. Imidacloprid: a new nitroguanidine insecticide. *ACS Publications* 13: 183-198
- Ojeu 2013. Commission Implementing Regulation (EU) No 485/2013 of 24 May 2013 amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011, as regards the conditions of approval of the active substances clothianidin, thiamethoxam and imidacloprid, and prohibiting the use and sale of seeds treated with plant protection products containing those active substances. *Ojeu* 139: 12-14.
- Pereira JL, Antunes SC, Castro BB, Marques CR, Gonçalves, AM, Gonçalves, F, Pereira R, 2009. Toxicity evaluation of three pesticides on non-target aquatic and soil organisms: commercial formulation versus active ingredient. *Ecotoxicology* 18: 455-463.
- Poulton M, Pascoe D, 1990. Disruption of precopula in *Gammarus pulex* (L) development of a behavioural bioassay for evaluating pollutant and parasite induced stress. *Chemosphere* 20: 403-415.
- Raj SJ, Joseph B, 2015. Impact of Acetamiprid Toxicity on Lactate Dehydrogenase in Some Tissues of the Fish *Oreochromis mossambicus*. *International Journal of Zoological Research* 11: 112-115.
- Roessink I, Merga LB, Zweers HJ, Van den Brink PJ, 2013. The neonicotinoid imidacloprid shows high chronic toxicity to mayfly nymphs. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32: 1096-1100.
- Sánchez BF, Goka K, Hayasaka D, 2016. Contamination of the aquatic environment with neonicotinoids and its implication for ecosystems. *Frontiers in Environmental Science* 4: 1-14.
- Siddiqui MS, Wanule DD, 2010. Acetamiprid induced changes in total leucocytes and erythrocytes count in a freshwater fish, *Channa Punctatus* (bloch) *The Bioscan* 5: 163 - 164.
- Song MY, Stark JD, Brown JJ, 1997. Comparative toxicity of four insecticides, including imidacloprid and tebufenozide, to four aquatic arthropods. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16: 2494-2500.
- Tomizawa M, Casida JE, 2003. Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors. *Annual Review Entomology* 48: 339-364.
- Uğurlu P, Ünlü E, Satar Eİ, 2015. The toxicological effects of thiamethoxam on *Gammarus kischineffensis* (Schellenberg 1937) (Crustacea: Amphipoda). *Environmental Toxicology and Pharmacology* 39: 720-726.
- US EPA 2017. <https://www3.epa.gov/pesticides/endanger/litstatus/effects/redleg-frog/naled/appendix-i.pdf>. Erişim tarihi: 30.11.2017.
- EU Commision 2018. https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/approval_active_substances/-approval_renewal/neonicotinoids_en Erişim tarihi: 22.02.2018.
- Van den Brink PJ, Van Smeden JM, Bekele RS, Dierick W, De Gelder DM, Noteboom M, Roessink I, 2016. Acute and chronic toxicity of neonicotinoids to nymphs of a mayfly species and some notes on seasonal differences. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35: 128-133.
- Van Leeuwen CJ, Vermeire TG, 2007. Risk assessment of chemicals: an introduction, Springer Science & Business Media, Netherlands
- Watts MM, Pascoe D, Carroll K, 2001. Survival and precopulatory behaviour of *Gammarus pulex* (L.) exposed to two xenoestrogens. *Water Research* 35: 2347-2352.
- Whitehorn PR, O'connor S, Wackers FL, Goulson D, 2012. Neonicotinoid pesticide reduces bumble bee colony growth and queen production. *Science* 1215025
- Yamamoto I, Casida JE, 1999. Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor A Novel Insecticide, Acetamiprid. Springer, Tokyo

Sucul Deney Hayvanları Seçilmesi, Avantajlar ve Dezavantajlar

Utku GÜNER¹

ÖZET: Günümüzde akuatik toksikoloji ilgi çeken bir araştırma konusudur. Artan sayıda ve çeşitte sucul hayvan deney amacıyla kullanılmaktadır. Bu derlemede farklı sucul deney hayvanlarının seçilme ölçütleri ortaya konulmaktadır. Ayrıca farklı deney hayvanı seçiminde hangi kriterlerin önemli olduğu, hangi sucul deney hayvanının nasıl seçileceğini göstermektedir. Bunun yanında sucul deney hayvanları seçilmesinde hangi soruların sorulması gerektiği, farklı sucul hayvanların birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları verilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Avantaj, deney hayvanları, dezavantaj, kriter, sucul deney hayvanları.

Selection of Experimental Aquatic Animals, Advantages and Disadvantages

ABSTRACT: Nowadays, aquatic toxicity is an interesting research topic. The increasing number and variety of aquatic test animals are used for experiment. This this review discusses the selection criteria of the different aquatic experiments animals. Also in this paper, which shows important criteria in the selection of experimental animals. And also selecting aquatic animals in aquatic experiments, which should be asked questions and shows the advantages and disadvantages of aquatic experiments animals.

Keywords: Advantage, aquatic animals, criteria, disadvantage, experimental animals.

¹ Utku GÜNER (0000-0003-4135-2486), Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi, Biyoloji, Edirne, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Utku GÜNER, uguner@trakya.edu.tr

GİRİŞ

Deneyisel araştırmalarda deney hayvanı kullanımı farklı türlerin biyolojisini, hastalıkların mekanizmasının çözülmesi, kozmetik testleri, yeni ilaçlar geliştirme gibi farklı birçok amaçla yapılmaktadır. Deneyisel araştırmalarda kullanılan canlıların sayısı günümüzde sürekli artmaktadır (Erkeç ve Arıhan, 2014). Örneğın fizyolojik mekanizmaların çözümlenmesini hedefleyen araştırmalarda 2005 yılında Japonya'da 11 milyon, Avrupa Birliğı ülkelerinde 12 milyon ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 17 milyon kadar omurgalı hayvan kullanılmıştır (Kaya ve Çevik, 2011). Bu noktada, özellikle son yıllarda daha az sayıda hayvan kullanımı ve hayvan deneylerinin azaltılması, iyileştirmesi ve hayvan kullanımı yerine başka yöntemleri uygulamayı içeren (3R ilkesi) alternatif yöntemlerin kullanılması eğilimi bulunmaktadır (Festing ve Altman, 2002). Genel olarak 3R ilkesi olası tüm durumlarda, bilimsel çalışmalarda canlı hayvan dışında alternatif bir yöntem ya da deneme stratejisinin uygulaması, bilimsel olarak geçerli olacak en az sayıda hayvan kullanmayı, denemeler sırasında hayvanlara acı, eziyet, ızdırap çektirecek ve kalıcı hasar yapacak prosedürlerin iyileştirilerek hayvan refahının artırmayı hedefler (Anonymous, 2014). 3R ilkesindeki "Azaltma" kavramı, istatistiksel olarak geçerli sonuçları almak için gerekli bilimsel uygulamalardan uzaklaşmadan bir yöntem için istenen hayvan sayısının azaltılması, "İyileştirme", deney hayvanlarında daha az acı, stres ve baskıya neden olabilecek işlemleri kullanmayı içermektedir. "Yerine Koyma", yöntemlerde hayvan yerine filogenetik olarak daha düşük türlerin ya da hayvan dışı sistemlerin (örneğin hücre kültürü uygulamalarını) kullanımını ifade eder (Erkekoğlu ve ark., 2011). Bütün bu ilkeleri en iyi ölçüde karşılayan canlıların başında sucul hayvanlar gelmektedir.

Deneyisel araştırmalarda son yıllarda daha fazla sucul organizma kullanılmaktadır. Sucul organizmalar üzerinde kimyasal kirleticilerin potansiyel tehlikesini değerlendirmek için akut toksisite testlerinin kullanımı oldukça yaygındır.

Örneğın statik deney şartlarında yapılan akut toksisite testlerinde, suda yaşayan organizmalar üzerindeki kimyasalların toksik etkilerini tahmin etmek için hızlı ve tekrarlanabilir konsantrasyon-yanıt eğrileri sağlanmaktadır (Güner, 2009; Fırat ve ark., 2011; Güner,

2012; Coğun ve ark., 2012). Bu testler, türlerin çeşitli kimyasal maddelere karşı tepkilerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu deneyisel çalışmalar toksik maddenin farklı canlılar üzerindeki etkilerini tahmin etmek için bir veri tabanı sağlar. Ayrıca kimyasal kirleticilerin potansiyel tehlikesini değerlendirmek için akut toksisite testleri sıklıkla kullanılmaktadır (Fırat ve ark., 2011; Coğun ve ark., 2012 ; Narges et al., 2012).

Bu derleme sucul hayvan deneyleri hakkında temel bilgiler vererek, araştırmacılara yardım etmeyi ve özellikle sucul hayvan deneyi yapmak isteyen genç araştırmacılara deney tasarımı uygun hayvan seçilmesinde yol göstermeyi amaçlamaktadır.

Sucul Hayvan Deneylerinde Uygun Organizma Seçme Ölçütleri:

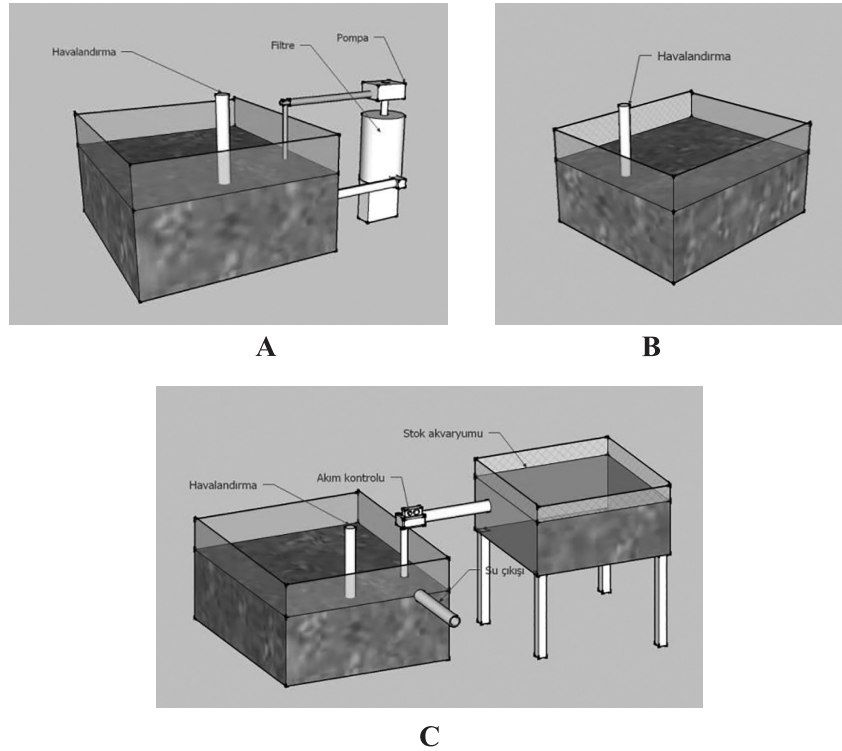
Sucul hayvan deneylerinde deney tasarımı yanı sıra uygun test modeli ile uygun deney organizmasının da seçilmesi gerekmektedir (Rand et al., 1976). Kuşkusuz ki bir sucul hayvanın deney hayvanı olarak seçilmesinde çok farklı faktörler vardır (Rand et al., 1976; Johnson and Finley, 1980): Bunlardan en önemlileri:

- Mümkün olduğunca ekosistemi temsil eden yerli türler kullanılmalıdır.
- Seçilecek türün temini kolay olmalı, test süresince yeterli sayıda benzer özelliklere sahip, organizma elde edilmelidir.
- Türler ekolojik ve ekonomik öneme sahip olmalıdırlar.
- Deney için uygun deney şartlarında tür içi ve türler arasında duyarlılık farklılık gösterdiğinden mümkün olduğunca geniş bir duyarlılık aralığına sahip sucul hayvanlar seçilmelidir.
- Sucul deney hayvanlarının yüksek adaptasyon kabiliyetinin olması, hızlı, kolay, ekonomik üretimi ve kültürlerinin yapılabilir olması gerekmektedir.
- Sucul deney hayvanları türlere göre bir hafta ile bir ay süreyle deney şartlarında yaşayabilmelidir.
- Sucul deney hayvanlarının biyolojilerinin, yaşam gereksinimlerinin, tuzluluk, pH ve sıcaklık gibi fizikokimyasal isteklerinin bilinmesi ve sağlanması gereklidir.

- Organizmanın gıda zincirindeki düzeyi, ekonomik yönden önemi ve en hassas evresi bilinmelidir.
 - Denemede kullanılacak sucul deney hayvanları uygun boyda ve ağırlıkta olmalıdırlar.
 - Sucul deney tasarımında hayvanı seçimlerinde seçilen hayvan biyomasının en az 100 katı oranında su bulunan deney kapları ya da akvaryumların kullanılması gerekir.
 - Sucul hayvan deneylerinde tüm deney hayvanlarında geçerli olan temel kurallar uygulanır. En az sayıda hayvanla (anlamlı sonuç verecek) çalışma planlanır.
 - Çalışmanın başında asıl deneyden önce pilot çalışma ya da ön deney yapılması önerilir (Festing and Altman, 2002).
- Bütün hayvan kullanılan çalışmalarda araştırmacıların yanıtlaması ve çalışmanın en başında ortaya koyması gereken temel noktalar vardır:
- Araştırma ile hangi sorunun yanıtlanacağını, belirlenmesi,
 - Araştırmada hangi dokuların kullanılacağını (doku, hücre tipi, organ, organlar arası iletişim vb.) ve bu dokulardan ne kadar ihtiyaç olduğunu belirlenmesi,
 - Sucul hayvan deneylerinde hangi türün/soyun araştırmada aranan soruya yanıt vereceğinin belirlenmesi,
 - Bu özelliklere uygun hangi sucul hayvan türü ya da soyunun teknik olarak daha avantajlı olduğu ve/veya uygun olduğu, sucul hayvan deneylerinde hangisinin en az düzeyde stres ve rahatsızlık verebileceğinin belirlenmesi,
 - Hayvanların elde edilmesi, deney şartlarına adaptasyonu, stok olarak bakılması, takibi, bakımı, deney hayvanları için gereken alt yapının oluşturulması, literatür bilgileri, sucul hayvan deneylerinde daha önceki deneylerden elde edilen deneyim gibi deneyin uygulanmasındaki faktörlerin belirlenip gözden geçirilmesi,
 - Deney hayvanlarının seçilmesinde bilimsel uygulama ve etik açısından uygun hayvan modellerinin seçilmesi gereklidir (Care et al., 1985).

Sucul Hayvan Deney Sistemleri

Sucul hayvan deneylerinde kullanılan 4 temel deney sistemi vardır (Şekil 1).



Şekil 1. A, Statik deney sistemi B, Resirkülasyon deney sistemi C, Flow deney sisteminin temel tasarımı.

- 1) **Statik deney sistemi:** Deney süresince tüm su ve uygulanan kimyasalın değiştirilmediği deney sistemidir.
- 2) **Resirkülasyon deney sistemi:** Deneyde kullanılan su ve kimyasal bir pompa ile sürekli olarak filtre ya da benzeri bir sistemden geçer, daha sonra tekrar deney kabına geri döner. Bu sistemde filtre (ya da havalandırma, sterilizatör) etkisi araştırılan kimyasalın tutuklanarak, bağlanması ve deney akvaryumuna geri gelmemesi sorunu vardır.
- 3) **Yenilenmeli deney sistemi:** Bu sucul deney sisteminde statik deney sistemine uygun hazırlanan deney şartları belli sürede (genellikle 24 saate bir) tekrar hazırlanan suyla değiştirilir. Bu yolla sucul hayvanın hep aynı miktarda kimyasala maruz kalması, hem de sucul hayvanın ortama bıraktığı metabolitlerin uzaklaştırılması sağlanır.
- 4) **Flow deney sistemi:** Bu deney sisteminde belli bir kimyasalı belli oranda içeren test solüsyonu sabit bir hızla deney kabına girer ve aynı hızla çıkar. Deney süresince sucul hayvanların konulduğu kabın sürekli deney solüsyonu ile yıkanması, aynı miktarda maddenin sucul hayvanı etkilemesi ve sucul hayvanın bırakabileceği tüm metabolitlerin akım ortamından uzaklaştırılması avantajları vardır. Buna karşın büyük miktarda kimyasal kullanımı, özel donanım ve deneyim gerektirmesi kullanımı kısıtlamaktadır (Rand, 1995).

Söz konusu deney sistemlerinin araştırma konusuna göre seçilmesi ve çalışma amacına uygun olması, kolay uygulanması, ucuz, basit ve kontrol edilebilir olması gerekir. Her bir sucul deney sistemin birbirine göre avantaj ve dezavantajları vardır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Sucul deney sistemlerinin avantaj ve dezavantajları

Deney sistemi	Maliyet	Madde, su tüketimi	Deneyim	Metabolit birikimi	Stres	Ortam şartlarının sabitliği	Uzun süreli çalışma	Özel alt yapı
Statik	+	+	+	+++	+	+	+	+
Resirkülasyon	+++	+	+++	+	+	+++	+++	+++
Yenilenmeli	+	++	+	++	+++	++	++	+
Flow	+++	+++	+++	+	+	+++	+++	+++

?: yok yada çok zor, +: çok zor ve/veya çok az, ++ :yapılabilir ve/veya yeterli miktarda, +++ :kolay ve/veya, çok miktarda

Yaygın Sucul Deney Hayvanları

Çok farklı sucul organizma deney amacıyla kullanılmaktadır. Kuşkusuz ki araştırmanın yanıtlayacağı soruya göre farklı organizmalar seçilebilir. Seçilecek organizmanın özellikleri araştırmada en önemli noktalardır. Bu derlemede duyarlılık, adaptasyon, yerli tür olup olmaması, maliyet, birey sayısı, doku ve/veya kan hemolenf elde edilmesi gibi

parametreler farklı çalışmalarda değerlendirilmiş ve Çizelge 2’de verilmiştir.

Çalışmanın tasarımına göre çalışma öncesi sorulması gereken temel sorular Çizelge 3’te gösterilmiştir. Bu soruların yanıtlanması deney tasarımı geliştirerek araştırmacının doğru yol ve yöntemle doğru organizmalarda deney yapmasını sağlamayı amaçlamaktadır.

Çizelge 2. En yaygın kullanılan sucul deney hayvanlarının avantaj ve dezavantajları

	Duyarlılık	Adaptasyon	Yerli tür mü?	Bakım	Kan-doku elde edilmesi	Uzun süreli çalışmaya uygunluk	Yeterli sayı	Maliyet	Özel ortam istemi	Çalışmalar
Omurgalı										
<i>Salmo</i> sp.	+++	+	+	+	+++	+++	+	+++	+++	(Türe ve ark., 2014)
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	+++	+	+	+	+++	+++	+	+++	+++	(Atamanalp ve ark., 2003)
<i>Cyprinus carpio</i>	+	+++	+	+++	+++	+++	+	+	+	(De Boeck et al., 2004)
<i>Danio rerio</i>	++	+++	-	+++	++	+++	+++	+++	+++	(Griffitt et al., 2007)
<i>Oreochromis niloticus</i>	+	++	-	+++	+++	+++	++	++	+	(Alim and Matter, 2015)
<i>Poecilia</i> sp.	++	++	-	++	++	+++	+++	+++	+++	(Gallo et al., 1995)
<i>Gambusia</i> sp.	+	+++	-	++	++	+++	+++	+	+++	(Güner, 2012a,b)
Omurgasız										
<i>Artemia</i> sp.	+++	+	-	+	?	+	+++	+++	+++	(Dağlıoğlu ve ark., 2016)
<i>Daphnia</i> sp.	+++	+	+	+	?	+	+++	+	++	(Lavorgna et al., 2016)
<i>Gammarus</i> sp.	+++	++	+	+	?	+	+++	+	++	(Türe ve ark., 2014)
Ostracoda	+++	+	+	+	?	+	+++	+	+++	(Sevilla et al., 2013)
<i>Astacus</i> sp.	++	+	+	+	+++	++	+	++	+++	(Güner, 2010)

?: yok yada çok zor, +: çok zor ve/veya çok az, ++: yapılabilir ve/veya yeterli miktarda, +++: kolay ve/veya çok miktarda-

Çizelge 3. Sucul hayvan deneylerinde hangi canlının hangi testler için seçileceğinin belirlenmesinde kullanılacak kritik parametreler

Temel sorular	Öneriler ve açıklanması gerekenler
1. Hangi amaçla çalışma yapılıyor?	
1.1. Patolojik etki	Özellikle büyük balık türleri tercih edilebilir
1.2. Fizyolojik etki	Özellikle büyük balık türleri tercih edilebilir
1.3. Davranışsal etki	Tüm sucul test hayvanları
1.4. Biyokimyasal etki	Özellikle büyük balık türleri tercih edilebilir
1.5. Genetik etki	Tüm sucul test hayvanları
2. Test hayvan sayısı önemli mi?	
2.1. Önemli değil	Niye önemli olmadığı açıklayın
2.2. Gruplarda 5'ten az hayvan var	Sebebi açık olarak ortaya koyun (maliyet, imkân)
2.3. Gruplarda 5'ten fazla hayvan var.	İstatistik açıdan daha fazla canlı kullanmak uygun mu?
3. Test hayvanı dokularında işlem yapılacak mı?	
3.1. Dokular ayrılmayacak, tüm vücut kullanılacak	Vücut ağırlığı alınabilir mi? Çalışmada kullanılabilir mi?
3.2. Kan veya hemolenf dokusu alınacak	Kan-hemolenf miktarı ne kadar? Nasıl korunacak?
3.3. Kas, solungaç alınacak	Hangi amaçla alınacak? Nasıl korunacak?
3.4. Mümkün olan tüm dokular alınacak	Hangi dokuları yeterli miktarda elde edilebilir?
4. Ağırlık-boy gibi morfometrik değerler alınacak mı?	Nedeni açıklanmalı
4.1. Önemli değil	Nedeni açıklanmalı
4.2. Alınacak	Kumpas, ölçüm tahtası, mikroskop, tartı kullanılacak mı?
5. Dişi, erkek, yaş gibi biyolojik parametreler kullanılacak mı?	Dişi-erkek ayrımı rahat yapılabilir mi?
5.1. Erkek-dişi ayrımı kullanılacak	Çalışmada önemli mi? Niye ?
5.2. Yaş sınıfları kullanılacak	Çalışmada önemli mi? Niye ?
6. Deneyler için yeterli alt yapı var mı?	Var olan alt yapıyı açıkça bildirin
6.1. Özel bir çalışma alanı var (akvaryum odası vb)	Özellikle büyük balıklarda için şart
6.2. Kısa süre için bir alan var	Küçük balıklarda kısa süreli çalışmalarda
6.3. Laboratuvarda uygulanacak	Küçük organizmalarda kısa süreli çalışmalarda
6.4. Yeterli akvaryum, kap var	Akvaryumların boyutları, hacimleri, kapların yapıldığı madde, etkileşimler
6.5. Yeterli ve kalitesi belli su kaynağı var	Yapay test suyu, saf su, deniz, sabit su kalitesinin sağlanması
6.6. Yeterli havalandırma var	Sürekli yeterli havalandırma olmalı
6.7. pH, sertlik, sıcaklık parametreleri takip edilebilir	İmkân dâhilindeki tüm fiziko-kimyasal parametreler takip edilmeli
6.8. Işık periyodu, ses izolasyonu yapılabilir.	Işık periyodu düzenlenmeli, ses ve görüntü izolasyonu sağlanmalı

SONUÇ

Bir sucul hayvan deneyinde olması gerekenden fazla organizmanın kullanılması etik sorunlara yol açar. Diğer taraftan yeterli organizmanın kullanılması çalışmanın istatistiksel olarak doğru ya da duyarlı olmasında kritik öneme sahiptir (Festing and Altman, 2002). Doğru deney hayvanı sayısı (3R ilkesiyle) istatistiksel olarak doğru sonucu verecek en az hayvan olmalıdır (Festing and Altman, 2002).

Sucul hayvan deneyleri için uygun organizmanın seçilmesinde araştırmanın nerede, nasıl, hangi amaçla, kim tarafından yapıldığı çalışmanın başında seçilen organizmada belirleyici rol oynamaktadır. Farklı sucul hayvanların farklı deney şartlarında farklı avantaj ve dezavantajları olabilir. Örneğin LC₅₀ çalışmalarında kullanılacak küçük organizmaların (*Gammarus*, *Daphnia*, *Artemia*) küçük hacimde çalışma (daha küçük akvaryum ya da kaplara), daha fazla tekrar yapma, fazla sayıda birey kullanma avantajı sağlarken; benzer bir LC₅₀ çalışmasını daha fazla biyomas sahip ergin sazanlar üzerinde yapmak için çok daha büyük akvaryuma, daha fazla kimyasal ihtiyaç vardır. Buna karşın büyük biyomasa sahip bir sucul deney hayvanı kullanmak doku, kan, hemolenf alınması, daha uzun süreli araştırmalar yapma imkânını verir.

DeneY yapılacak yer, deneY amacı, deneYim, altyapı sucul hayvan deneylerinde hangi canlı ile

nasıl deneY yapılacağını belirleyen faktörlerin başında gelmektedir. Rahat, ucuz ve çok sayıda sağlanan, doğal kaynaklardan temin edilebilen amaca yönelik sucul hayvanlar tercih edilmelidir. İmkânlar ölçüsünde yetiştiriciliği yapılabilen, tüm yaşam döngüsü bilinen ve elde edilebilen, deneY amacıyla yetiştirilmiş sucul hayvanlar, sürekli tekrarlanan ya da uzun süreli çalışmalarda tercih edilebilir.

Akut çalışmalarda özellikle 72 saatin altında yapılan lethal doz, etkili doz belirleme çalışmalarında daha fazla bireyle küçük hacimde çalışma imkanı veren *Daphnia* sp., *Artemia* sp. gibi türler tercih edilebilir.

Sucul hayvan deneylerinde büyük organizmalar (örneğin sazan, kerevit vb.) kullanılacaksa, uzun süreli çalışmalarda organizmanın ortama bırakacağı atık maddelerin deney şartlarını değiştireceği unutulmamalıdır. Bu durumda yenilemeli statik sistem ya da resirkülasyon veya flow sistem tercih edilmelidir. Statik sistemlerde büyük boyutlu sucul deneY hayvanı kullanılması durumunda deneY suyu zamanla sucul organizmaların atıklarından kirlenir ve bu durum deneYi etkileyebilir.

Sonuç olarak; deneysel çalışmalarda tercih edilen sucul deneY hayvanlarının doğru seçilmesi ve kullanılması, araştırmada sorulan soru ya da soruların doğru yanıtlanmasında büyük katkı sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- Anonymous, 2014. Hayvan Deneyleri Etik Kurullarının Çalışma Usul ve Esaslarına Dair Yönetmelik. Resmi Gazete Sayı: 28914. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2014/02/20140215-6.htm> (Erişim tarihi: 19 Şubat 2018)
- Alim D, Matter H, 2015. Histopathological Alteration Induced in Gills of Juvenile Nile Tilapia *Oreochromis niloticus* upon exposure to two Bio-pesticides. International Journal of Fisheries and Aquatic Studies, 2(5): 80-83.
- Atamanalp M, Bayır A, Sirkecioğlu AN, Cengiz M, 2003. Bir Dezenfektanın Malahit Yeşili Subletal Dozlarının Gökkuşluğu *Oncorhynchus mykiss* Kan Parametreleri Üzerine Etkileri. Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 23(3): 177-187.
- Care IoLARCo, Animals UoL, Resources NioHDoR, 1985. Guide for the care and use of laboratory animals. National Academies. 246 p.
- Cogun HY, Fırat Ö, Fırat Ö, Yüzereroğlu TA, Gök G, Kargin F, Kötemen Y, 2012. Protective effect of Selenium Against Mercury-induced Toxicity on Hematological and Biochemical Parameters of *Oreochromis niloticus*. Journal of Biochemical and Molecular Toxicology, 26(3):117-122.
- Çoğun HY, Çapar SÖ, Çağlar R, Taşyürek K, Tanrıver B, Özdemir S, Er CB, Çimrin İ, Sarıçicek E, 2013. *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758)'da Dimethoat'ın Bazı Enzim Sistemlerine Toksik Etkileri. Anadolu Doğa Bilimleri Dergisi, 4(2): 33-36.
- Dağlıoğlu Y, Çelebi MS, Önalın Ş, 2016. Determination of Acute Toxic Effects of Poly (Vinylferrocenium) Supported Palladium Nanoparticle (Pd/PVF+) on *Artemia salina*. Pakistan Journal of Zoology, 48(1):187-193.
- De Boeck G, Meeus W, De Coen W, Blust R, 2004. Tissue-specific Cu Bioaccumulation Patterns and Differences in Sensitivity to Waterborne Cu in Three Freshwater Fish: Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), Common Carp (*Cyprinus carpio*), and Gibel Carp (*Carassius auratus gibelio*). Aquatic Toxicology, 70(3): 179-188.
- Erkeç ÖE, Arıhan O, 2014. Animal Models in Medical Studies. International Journal of Human Sciences, 11(2): 50-63.
- Erkekoglu P, Giray BK, Başaran N, 2011. 3R Principle and Alternative Toxicity Testing Methods. Journal of Pharmaceutical Sciences, 36: 105-18.
- Festing MF, Altman DG, 2002. Guidelines for the Design and Statistical Analysis of Experiments Using Laboratory Animals. ILAR Journal, 43(4): 244-258.

- Firat Ö, Cogun HY, Yüzereroğlu TA, Gök G, Firat Ö, Kargin F, Kötemen Y, 2011. A Comparative Study on the Effects of a Pesticide (Cypermethrin) and Two Metals (Copper, Lead) to Serum Biochemistry of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*. *Fish Physiology and Biochemistry*, 37(3): 657-666.
- Gallo D, Merendino A, Keizer J, Vittozzi L, 1995. Acute Toxicity of Two Carbamates to the Guppy (*Poecilia reticulata*) and the Zebrafish (*Brachydanio rerio*). *Science of the Total Environment*, 171(1): 131-136.
- Griffitt RJ, Weil R, Hyndman KA, Denslow ND, Powers K, Taylor D, Barber DS, 2007. Exposure to Copper Nanoparticles Causes Gill Injury and Acute Lethality in Zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Science & Technology*, 41(23): 8178-8186.
- Güner U, 2012a. Alüminyumun, Farklı pH Değerlerinde *Gambusia affinis* (Baird & Girard, 1853) Üzerine Toksikitesi. V. Ulusal Limnoloji Sempozyumu, 1-4 Ağustos 2012, Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir-Isparta.
- Güner U, 2012b. Determination of 24-and 48-hour LC₅₀ Values of Diazinon in *Gambusia affinis* (Baird & Girard, 1853). *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 63(2): 32-33.
- Güner U, 2009. Determination of Lambda-cyhalotrin (Tekvando 5EC) 96 Hour Lethal Concentration 50 at *Gambusia affinis* (Baird & Girard, 1853). *Journal of FisheriesSciences.com*, 3(3): 214-219.
- Güner U, 2010. Heavy metal effects on P, Ca, Mg, and Total Protein Contents in Embryonic Pleopodal Eggs and Stage-1 Juveniles of Freshwater Crayfish *Astacus leptodactylus* (Eschscholtz, 1823). *Turkish Journal of Biology*, 34(4): 405-412.
- Johnson WW, Finley MT, 1980. Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates: Summaries of Toxicity Tests Conducted at Columbia National Fisheries Research Laboratory, 1965-78. US Fish and Wildlife Service, 98 p.
- Kaya M, Çevik A, 2011. Planning in Animal Experiments and Choosing Model. *Deneysel Tıp Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 1(2): 36-39.
- Lavorgna M, Russo C, D'Abrasca B, Parrella A, Isidori M, 2016. Toxicity and Genotoxicity of the Quaternary Ammonium Compound Benzalkonium Chloride (BAC) Using *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia* as Model Systems. *Environmental Pollution*, 210: 34-39.
- Narges AB, Ahmad S, Mohammadsedigh M, Hossein Z, Negin S, Zohreh AB, 2012. Non-essential Metals (Cd & Pb) Accumulation And Elimination in Liver Tissue of Juvenile Milkfish, After Sublethal Exposure. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 41(5): 412-417.
- Rand GM, 1995. Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment. CRC Press. 1148 p.
- Rand M, Greenberg AE, Taras MJ, 1976. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. Prepared and Published Jointly by American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation. 541 p.
- Sevilla JB, Nakajima F, Yamamoto K, 2013. Effect Of Food And Light on The Sensitivity of Copper And Zinc to Freshwater Benthic Ostracod *Heterocypris incongruens*. *Journal of Water and Environment Technology*, 11(3): 249-261.
- Türe M, Haliloğlu Hİ, Altuntaş C, Boran H, Kutlu İ, 2014. Comparison of Experimental Susceptibility of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), Turbot (*Psetta maxima*), Black Sea Trout (*Salmo trutta labrax*) and Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*) to *Lactococcus garvieae*. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 14: 507-513.

Aksaray İli Madencilikinin SWOT Analizi

Hakan ÇELEBİ¹, Gülden GÖK¹, Özlem GÜLLÜ¹

ÖZET: Madencilik faaliyetleri sonucu oluşabilen çevre sorunları genel olarak, pasa yığınları, çukurların oluşması, çeşitli kimyasallar, açığa çıkan her türlü katı, sıvı atıklar ve gaz emisyonları şeklinde sıralanmaktadır. Aksaray İli sahip olduğu jeolojik yapı nedeniyle özellikle endüstriyel madenler bakımından önem arz etmektedir. Bu çalışmada, madencilik faaliyetleri sonucu oluşabilecek çevresel sorunları incelenerek, madenlerin SWOT (Güçlü-Zayıf Yönler/Fırsatlar-Tehditler) analizi yapılmıştır. SWOT analizi sonucunda Aksaray'ın madencilik yönünden sahip olduğu güçlü ve zayıf yanlar ile dış çevreden kaynaklanan fırsat ve tehditler tespit edilmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aksaray, Çevre kirliliği, Madencilik, SWOT analizi.

SWOT Analysis of Aksaray Mining Activities

ABSTRACT: The environmental problems that can arise as a result of mining activities generally pasa heaps, pit formation, various chemicals and all types soil, aqueous and gas emissions. Due to its geological structure, Aksaray is especially important for industrial mines. In this study, SWOT (Strengths-Weaknesses/Opportunities-Threats) analysis of industrial mines belonging to Aksaray province was carried out by examining the environmental problems that might be the result of mining activities. As a result of the SWOT analysis, it has tried to identify the strengths and weaknesses of the mining sector of Aksaray and the opportunities and threats that arise from the periphery.

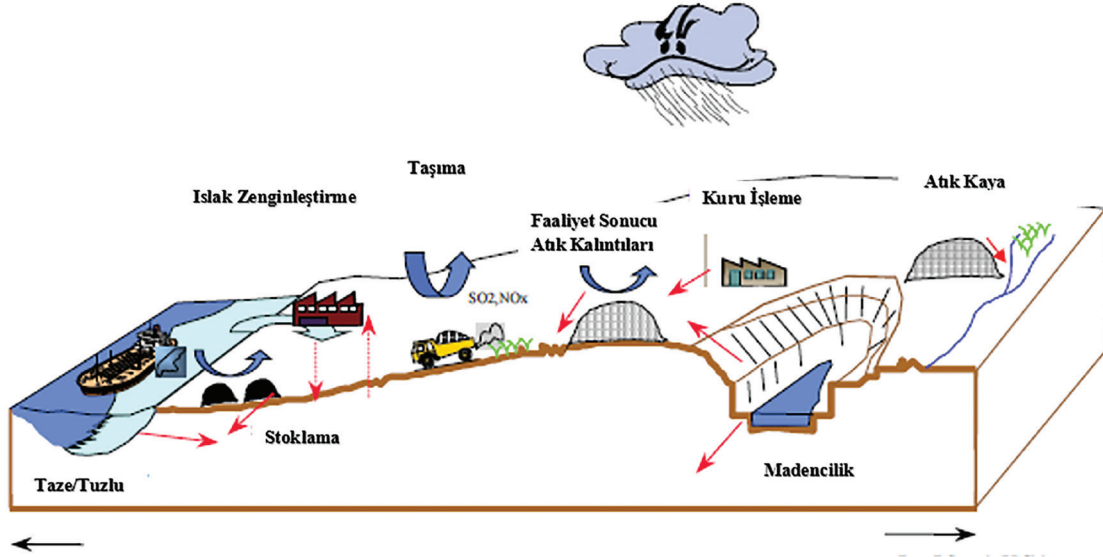
Keywords: Aksaray, Environmental pollution, Mining, SWOT analysis.

¹ Hakan ÇELEBİ (0000-0002-7726-128X), Gülden GÖK (0000-0002-1692-8722), Özlem GÜLLÜ (0000-0003-0924-8996), Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Aksaray, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hakan ÇELEBİ, hakanaz.celebi@gmail.com

GİRİŞ

Madencilik; yeraltı ve yer üstünde yer alan çeşitli madenlerin araştırılması, incelenmesi ve kullanıma sunulması olarak tanımlanır (Bulut ve Göktepe, 2012; Kocaman ve Kocaman, 2016). Madencilik,

insanoğlunun tarımsal faaliyetlerinden sonraki en büyük ve en eski çalışma alanıdır. Madencilikte yapılan çalışmalar küresel ölçekte önem arz eden bütün sektörlerin yapıtaşını oluşturmaktadır (Şekil 1) (Charbonnier, 2001; Borand, 2012; Kekeç ve Uysal, 2014).



Şekil 1. Bir madencilik faaliyetinin farklı adımları

Hayatın her alanında yer alan ve antropojenik faaliyetler için kullanılan ekipmanlar çeşitli madenler kullanılarak oluşturulmaktadır. Bu yüzden ülkelerin ekonomi ve gelişmişlik düzeyleri ile madencilik faaliyetleri arasında pozitif yönde bir bağlantı söz konusudur (Atmaca, 2001; Borand, 2012). Ayrıca, bütün endüstrilerin temelinde özellikle seramik, metalürji, inşaat sektöründe farklı madenlere ihtiyaç söz konusudur. Madencilik sektörü gerek madenlerden kaynaklanan, gerekse ulaşım, teknoloji, finansman, yürürlükteki yasal koşullar ve pazar olanakları gibi pek çok etken ve değişkenin etkilediği riskleri taşıyan bir yapıya sahiptir. Madenler hakkında iki önemli madde belirtilebilir (Atmaca, 2001; Acar, 2007; Borand, 2012).

1. Madenler işletim süreci ve sonunda tekrar eski haline dönemeyen son derece hassas kaynaklardır. Madenler çok özel koşullar altında uzun yıllar süresince oluşabilen materyallerdir. Maden yatakları yeryüzüne eşit olarak dağılmamışlardır. Spesifik özelliğe sahip madenler dünyanın belli yerlerinde işleme alınmaktadır. Bu durum bazı ülkelerin diğerlerine göre daha avantajlı olmalarına neden olmuştur.

2. Küresel ölçekte dünya üzerinde yapılan bütün faaliyetlerin temelini ve dolayısı ile bu faaliyetlerden kaynaklanan ekonominin % 70'ini maden sektörü, % 30'unu tarımcılık oluşturmaktadır. Madenlerin araştırılıp işletilmesi sırasında birçok sektör (inşaat, makine, enerji vb.) birbiri ile karşılıklı etkileşim içerisindedir. Bütün faaliyetlerde olduğu gibi madencilikte jeolojik, teknolojik, ekonomik riskleri olan bir sektördür.

Ülkemizde maden işletim sektörünü ilgilendiren kanun ve yönetmelikler hem çevrenin korunması hem de madenlerin geleceği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle ülkemizde madencilik sektöründe uygulanan çevre mevzuatı geniş bir kapsamda tutulmaktadır (Acar, 2007; Evangelinos and Oku, 2006; Borand, 2012). Madencilik sektöründe faaliyetlerin başlangıcından son aşamasına kadar kimyasal kullanımı yoğun bir şekilde uygulanmaktadır. (Evangelinos and Oku, 2006; Bulut ve Göktepe 2012). Sondajlamada spesifik nitelikli kimyasallar kullanılmaktadır. Bu aşamada özellikle; Hidroflorik asit (HF), sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3), kil çözücü polifosfatlar ve hidroklorik asit (HCl) uygulanmaktadır. Ayrıca, madencilikte kullanılan

patlayıcı maddelerin bileşimlerine değişik oranlarda potasyum klorat ($KClO_3$), sodyum klorat ($NaClO_3$), potasyum perklorat ($KClO_4$), sodyum perklorat ($NaClO_4$) ve sıvı oksijen gibi kimyasallar da ilave edilmektedir (Ceylan ve Özkahraman, 2000; Bulut ve Göktepe, 2012).

Yeraltında çeşitli madenlerin özellikle kömürün eldesi aşamasında yoğun bir şekilde toz görülmektedir. Oluşan bu toz ve gaz emisyonlarının giderilmesi gerekmektedir. Toz oluşumunu ortadan kaldırmak mümkün değil ise taş tozu ve su barajları ile tuzlama uygulanabilir. Tuzlama yönteminde kaya tuzu ve kalsiyum klorür macunu kullanılmaktadır. Yeraltında kullanılan ağaç tahkimatın parazit, böcek ve küçük kemirgenlerden korunması için bazı kimyasallar kullanılmaktadır. Bunlar; bakır sülfat ($CuSO_4$), çinko klorür ($ZnCl_2$), çinko sülfat ($ZnSO_4$), civa klorür ($HgCl_2$), anhidrit, arseniyö asit, arsenik asit, arsenatlar, florür ve flüosilikatlar, bor ve fosfor türevleri şeklinde sıralanabilir. Öğütme ünitelerinde öğütmeye yardımcı olmak ve topaklaşmayı önlemek amacıyla etilen glikol, propilen glikol, tri-ethanolamin, oleik asit, aminoasetatlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Cevher zenginleştirme yöntemleri kapsamında tehlikeli ve toksik nitelikte olan tetrabromoetan, karbon tetraklorid, bromoform, beyaz isporto, klerici çözeltisi, sodyum politungsten özellikle laboratuvar uygulamalarında ve ön araştırmalarda değerlendirilmektedir (Bulut ve Göktepe 2012). Kimyasal zenginleştirme aşamasında madenin kalitesi çeşitli kimyasal solüsyonlarla (H_2SO_4 , $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, $NaCN$, $NaCl$, Na_2S , $Na_2S_2O_3$) arttırılmaktadır. Bu aşamada aynı zamanda

çeşitli bakterilerden de faydalanılmaktadır. Özellikle; *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans* tercih edilmektedir (Bulut ve Göktepe, 2012). Küresel ölçekte dünyada ekonominin ve teknolojinin hızla gelişmesi, beraberinde ülkelerin büyümesine ve bunun sonucu olarak da enerji ve endüstri alanlarında talep artışına neden olmaktadır. Dünyada ve ülkemizde görülen bu büyüme ve paralelinde talep artışının neticesinde dünya çapında çevresel sorunlarla karşı karşıya kalınmakta ve bu sorunlar günümüzde olduğu gibi gelecek için de önemli tehditler oluşturmaktadır (Kekeç ve Uysal, 2014; Erdemoğlu, 2016). Günümüzde su, hava ve toprakta yaşanan çevre sorunlarının en temel kaynağını, mevcut ekolojik çevrenin insan faaliyetleri tarafından bozulması oluşturmaktadır. Madencilik çalışmaları da diğer faaliyetlerde olduğu gibi doğal dengeyi bozan, çevreyi kirleten ve canlıların yaşamını olumsuz yönde etkileyebilen işlemlerdir (Ceylan ve Özkahraman, 2000; Chapman, 2008; Odumo et al., 2014). Maden işletmelerinde çok çeşitli metotlar kullanılmasına rağmen, bu metotlar genel olarak iki ana başlık altında incelenmektedir (Miao and Marrs, 2000; Campos-Herrera et al., 2016). Açık maden işletmeciliğinde; toprak üstünü faaliyete uygun hale getirmek ve sonrasında ise elde edilen madeni sektörel bazda dağıtmak temel çalışmalar şeklinde sıralanabilir (Miao and Marrs, 2000). Yeraltı madenciliği adı da verilen kapalı maden işletmeciliği madenin üstündeki toprak yapısının sert ve zorlu olduğu durumlarda uygulanmaktadır. Bütün yöntemlerde amaç madenin elde edilmesi ve kullanımının sağlanmasıdır (Şekil 2) (Chapman, 2008; Borand, 2012; Odumo et al., 2014).



Kapalı Maden



Açık Maden

Şekil 2. Açık ve kapalı maden örneği

Jeo-topografik durumlar, su ve toprak yapısındaki direkt değişimler açık madencilikte net bir şekilde görülmektedir. Bu alanlarda özellikle toprak yığınları fazla oluşmaktadır. Bu yığınların geniş alanlara yayılması ve yağışlarla su basması çevresel açıdan kötü sonuçlar doğurmaktadır. Açık işletmelerin zararlı etkilerinin boyutu; hidro-jeolojik özellikler, ocak alanı, mevcut zemin yapısı ve meteorolojik şartlar gibi birçok faktöre göre değişmektedir (Kekeç ve Uysal, 2014; Fugiel et al., 2017). Kapalı madencilikte ise, maden işletimi aşamasında sahalar bozulsa bile büyük alanlar söz konusu değildir (Borand, 2012). Açık madencilik uygulamaları kapalı madencilikçe göre oldukça karmaşık ve maliyetli faaliyetlerden oluşmaktadır. Bu faaliyetler sonucunda üst toprak yapısında geri dönüşü zor bozulmalar meydana gelmektedir. Yeraltı madencilikinin doğrudan değişiklikleri atık yığınları ve pasalarla olduğu gibi üretim ve işletme tesisleri tarafından da meydana gelmektedir. Açık ya da kapalı maden işletmeciliği kapsamında yapılan faaliyetlerin çevreye olabilecek önemli etkileri kısaca şu şekilde özetlenebilir (Keating et al., 2001; Bulut ve Göktepe, 2012; Borand, 2012;):

1. Arazinin morfolojisinin bozulması
2. Yeraltı ve yerüstü su dengesinin bozulması
3. Tarım ve orman bölgelerinin bozulması,

4. Flora ve Faunanın kaybedilmesi
5. Rekreasyon alanlarının zarar görmesi
6. Nakliye kaynaklı trafik artışı ve emisyon yoğunluğu
7. Toprağın sedimantasyonu ve erozyonu
8. Katı atıkların oluşması ve bertaraf edilmemesi
9. Hava, gürültü, su ve toprak kirliliği

MATERYAL VE YÖNTEM

Aksaray; Edirne, İstanbul, Ankara, Adana, İskenderun karayolu ile Samsun, Kayseri, Konya, Antalya karayolu üzerindedir. 33-35⁰ doğu meridyenleri ile 38-39⁰ kuzey paralelleri arasında yer alır (Şekil 3). Aksaray, İç Anadolu Bölgesi'nin güney doğusunda, Orta Kızılırmak platosunun devamını teşkil eden ve tersiyerde oluşmuş kalkerli volkan tüflerinin meydana getirdiği arazi ile Tuz Gölü havzasının devamı olan ova üzerine kurulmuştur. Aksaray İli'nde İç Anadolu iklimi olan karasal iklim özellikleri görülmektedir. Yazlar sıcak ve kurak, kışlar ise soğuk ve genellikle karlı geçmektedir. Aksaray'ın iklimine bağlı olarak tabii bitki örtüsü bozkır niteliğindedir (Aksaray Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, 2015; Özdemir, 2018).



Şekil 3. Çalışma alanını belirten harita

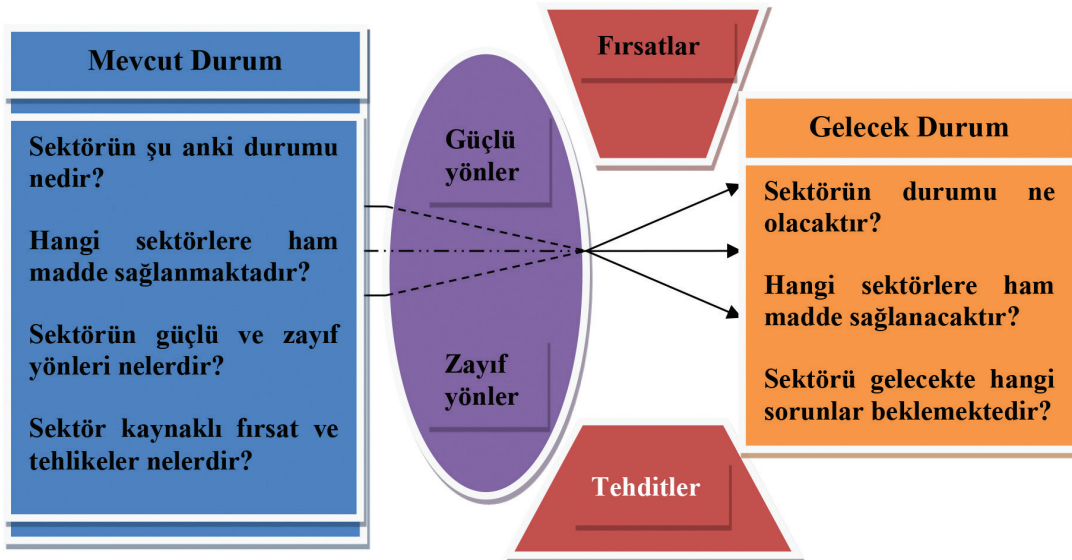
Çalışma alanı olarak seçilen Aksaray ili, İç Anadolu Bölgesinde yer altı ve yer üstü kaynakları bakımından önemli illerimizden biridir. Aksaray ili bulunduğu jeolojik yapısı nedeniyle özellikle endüstriyel madenler bakımından önem arz etmektedir. Bir işletmenin mevcut durumunun analiz edilmesi ve bunların çevre şartlarıyla uyumlu hale getirilmesi sürecine Etkileşim (SWOT) Analizi adı verilir (Cebecioglu, 2006; Nikolaou and Evangelinos, 2010; Ersungur ve Aslan, 2014; Kumar and Rathore, 2015). SWOT Analizi, bilinçli ve sistematik bir değerlendirmeyle kaynakların ve yeteneklerin en iyi biçimde kullanılması ve yeni stratejilerin geliştirilmesinde yararlanılacak temel yöntemlerden birisidir. Stratejik yönetimin temel süreçlerinden birisi olan SWOT analizi, iç ve dış çevrenin değerlendirilmesine katkı sağlayan bir analiz tekniği olarak görülmektedir (Ersungur ve Aslan, 2014). SWOT analizi, çevre yönetiminin stratejik planlama süreci için de yararlı bir uygulama olabilir. Bu analiz 5 aşamada gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem ile 5 aşamada uygulanan bir planın güçlü yönlerini, zayıf yönlerini, fırsatlarını ve tehditlerini veya gelecekte uygulanacak yeni bir planı tanımlar. Bu çalışmada; SWOT analizi sonucunda Aksaray madencilik yönünden değerlendirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca, bölgedeki maden işletmeleri madencilik sektöründe uygulanan çevre mevzuatı (Çevre Kanunu, Maden Kanunu, ÇED Yönetmeliği, Su ve Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmelikleri vb.) kapsamında incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Aksaray İl sınırları içerisinde önemli yer altı kaynakları bulunmaktadır. Çalışma alanının jeo-topografik durumundan dolayı bölgede belirli nitelikte madene rastlamak mümkündür. Aksaray’da madencilik alanında aktif çalışan ortalama 30 sektör bulunmaktadır (Özdemir 2018). SWOT analizi; kuruluşun, sektörün ya da ilin mevcut durumunun sistematik olarak analiz edildiği bir yöntemdir.

SWOT analizinde temel başarı, doğru soruyu sorup, bu soruya doğru cevabı verebilmekte yatar. Çalışmada Aksaray İli madencilik sektörünün SWOT analizi ile mevcut ve gelecek durumu ortaya konulmuştur. Şekil 4’te ilin maden sektörü açısından temel sorular doğrultusunda gelişen akış diyagramı yer almaktadır. Bu kapsamda literatür bazında SWOT analizi ile 30 işletmenin faaliyetlerini çevre mevzuatları kapsamında gerçekleştirdikleri gözlemlenmiştir.

Yapılan incelemelerde, Aksaray’da son 10 yılda 226 işletmeye maden arama ruhsatı, 48 işletmeye maden çıkarma ve işleme ruhsatı, 7 kamu kurumuna maden üretim izni, 9 işletmeye Madencilik Faaliyetleri İzin Yönetmeliği’nin 1(a) kapsamında maden ruhsatı ve 3 işletmeye maden üretim izni olmak üzere 293 adet ruhsat verilmiştir. Ancak ruhsat alınması madencilik faaliyetleri için yeterli olmayıp bir madenin işletilebilmesi için maden rezervinin, ekonomik değerinin ve çevre boyutunun uygun olması gerekmektedir.



Şekil 4. Aksaray İli Madencilik Sektörü SWOT analizi Akış Diyagramı

SWOT analizi ile Aksaray İli madencilik sektörünün en önemli parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler belirlenirken daha önce yapılmış çalışmalar, anketler, raporlar ve bilimsel toplantılardan

elde edilen veriler derlenmiş olup Çizelge 1’de Aksaray İli Madencilik Sektörünün SWOT Analizi net bir şekilde ifade edilmiştir.

Çizelge 1. Aksaray İli Madencilik Sektörünün SWOT Analizi

Güçlü Yanlar	Zayıf Yanlar
<ol style="list-style-type: none"> 1. Aksaray’da kalsit ve mermer madenlerinin bulunması ve işletilmesi 2. Sektörde ihracat yapan firmaların varlığı ve ihracatın artış trendinde olması 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Çıkarılan maden çeşidinin az olması 2. Bazı madenlerin işletmeye uygun olmaması 3. Firmaların kurumsallaşma sorunu 4. Firmalar arası rekabetin işletme maliyetlerini olumsuz etkilemesi 5. Bazı firmaların ihracatta yeterli bilgi ve birikime sahip olmaması 6. Bims-Asmolen alanında Nevşehir’in, kalsit alanında ise Niğde’nin ön planda olması
Fırsatlar	Tehditler
<ol style="list-style-type: none"> 1. Son yıllarda Orta Doğu pazarına yapılan ihracatın yüksek düzeyde olması 2. Avrupalı tüketicilerin küresel ölçekte son yıllarda Türkiye pazarından daha fazla ürün talepleri 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Çin, Kore gibi uzak doğu kökenli firmaların mermer vb. ürünleri blok halinde satın alma talepleri 2. Kalsit ve mermerin ülkemizde ve komşu ülkelerde geniş bir alana yayılmış olması nedeniyle firmalar arası yoğun rekabet 3. Çıkarılan madenlerin işlenmek için bölge dışına çıkarılması durumu

Çizelge incelendiğinde özellikle kalsit ve mermer madenleri ilin en önemli maden grubu olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle çalışma alanından inşaat sektörüne yönelik maden türlerinin daha yoğun çıkarılıp işletildiği SWOT analizi sayesinde tespit edilmiştir. Bunun yanında ihracatın bir artış grafiğinde olması sektörün güçlü yönü olarak tespit edilmiştir. Bu üstünlüklerin yanında Aksaray’da mevcut maden

çeşidinin az olması ve bazı değerli madenlerin işletilememesi en büyük olumsuzluk olarak göze çarpmaktadır.

Aynı zamanda Aksaray İli madencilik sektörü açısından hem avantaj hem de dezavantaj olabilecek bir parametre bulunmakta olup, bu da Orta Doğu pazarı ve bu pazarın blok satın alma talebi olarak ifade edilebilir.

SONUÇ

Bu çalışma sonucunda Aksaray İli madencilik sektörünün SWOT analizi ile mevcut durumu ortaya konmuştur. Çalışmada bölgenin maden potansiyeli, çevre mevzuatı uygunluğu ve firmaların katkısı literatür ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Sonuçta, Aksaray İlinin en belirgin madenleri inşaat sektöründe yoğun bir şekilde kullanılan feldispat, kaolen, mermer, jips ve tuğla-kiremit olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bölgede 293 adet ruhsatlı işletme bulunmakla birlikte

bunların sadece küçük bir bölümünün hem madenin işletilebilmesi hem de çevre mevzuatı açısından aktif rol aldıkları belirlenmiştir. Bu çalışmanın hem daha önceki çalışmalara hem de gelecekteki literatür çalışmalarına katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Ayrıca SWOT analizinin madencilik yanında diğer bütün sektörlerde uygulanması ve SWOT analizinin yanında sektör odaklı farklı analizler uygulanarak gelecekte bölgenin politik, ekonomik, sosyal ve teknolojik açıdan değerlendirilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Acar DÖ, 2007. Türkiye’de açık ocak kömür madenciliği sonrası peyzaj onarım çalışmalarının irdelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113s.
- Aksaray Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, 2015. Aksaray İli 2014 yılı çevre durum raporu, Aksaray, 120s.
- Atmaca M, 2001. Afşin-Elbistan termik santrali açık işletme alanının madencilik sonrası olası alan kullanım alternatiflerinin değerlendirilmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 339s.
- Borand MN, 2012. Açık ve kapalı maden işletmeciliğinde çevresel etki. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Madencilikte Özel Konular Ders Projesi, 61s.
- Bulut G, Göktepe F, 2012. Madencilik ve cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasallar. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 25(1): 37-55.
- Campos-Herrera R, Martin JAR, Escuer M, Garcia-Gonzalez MT, Duncan LW, Gutierrez C, 2016. Entomopathogenic nematode food webs in an ancient mining pollution gradient in Spain. *Science of Total Environment*, 572: 312-323.
- Cebecioglu C, 2006. SWOT analizi ve bir işletme üzerine uygulaması, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 134s.
- Ceylan H, Özkahraman HT, 2000. Madencilik faaliyetlerinde çevresel planlama ve uygulanabilecek doğaya yeniden kazandırma alternatifleri. Türkiye 12. Kömür Kongresi, Zonguldak.
- Chapman PM, 2008. Environmental risks of inorganic metals and metalloids: a continuing, evolving scientific odyssey. *Human and Ecological Risk Assessment*, 14: 5-40.
- Charbonnier P, 2001. Management of mining, quarrying and ore-processing waste in the European Union. red. <http://ec.europa.eu>. (Erişim tarihi: 28 Ocak 2018).
- Erdemoğlu M, 2016. Madencilikte çevre planlaması ve madencilik atıklarının değerlendirilmesi ders notları, 242s.
- Ersungur ŞM, Aslan MB, 2014. Muş İlinin gelişme potansiyelinin SWOT analizi ile incelenmesi, Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi, 28(4): 213-235.
- Evangelinos K, Oku M, 2006. Corporate environmental management and regulation of mining operations in the Cyclades, Greece. *Journal of Cleaner Production*, 14: 262-270.
- Fugiel A, Burchart-Korol D, Czaplicka-Kolarz K, Smolinski A, 2017. Environmental impact and damage categories caused by air pollution emissions from mining and quarrying sectors of European countries. *Journal of Cleaner Production*, 143: 159-168.
- Keating M, Baum E, Hennen A, Hill B, 2001. Cradle to grave: the environmental impacts from coal. http://www.catf.us/resources/publications/files/Cradle_to_Grave.pdf (Erişim tarihi 05 Şubat 2018).
- Kekeç M, Uysal Y, 2014. Altın madeni işletmeciliği çevresel etkilerinin değerlendirilmesi. *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1): 45-48.
- Kocaman R, Kocaman B, 2016. Maden sahalarında yapılan faaliyetlerin çevreye etkisi ve rehabilitasyon çalışmaları, 3rd International Symposium on Environment and Morality, Alanya-Turkey.
- Kumar NP, Rathore I, 2015. The need of mining industry-a SWOT analysis. *International Research Journal of Earth Sciences*, 3(8): 32-36.
- Miao Z, Marrs R, 2000. Ecological restoration and land reclamation in open-cast mines in Shanxi Province, China. *Journal of Environmental Management*, 59: 205-215.
- Nikolaou IE, Evangelinos KI, 2010. A SWOT analysis of environmental management practices in Greek mining and mineral industry. *Resources Policy*, 35: 226-234.
- Odumo B, Carbonell G, Angeyo H, Patel J, Torrijos M, Rodríguez Martín J, 2014. Impact of gold mining associated with mercury contamination in soil, biota sediments and tailings in Kenya. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(21): 12426-12435.
- Özdemir R, Maden sektörü/Aksaray. <http://ahika.gov.tr/assets/ilgili-dosyalar/Aksaray-Maden-Sektoru-Raporu.pdf> (Erişim tarihi 22 Ocak 2018).

Kent Parklarındaki Gürültünün Değerlendirilmesi: Hüdavendigar Parkı Örneği*

Melike YALILI KILIÇ¹, Merve Nur ABUŞ¹

ÖZET: Bu çalışmada, Bursa'nın merkez ilçelerinden olan Nilüfer'de bulunan Hüdavendigar Kent Parkı'ndaki gürültünün halkın bakış açısıyla değerlendirilmesi için bir anket çalışması yapılmıştır. Değişik aktiviteler amacıyla parka gelen 93 kişiye, kişisel bilgiler ve parktaki gürültü kirliliği ile ilgili çeşitli sorular yöneltilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, katılımcılar çevre sorunu olarak gördükleri gürültü kirliliğinin sağlık üzerine etkileri olabileceğini düşünmektedir. İlave olarak anket katılımcıları, gürültü kaynaklarını park içi ve park dışı olarak iki şekilde gruplamış, en fazla gürültünün park içinde çocuk oyun parklarından, park dışında ise yol yapım ve bakım çalışmalarından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Ayrıca, katılımcılar parktaki gürültünün azaltılması için yerel yönetimler tarafından çeşitli önlemlerin alınabileceğini düşünmektedir.

Anahtar Kelimeler: Anket, Bursa, gürültü, park.



Assessment of Noise in Urban Parks: Hüdavendigar Park Example

ABSTRACT: In this study, a survey is held in order to evaluate the opinion of people in Bursa about the noise pollution in Hüdavendigar Urban Park which is located in Nilüfer district, one of the central district of Bursa. Various questions related to personal information and noise pollution in the park have been asked to 93 persons coming to the park for different activities. As a result of the survey, participants think that the noise pollution, as an environmental problem, may have health effects. In addition, participants grouped the noise sources as two ways; in-park and out-of-park. They stated that the most noise is from the children's playgrounds in the park and road construction and maintenance work outside the park. Also, participants think that some precautions could be taken by the local governments in order to prevent noise pollution in the park.

Keywords: Survey, Bursa, noise, park.

¹ Melike YALILI KILIÇ (0000-0001-7050-6742), Merve Nur ABUŞ (0000-0002-7468-8405), Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Melike YALILI KILIÇ, myalili@uludag.edu.tr

* Bu çalışma 10-12 Ekim 2017 tarihinde Bursa-Türkiye'de düzenlenen Ulusal Çevre, Deniz ve Kıyı Kirliliği Sempozyumu'nda sunulmuştur.

GİRİŞ

Çevre sorunları içinde gürültünün oluşturduğu kirlilik, sanayileşme sürecinin sonuçlarından biri olarak ortaya çıkmış ve artan nüfus ve kentleşme süreciyle birlikte yaygınlaşmıştır. Başta ulaşım kaynaklı gürültüler olmak üzere çeşitli çevresel gürültülerin insan ve toplum sağlığı üzerinde büyük bir risk oluşturduğunun ortaya konulması, gürültüden etkilenen kişi sayısının giderek artması gürültü konusuna verilen önemi iyice gün yüzüne çıkarmıştır (Kurra, 2009; Çetin, 2010).

Gürültülü bir ortam, insanlarda geçici veya kalıcı işitme kayıpları gibi fiziksel etkilere, kan basıncında artış, kalp atışının ve kan dolaşımının değişmesi gibi fizyolojik etkilere, sinir bozukluğu, korku, tedirginlik gibi psikolojik etkilere ve iş verimi, öğrenme, okuma gibi konularda performans düşüklüğüne neden olabilmektedir. Kentlerdeki gürültü kaynaklarının artması ve kontrolünün sağlanamaması, insanların yoğun ve hareketli kent yaşantısından uzaklaşmak istemelerine sebep olmaktadır. İnsanların dinlenmek ve rahatlamak amacıyla öncelikli olarak tercih ettiği alanlardan birisi kent parklarıdır. Ancak kentlerdeki gelişmeler ve hızlı nüfus artışı sonucu, bu alanlar kent merkezlerinin ve ulaşım yollarının yakınlarında kalmıştır. Bu durum kent parklarının sessizliğini etkilemekte ve insanların dinlenme amaçlı kullanımını sınırlandırmaktadır.

Gürültü kirliliğinin kent parklarına etkisi, gürültü düzeylerinin belirlenmesi ve çözüm önerilerine yönelik literatürde çeşitli araştırmalar mevcuttur. Trabzon kent merkezinde bulunan ve yoğun olarak kullanılan kent parklarında (Meydan Park ve Fatih Park) 2007 ve 2014 yıllarında gürültü ölçümleri yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Trabzon kent parklarındaki gürültü yoğunluğunun araç trafiğine bağlı olarak değiştiği ve Çevresel Gürültünün Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliği'nde verilen 60 dBA sınır değerinin üzerinde olduğu belirlenmiştir (Anonim, 2010). Bu nedenle yapılan çalışmada, Trabzon kent parklarında insan sağlığı açısından gürültünün azaltılması amacıyla bazı önlemler alınması gerektiği ortaya konmuştur (Bayramoğlu ve ark., 2014). Erzurum kent merkezinde önemli bir alanda bulunan Aziziye Parkı'ndaki gürültü kirliliği düzeyinin belirlenmesi amacıyla yapılan gürültü ölçümlerinin, Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO) ve Çevresel Gürültünün Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliği'nde (Anonim, 2010) izin verilen sınır değerleri oldukça aştığı belirlenmiştir. Çalışma

kapsamında parktaki gürültünün, parkın önemli yollar ile çevrilmiş olması ve yoğun araç trafiğinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Gürültü kirliliğini önlemede park içinde yapılacak gürültü bariyerinin mümkün olduğunca geniş bırakılmasının ve doğru bitki kullanımlarının önem arz edeceği belirtilmiştir (Özer, 2014). Erzurum kent merkezinde tarihi bir yapının bahçesi olan Yakutiye Parkı'ndaki gürültü seviyesinin belirlenmesi amacıyla yapılan başka bir çalışmada, gürültü ölçüm sonuçlarının Çevresel Gürültünün Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliği'nde (Anonim, 2010) izin verilen sınır değere ulaşmadığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, Yakutiye Parkı'nın çevresini oluşturan Cumhuriyet Caddesi'nden özellikle belediye otobüsleri hariç büyük araçların girmesinin yasaklanması ve araç hızlarının caddenin trafik yoğunluğu nedeniyle oldukça düşük olmasıdır (Özer, 2015).

Bu çalışmada, Bursa İlinin Nilüfer İlçesinde yer alan Hüdavendigar Kent Parkı'ndaki gürültüye karşı Bursa halkının görüş ve tutumunun belirlenmesi amacıyla, bir anket çalışması gerçekleştirilmiştir. Parktaki gürültünün kaynakları, park içinde ve dışında gürültüyü oluşturan etmenler, gürültünün insan sağlığı üzerindeki etkilerinin irdelendiği anket çalışmasında, gürültünün azaltılması amacıyla alınabilecek önlemler ile çeşitli önerilerde bulunulmuştur.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma Alanı

Çalışma alanı olan Hüdavendigar Kent Parkı, Bursa'nın kuzey batısında, ulaşım yollarının yoğun olduğu bir bölgede yer almakta olup, Nilüfer çayının iki yakasında oluşturulan yaklaşık 510 bin m²'lik alanıyla, şehrin en büyük kent parkıdır (Anonim, 2017).

Anket Çalışması

Gürültüsüz yerler bulmanın giderek zorlaştığı kentlerde, parkların gürültü düzeyinin daha az olması beklenmektedir. Bu çalışmada; Bursa İlinin Nilüfer İlçesi'nde bulunan Hüdavendigar Kent Parkı'ndaki gürültüye karşı, halkın görüş ve tutumunun belirlenmesi amacıyla bir anket çalışması gerçekleştirilmiştir.

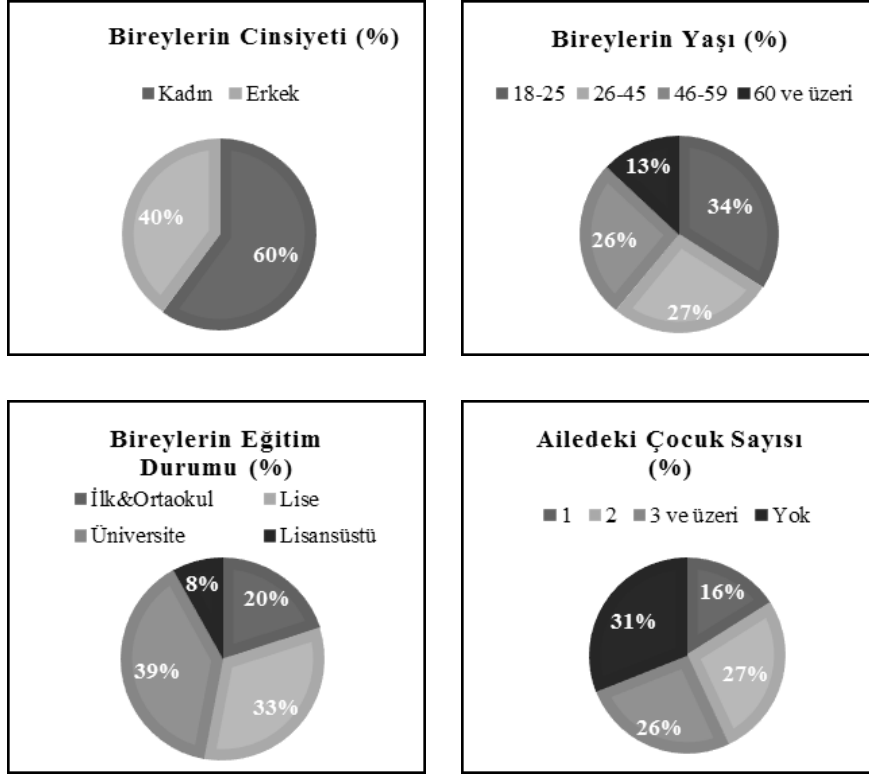
Parka gelen günlük ziyaretçi sayısı düşünülerek, Yazıcıoğlu ve Erdoğan'ın (2004) çalışması baz alınarak anket yapılacak kişi sayısı 93 olarak belirlenmiştir. Park ziyaretleri esnasında yüz yüze görüşme yoluyla yapılan anket, kişisel bilgiler ve parktaki gürültü kirliliğinin değerlendirilmesi başlıklarından oluşturulmuş ve toplamda halka 14 soru sorulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Anketlerin uygulanmasıyla elde edilen bulgular iki başlık halinde aşağıda kapsamlı olarak değerlendirilmiştir.

Kişisel Bilgiler

Anketin uygulandığı 93 bireye ait cinsiyet, yaş, eğitim durumu ve ailedeki çocuk sayısını içeren kişisel bilgiler Şekil 1’de gösterilmektedir.

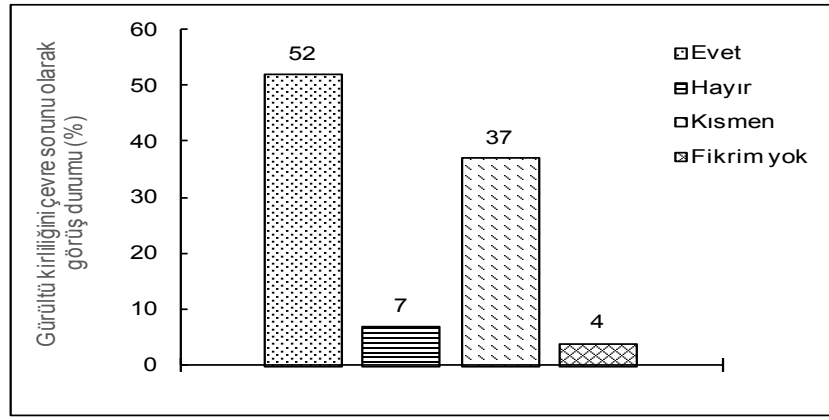


Şekil 1. Anket uygulanan bireylere ait kişisel bilgiler

Anket uygulanan bireylerin cinsiyet dağılımında, kadınların %60 oranı ile daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin anketin, genellikle erkeklerin çalışma saatlerine denk gelen öğle saatlerinde yapılması ve ankete büyük çoğunlukla kadınların cevap vermesi olarak düşünülmektedir. Anket uygulanan bireylerin büyük yüzdesini (%34) 18-25 yaş grubu oluşturmaktadır. Bunu sırasıyla 26-45 yaş, 46-59 yaş ve 60 ve üzeri yaş grubu yüzdelik dilimleri takip etmektedir. Şekil 1’de görüldüğü üzere ankete katılan bireylerin eğitim durumunun büyük yüzdesini, %39 oranı ile üniversite mezunları oluşturmaktadır. Bu durum anket çalışmasının daha bilinçli bireyler tarafından gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ankete katılan park ziyaretçilerinin %31’i çocuk sahibi değilken, %16’sı 1 çocuktan, %27’si 2 çocuktan, %26’sı 3 ve üzeri çocuktan oluşan aile yapısına sahiptirler.

Parktaki Gürültü Kirliliğinin Değerlendirilmesi

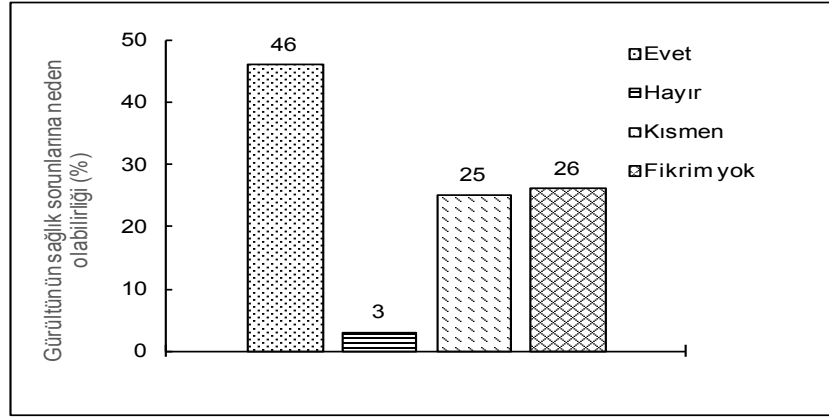
Günümüzde gürültü seviyesi, insanın yaşamı boyunca her alanda karşılaşılabileceği ve zamanla rahatsızlığını hissedebileceği boyutlara ulaşmıştır. Bu çalışma kapsamında anket uygulanan bireylerin gürültü kirliliğini çevre sorunu olarak görüp görmediklerine ilişkin görüşleri Şekil 2’de verilmektedir. Katılımcıların %52’si gürültü kirliliğini, bir çevre sorunu olarak kabul etmektedirler. %37’lik kısım ise kesin bir görüş bildirmemekte, ancak gürültü kirliliğini çevre sorunu olarak kısmen görmektedir. Şekil 2’den görüldüğü üzere gürültü, insanlar üzerinde farkındalık oluşturmakta ve çevre sorunu olarak algılanmaktadır. Ancak, anket uygulanan bireylerin %7’lik kısmı gürültünün çevre sorunu olmadığını ve %4’lük bir kısım ise bu konuda fikirlerinin bulunmadığını belirtmektedir.



Şekil 2. Anket uygulanan bireylerin gürültü kirliliğini çevre sorunu olarak görüş durumu

Günümüzün yoğun ve hareketli dünyasını, insanlar işyerlerinde, evlerinde ve toplumun hemen her kesiminde yaşamaktadır. İnsanların maruz kaldığı gürültüler; fiziksel, fizyolojik, psikolojik problemlere ve performans düşüklüğüne sebep olabilmekte ve hayat kalitesini düşürebilmektedir.

Anket katılımcılarına gürültünün sağlık sorunlarına neden olabilirliliği hakkındaki görüşlerinin sorulması neticesinde elde edilen yanıtlar Şekil 3'te verilmiştir. Katılımcılar tarafından %46 oranıyla gürültünün sağlık sorunlarına neden olduğu düşünülmektedir.

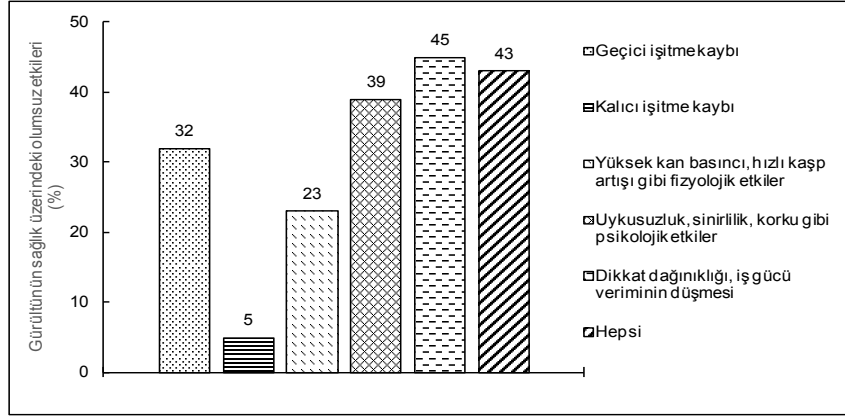


Şekil 3. Gürültünün sağlık sorunlarına neden olabilirliliği hakkındaki görüşler

Dünyada ve ülkemizde meslek hastalıkları arasında en yaygın olanı gürültü kaynaklı işitme kayıplarıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarla ülkemizde mesleksel gürültü nedenli işitme kaybı yaşayanların sayısının 200 000'i geçtiği belirtilmektedir (Çetin, 2010). Gürültü, kişilerde en önemli stres kaynaklarından birisidir. Ani olarak duyulan gürültü düzeyleri kişilerin kalp atışlarında, solunum hızında, kan basıncında, metabolizmasında, görme keskinliğinde ve hatta derisinin elektrik direncinde değişiklikler oluşturmaktadır. Gürültünün neden olduğu rahatsızlıkların başında uykusuzluk gelmektedir. Çevresel gürültü 60 dB olduğu zaman katekolamin ve

kortizol düzeylerinin arttığı ve bunun da insanda dikkat dağınıklığı, iletişim ve uyku bozukluklarına yol açtığı belirtilmektedir (Anonim, 2004; Çetin, 2010).

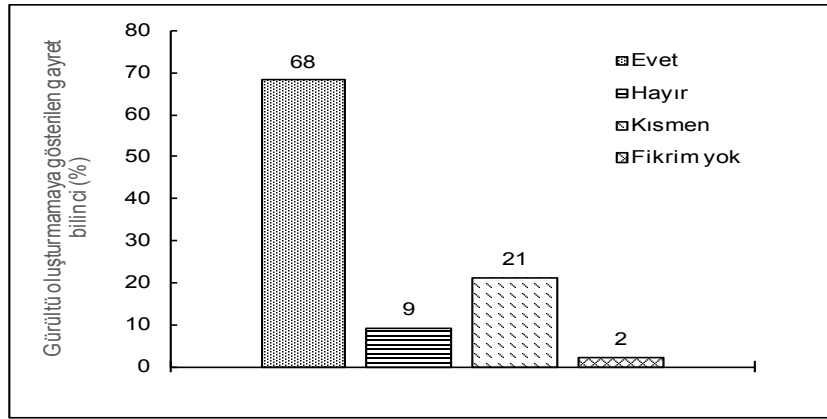
Şekil 4'te, gürültünün sağlık üzerindeki olumsuz etkilerinin anket uygulanan bireylere göre dağılımı verilmektedir. Katılımcılar gürültülü bir ortamda bulduklarında, %45 oranıyla dikkat dağınıklığı-iş gücü veriminin düşmesi gibi performansları üzerinde olumsuz etkiyle karşı karşıya kaldıklarını belirtmişlerdir. %43 oranıyla geçici-kalıcı işitme kaybı, yüksek kan basıncı-hızlı kalp atışı gibi fizyolojik etkilerin, uykusuzluk-sinirlilik-korku gibi psikolojik etkilerin fark edilir şekilde olduğunu düşünmektedirler.



Şekil 4. Gürültünün sağlık üzerindeki olumsuz etkilerinin bireylere göre dağılımı

Bireylerin gürültünün sebep olabileceği çevre ve sağlık sorunları hakkında bilinçli olması, oluşabilecek gürültüyü engellemek veya en azından azaltmak için önem arz etmektedir. Kişilerin kendi sorumluluklarının yanı sıra, çevredeki gürültülere karşı göstereceği

tepki de, bu sorunların azaltılması veya engellenmesi için büyük yarar sağlayacaktır. Şekil 5'te, "Gürültü oluşturmamak için elimden gelen gayreti daima gösterir ve çevremdekileri bilinçlendiririm" düşüncesinde olan katılımcıların oranının %68 olduğu görülmektedir.



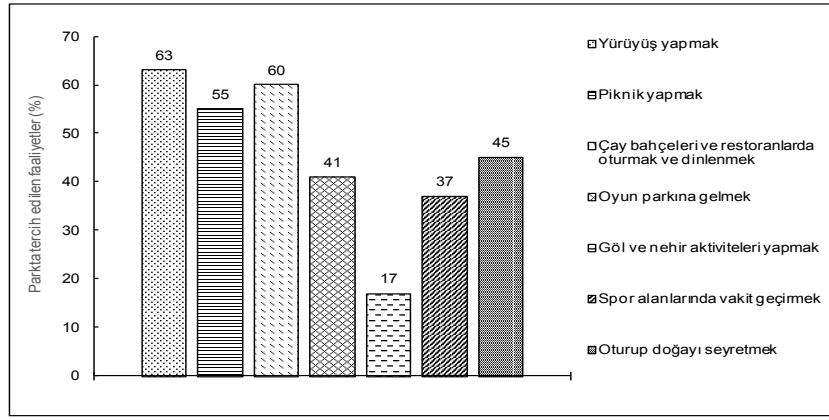
Şekil 5. Gürültü oluşturmamaya gösterilen gayret bilinci dağılımı

Anket uygulanan bireylerin, Hüdavendigâr Kent Parkı'nı en çok hangi amaçla tercih ettikleri sorulmuş, parkın daha çok dinlenme mi, eğlenme mi, yoksa çocukları gezdirmeye amaçlı mı kullanıldığı belirlenmeye çalışılmıştır.

Anket neticesinde, parkı ziyaret eden bireylerin parka gelme amaçları en fazladan en aza doğru sıralandığında, yürüyüş yapmak (%63), çay bahçeleri

ve restoranlarda oturmak ve dinlenmek (%60), piknik yapmak (%55), oturup doğayı seyretmek (%45), oyun parkına gelmek (%41), spor alanlarında vakit geçirmek (%37) ve göl-nehir aktiviteleri yapmak (%17) şeklinde bir sonuç elde edilmiştir (Şekil 6).

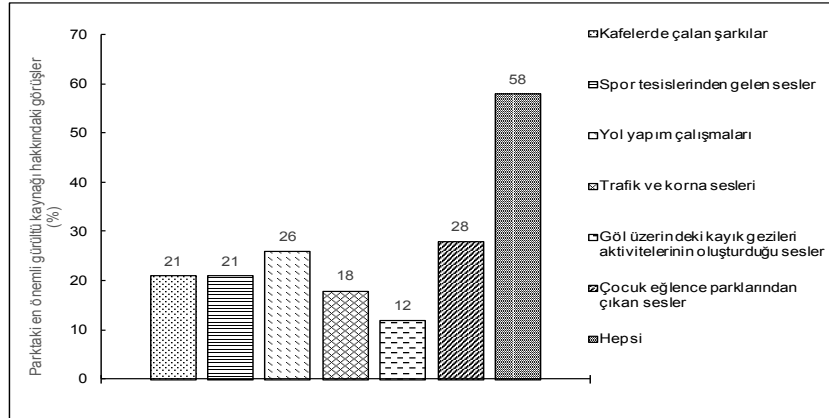
Bu sıralama dikkate alındığında, bireylerin daha çok parkı dinlenme amaçlı kullandıkları düşünülmektedir.



Şekil 6. Hüdavendigâr Kent Parkı'nda tercih edilen faaliyetlerin dağılımı

Parktaki en önemli gürültü kaynağı hakkındaki görüşler Şekil 7'de verilmektedir. Anket uygulanan bireyler %58 oranıyla kafelerde çalan şarkılar, spor tesislerinden gelen sesler, yol yapım çalışmaları, trafik ve korna sesleri, göl üzerindeki kayık gezileri aktivitelerinin oluşturduğu sesler, çocuk eğlence parklarından çıkan sesler, çocuk eğlence

parklarından çıkan sesler şeklinde ifade edilen tüm gürültü kaynaklarının önemli ve fark edilir düzeylerde olduğunu belirterek hepsi seçeneğini işaretlemişlerdir. Ayrıca tek başına en önemli gürültü kaynağı %28 oranıyla çocuk eğlence parklarından çıkan sesler olarak kabul edilmektedir.

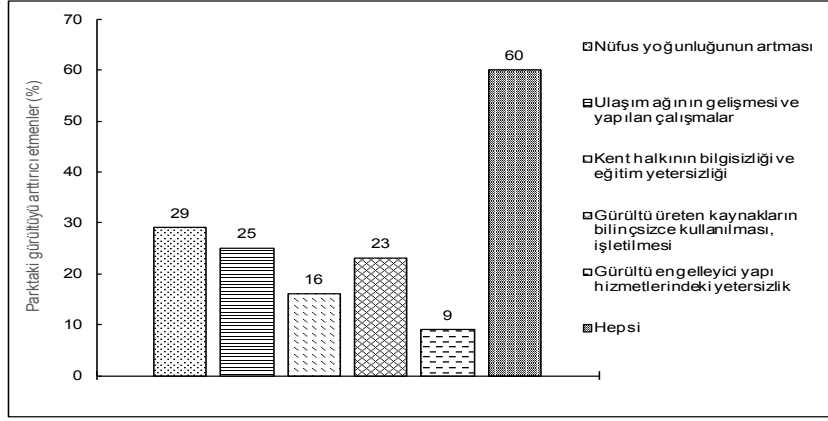


Şekil 7. Hüdavendigâr Kent Parkı'ndaki en önemli gürültü kaynağı görüşü

Gürültüyü arttırıcı etmenlerin belirlenerek çeşitli önlemlerin alınmasının, gürültü kirliliğini azaltmak için izlenecek doğru bir yol olacağı düşünülmektedir.

Hüdavendigâr Kent Parkı'ndaki gürültüyü arttırıcı etmenlerin anket uygulanan bireylere göre görüş dağılımları, Şekil 8'de verilmektedir. Katılımcıların, %60 oranıyla nüfus yoğunluğunun artması, ulaşım

ağının gelişmesi ve yapılan çalışmalar, kent halkının bilgisizliği ve eğitim yetersizliği, gürültü üreten kaynakların bilinçsizce kullanılması, gürültü engelleyici yapı hizmetlerindeki yetersizlik olmak üzere tüm etmenlerin parktaki gürültüyü arttırıcı yönde olduğunu kabul ettikleri görülmektedir. Tek başına en fazla orana sahip gürültü arttırıcı etmen, %29 oranı ile nüfus yoğunluğunun artmasıdır.

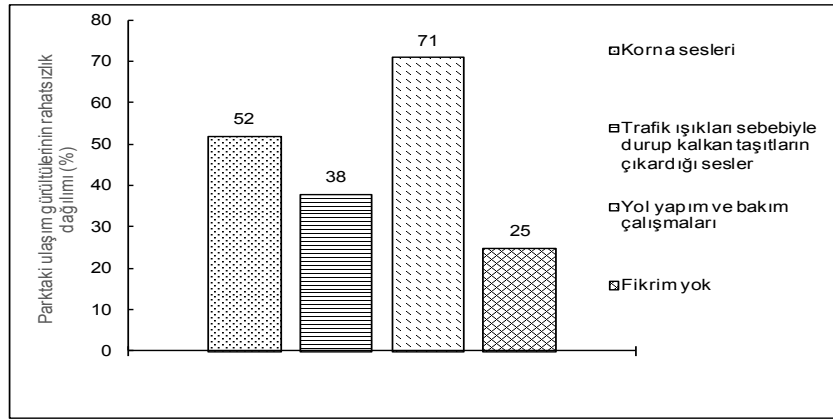


Şekil 8. Hüdavendigar Kent Parkı'ndaki gürültüyü arttırıcı etmenlerin dağılımı

Ulaşım kaynaklı gürültülerden biri olan trafik gürültüsü, gürültü kirliliği oluşumunda büyük bir paya sahiptir. Trafik gürültüsü, motorlu taşıtların tek başına oluşturdukları gürültülerin toplamından meydana gelmektedir (Ünver, 2008). Yol yapım ve bakım çalışmaları süreklilik göstermese de, çalışmalar esnasında önemli derecede rahatsızlık vericidir. Hüdavendigar Kent Parkı ulaşım kaynaklı gürültülerin

anket uygulanan bireylere göre rahatsızlık dağılımı Şekil 9'da verilmektedir.

Parkın ulaşım hattına yakınlığının sebep olduğu gürültü etmenlerinden %71 oranıyla yol yapım ve bakım çalışmaları, %52 oranıyla korna sesleri ve %38 oranıyla trafik ışıkları sebebiyle durup kalkan taşıtların çıkardığı sesler anket uygulanan park ziyaretçileri için rahatsızlık vericidir.



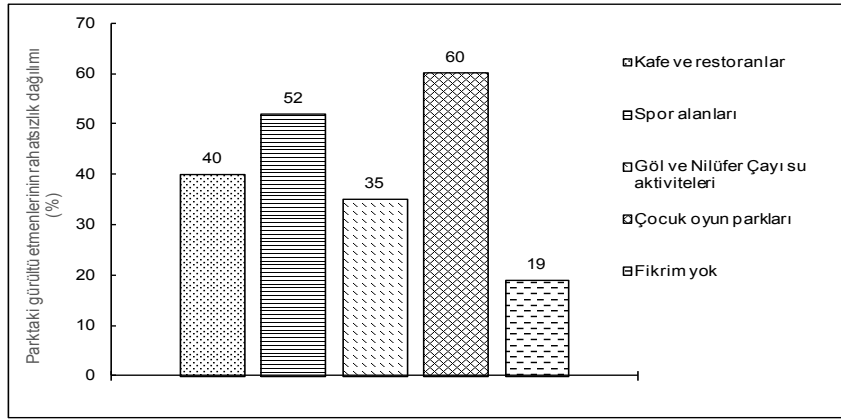
Şekil 9. Hüdavendigar Kent Parkı ulaşım kaynaklı gürültülerin rahatsızlık dağılımı

Parktaki gürültü etmenlerinin anket uygulanan bireylere göre rahatsızlık dağılımı Şekil 10'da verilmektedir.

Parktaki gürültü etmenlerinden %60 oranıyla çocuk oyun parkları, %52 oranıyla spor alanları, %40 oranıyla kafe ve restoranlar ve %35 oranıyla göl ve Nilüfer Çayı su aktiviteleri anket uygulanan park ziyaretçileri için rahatsızlık vericidir. Şekil 6 dikkate

alındığında, Hüdavendigar Kent Parkı'na dinlenme amacıyla gelen halkın çoğunlukta olduğu söylenebilir. Bu sebeple, gürültü oluşturan faaliyet ve etmenler park ziyaretçileri tarafından dikkat çekmektedir.

Gürültü oluşturan faaliyet ve etmenlerin önlenmesi ve kontrol altına alınmasının, dinlenme amaçlı parka gelen bireylerin karşılaştığı rahatsızlığı engelleyeceği düşünülmektedir.



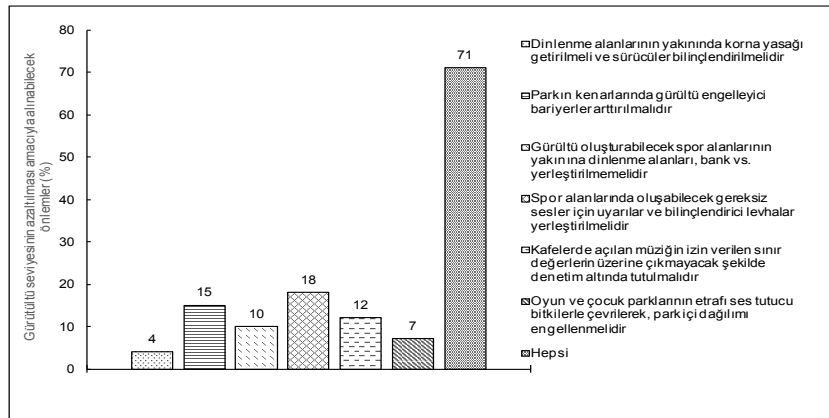
Şekil 10. Hüdavendigâr Kent Parkı'ndaki gürültü etmenlerinin rahatsızlık dağılımı

Hüdavendigâr Kent Parkı'ndaki gürültü seviyesinin azaltılması amacıyla alınabilecek önlemlerin anket uygulanan kişilere göre dağılımı Şekil 11'de verilmektedir.

Parktaki gürültünün azaltılması amacıyla tek başına yeterli olacağı düşünülen önlemlerin yüzdelik dilimleri en fazladan en aza doğru; spor alanlarında oluşabilecek gereksiz sesler için uyarılar yapılmalıdır, bilinçlendirici levhalar yerleştirilmelidir (%18), parkın kenarlarında gürültü engelleyici bariyerler artırılmalıdır (%15), kafelerde açılan müziğin insanları rahatsız etmeyecek,

izin verilen sınırların üzerine çıkmayacak şekilde denetim altında tutulması sağlanmalıdır (%12), gürültü oluşturabilecek spor alanlarının yakınına dinlenme alanları, bank vs. yerleştirilmemelidir (%10), oyun ve çocuk parkları alanlarının etrafı ses tutucu bitkilerle çevrilerek, park içi dağılımı engellenmelidir (%7), korna yasağı getirilmeli ve dinlenme alanları yakınlarında sürücüler neden oldukları gürültüye karşı bilinçlendirilmelidir (%4) şeklinde sıralanmaktadır.

Bununla birlikte, katılımcıların %71'i alınabilecek önlemlerin hepsinin uygun olacağını düşünmektedir.



Şekil 11. Hüdavendigâr Kent Parkı'ndaki gürültü seviyesinin azaltılması amacıyla alınabilecek önlemlerin dağılımı

SONUÇ

Bu çalışmada, Bursa İlinin Nilüfer ilçesinde bulunan Hüdavendigâr Kent Parkı'ndaki gürültünün halk açısından değerlendirilmesi amacıyla bir anket çalışması gerçekleştirilmiştir. Anket neticesinde elde

edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- Anket katılımcıları parktaki gürültünün sağlık üzerine etkileri olabileceğini düşünmektedir.
- Anket katılımcıları parkı daha çok dinlenme amaçlı ziyaret etmektedirler.

- Anket katılımcılarına göre parktaki en önemli gürültü kaynakları, çocuk eğlence parklarından çıkan sesler, yol yapım çalışmaları, kafelerde çalan şarkılar ve spor tesislerinden gelen sesler, trafik ve korna sesleri, göl üzerindeki kayak gezileri aktivitelerinin oluşturduğu seslerdir.
- Anket katılımcıları gürültüyü artırıcı etmenlerin belirlenerek çeşitli önlemlerin alınmasının, gürültü kirliliğini azaltmak için izlenecek doğru bir yol olabileceğini düşünmektedirler.

Anket çalışmasından elde edilen sonuçlara göre, gürültü seviyesini azaltmak amacıyla sunulan öneriler aşağıda verilmiştir:

- Gürültüye kaynak teşkil eden araçlar için korna yasağı getirilmelidir.
- Özellikle kent parkları gibi dinlenme alanları yakınlarında sürücüler neden oldukları gürültüye karşı bilinçlendirilmelidir.
- Trafik kaynaklı gürültüye maruz kalan kent parklarında, büyük araçların mümkün olduğunca parkın çevresinden geçmesi engellenerek, araçlar alternatif yollara yönlendirilmeli ve parkların çevrelerindeki yollarda araç hızları düşürülmelidir.

- Parkın kenarlarında gürültü bariyeri için önemli olan çalı, ibreli ve yapraklı ağaç varlığı yoktur. Bu yüzden yollardaki yoğun trafik gürültüsü park içinde de hissedilmektedir. Bu sebeple bitkisel malzemelerle gürültü engelleyici bariyerler park kenarlarına eklenmelidir.
- Gürültü oluşturabilecek spor alanlarının yakınlarına dinlenme alanları, bank vs. yerleştirilmemeli ve spor alanlarında oluşabilecek gereksiz sesler için uyarılar yapılmalı, bilinçlendirici levhalar yerleştirilmelidir.
- Kafelerde açılan müziğin insanları rahatsız etmeyecek, izin verilen sınırların üzerine çıkmayacak şekilde denetim altında tutulması sağlanmalıdır.
- Oyun ve çocuk parkları alanlarının etrafı ses tutucu bitkilerle çevrilerek, park içi dağılımı engellenmelidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz (Proje no: HDP(MH)-2017/11).

KAYNAKLAR

- Anonim, 2004. Türkiye Çevre Atlası, ÇED ve Planlama Genel Müd. Çevre Envanteri Dairesi Başk. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2010. Çevresel Gürültünün Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliği, T.C. Resmi Gazete, 27601, 04.06.2010.
- Anonim, 2017. Erişim adresi: <http://www.bursa.com.tr/hudavendigar-kent-parki-31005.html> (Erişim tarihi: 28.09.2017).
- Bayramoğlu E, Özdemir Işık B, Demirel Ö, 2014. Gürültü kirliliğinin kent parklarına etkisi ve çözüm önerileri: Trabzon kenti örneği. İnönü Üniversitesi Sanat ve Tasarım Dergisi, 4(9): 35-42.
- Çetin F, 2010. Denizli İli trafik gürültü kirliliği haritası. Celal Bayar Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, Manisa.
- Kurra S, 2009. Çevre Gürültüsü ve Yönetimi. Pasifik Ofset, Uğur Eğitim Pazarlama ve Yayıncılık A.Ş., İstanbul, 1- 55.
- Özer S, 2014. Erzurum kent parklarındaki gürültü kirliliğinin belirlenmesi: Aziziye parkı örneğinde. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 11(2): 7-11.
- Özer S, 2015. Kent merkezlerindeki parklarda gürültü düzeyi: Yakutiye Parkı örneğinde. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(3): 43-48.
- Ünver E, 2008. Trafik ve rekreasyonel kullanım kaynaklı gürültü kirliliğinin belirlenmesi: Çorlu örneği. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, Çorlu.
- Yazıcıoğlu Y, Erdoğan S, 2004. SPSS Uygulamalı Bilimsel Araştırma Yöntemleri. Detay Yayıncılık, Ankara.

Dielectric Characterization of Si-Based Heterojunction with TiO₂ Interfacial Layer

Abdulkerim KARABULUT¹

ÖZET: In this study, Al/TiO₂/p-Si/Al heterojunction is fabricated and investigated some electrical and dielectric characteristics. Atomic layer deposition technique was used for synthesizing of TiO₂ interfacial layer due to the some advantages such as uniformity and stability of surface. For determining electrical and dielectric characteristics, impedance spectroscopy measurements were performed in range from -1 to +1 V bias voltages and 10 kHz-1MHz frequency range at room temperature. As an electrical parameters, interface states distribution and series resistance values were determined. In addition to these, it is found that the dielectric properties such as dielectric loss and constant, real and imaginary parts of electric modulus, loss tangent and AC electric conductivity values were depended on frequency and voltage strongly. The electrical and dielectric characteristics show that interface states and polarization values of fabricated device can follow AC signal at low frequency values.

Anahtar Kelimeler: Dielectric properties, TiO₂, MIS structure, atomic layer deposition (ALD).

TiO₂ Ara Katmanlı Si-Tabanlı Heteroeklemin Dielektrik Karakterizasyonu

ABSTRACT: Bu çalışmada, Al/TiO₂/p-Si/Al heteroeklemi üretilmiş ve bazı elektrik ve dielektrik karakteristikleri araştırılmıştır. TiO₂ arayüz katmanının sentezlenmesi için yüzey düzgünlüğü ve kararlılığı gibi sahip olduğu bazı avantajlardan dolayı atomik katman kaplama tekniği kullanılmıştır. Elektriksel ve dielektrik karakteristiklerinin belirlenmesi için, oda sıcaklığında, -1 ile +1 V beslem voltajı ve 10 kHz-1MHz frekans değerleri aralıklarında empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Elektriksel parametreler olarak arayüz halleri dağılımı ve seri direnç değerleri belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, dielektrik kaybı ve katsayısı, elektriksel modülün gerçek ve imajiner kısmı ve AC elektrik iletkenliği gibi dielektrik parametrelerin frekansa ve voltaja güçlü bir şekilde bağlı olduğu bulunmuştur. Elektrik ve dielektrik karakteristikler üretilen aygıtın arayüz halleri ve polarizasyon değerlerinin düşük frekanslarda AC sinyali takip edebildiğini göstermektedir.

Keywords: Dielektrik özellikler, TiO₂, MIS yapı, atomik katman kaplama (ALD).

¹ Abdulkerim KARABULUT (0000-0003-1694-5458), Sinop University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Electrical and Electronics, Sinop, Türkiye

² Sorumlu yazar/Corresponding Author: Abdulkerim KARABULUT, akerimkara@gmail.com

INTRODUCTION

In the electronic circuits, transition metal oxide thin films Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 and their compounds have been recently used for Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) devices (Turut et al., 2017; Gupta et al., 2017; Sekhar et al., 2017; Karabulut et al., 2018). Although they are extensively considered as an alternative of the SiO_2 gate, the usage of these films may result in several problems: poor interface quality before integrating into the devices, a large number of oxide trapped charges and thermal stability (Ye et al., 2003; Raeissi et al., 2008; Long et al., 2012). Once the popularity of these alternative films in industry, TiO_2 thin films attract the attention due to its prevalent applications related to photonic crystals, memory devices, solar cells and microelectronics (Ge et al., 2017; Sakthivel et al., 2017; Kalygina et al., 2017). TiO_2 is an n-type semiconductor, which has a refractive index of about 2.6 and has excellent stability with Si. Also, its dielectric constant ranges from 16 to 100 while its wide band gap is around 3.5 eV (Gyanan et al., 2016). In addition to these favored properties of titanium dioxide for electronic industry, it is extensively evaluated due to its properties such as chemical stability and non-toxicity (Dang et al., 2014). On the other hand, the preparation method of TiO_2 thin films is important since the procedure may affect the structural and electrical properties of the film. There are various techniques for synthesizing materials as interfacial layer using to electronic devices. In present work, ALD technique was used for obtaining of TiO_2 . Because ALD has a very important advantages such as surface homogeneity, uniformity, suitable for large-scale study, self-limiting property during the surface reactions and certain control of thickness. Besides these advantages, low temperature applications are very important for material synthesis. Because it has lower cost than high temperature processes for synthesizing materials. The ALD technique is very suitable for low temperature applications (Karabulut et al., 2018).

In the previous work, we investigated the photovoltaic properties of the $\text{Al}/\text{TiO}_2/p\text{-Si}/\text{Al}$ photodiode, and found that this structure exhibits high photosensitive behavior (Karabulut et al., 2018). In present study, we discussed the dielectric properties of this photodiode. Dielectric materials help to adjust flow of the electric charges between the semiconductor

and metal as much as to understand conduction and polarization mechanism of metal-semiconductor devices. These dielectric materials can be affected by frequency and voltage (Orak et al., 2017). One of the most important parameter here is frequency due to electrical effect for integrated circuits. This study is aimed to study frequency-dependent dielectric properties of $\text{Al}/\text{TiO}_2/p\text{-Si}$ device. Beside, further study is conducted to expand the knowledge on conduction and polarization mechanism of the $\text{TiO}_2/p\text{-Si}$ device. To reach these goals, following quantities in the $\text{TiO}_2/p\text{-Si}$ device are examined at room temperature using different frequencies: ac electric conductivity (σ), imaginary and real parts of electric modulus (M'' and M'), loss tangent ($\tan \delta$), dielectric loss (ϵ'') and dielectric constant (ϵ').

MATERIALS AND METHODS

The silicon-based device with TiO_2 interfacial layer was fabricated by using p -type Si semiconductor substrate which has (111) surface orientation, 1-10 $\Omega\text{-cm}$ resistivity and thickness of 525 ± 25 mm. For removing inorganic and organic contaminations on surface of substrate, it was submerged in acetone and propanol for 5 minutes, respectively. After this stage, contaminants-removed substrate was rinsed with deionized water and dried under N_2 gas flow. After cleaning process, high purity aluminum metal (Al) was evaporated to back side of Si semiconductor for made of ohmic contact at 6×10^{-6} Torr pressure, and thickness of ohmic metal contact was about 500 angstrom. After evaporation, it was annealed at 500 $^\circ\text{C}$ for 3 minutes under N_2 atmosphere. The polished surface of the prepared sample was coated with TiO_2 material for use as an interfacial layer. The atomic layer deposition technique was used for the coating process. The covered TiO_2 material was synthesized by the use of Savannah 100 thermal ALD reactor (Ultratech/Cambridge Nanotech Inc.) at 150 $^\circ\text{C}$ substrate temperature, and used tetrakis(dimethylamino) titanium [$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$] and H_2O as a precursors for titanium and oxygen, respectively. During the coating period, the times of staying in the coating unit of titanium and oxygen are 0.1 and 0.15 seconds, respectively. There is a purging step of 20 sec at each interval. The growth rate of coated TiO_2 film was approximately 0,4 angstrom per cycle for this recipe,

and total thickness of film was approximately 10 nm. After preparing interfacial layer, Al metals were evaporated on film for rectifying contact by the use of thermal evaporation technique with shadow mask, and the contact are were 1mm diameter and circular.

RESULTS AND DISCUSSION

Investigating of density of interface states (D_{it}) and series resistance (R_s) parameters is a very important place for determining device behavior. Because

$$D_{it} = \frac{2}{qA} \frac{\left(\frac{G_m}{w} \right)_{max}}{[(G_m/w)_{max}/C_{ox}]^2 + (1 - C_m/C_i)^2} \quad (1)$$

This technique is also given correlation of D_{it} and frequency. In equation, q is the electronic charge, w is the angular frequency which is equal to $2\pi f$, A is the contact area, C_m is maximum value of capacitance, $(G_m/w)_{max}$ is the measured value of conductance and

$$C_i = C_{ma} \left[1 + \frac{G_{ma}^2}{(wC_{ma})^2} \right] \quad (2)$$

Series resistance (R_s) is one of the important sources of small energy loss in devices such as metal-semiconductor (MS), metal-insulator-semiconductor (MIS), photodetectors and solar cells. R_s may arise from various situations such as the quasi-neutral bulk resistance of semiconductor, the back ohmic contact of the semiconductor, the electrical interaction made of the probe wire to rectifier contact, impurities in films or contaminations of back contact and pedestal and non-uniformly doped atoms distribution in the

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + (wC_{ma})^2} \quad (3)$$

Fig. 1 shows the R_s profiles versus voltage plots for different frequencies. This figure highlights that R_s values do not vary in the accumulation and inversion

After the fabrication process, the $C-V$ and $G/w-V$ measurements of Al/TiO₂/p-Si heterojunction were realized by using HP 4192A LF Impedance Analyzer at the dark and room temperature.

electrical characteristics are strongly influenced this parameters (Cherif et al., 2013). Relation of between D_{it} and voltage is determined for TiO₂/p-Si heterojunction by the use of Hill-Coleman technique, which is following equation (Gozeh et al., 2018);

C_i is the insulator layer capacitance, which is placed between semiconductor and metal layer, calculated from following equation at strong accumulation region (Yücedag et al., 2014);

semiconductor (Zeyrek et al., 2013; Bıyıklı et al., 2014).

The frequency and voltage dependent series resistance can also be specified for each frequency using measured capacitance and conductance values (C_{ma} and G_{ma}); however, the real value, which corresponds to the strong accumulation region at adequate high frequency of larger than 500 kHz, can be calculated using Nicollian and Brews equation (Nicollian and Brews, 2003):

regions although peaks are observed in depletion region at almost all considered frequencies. R_s values in accumulation region (high frequencies and forward bias

voltages) are approximately independent of voltage. Another remark should be underlined here is that peak intensities decrease by the increase of the frequency from 10 kHz to 1 MHz. This fact is observed here since interface states come in possession of effective at low frequencies. The peak positions in depletion region

change to forward bias with increasing frequency due to a special density distribution of D_{it} at TiO_2/p -Si and reorganize and their rearrangement within electric field boundaries (Selçuk et al., 2014; Sze, 1981; Rhoderick and Williams, 1988).

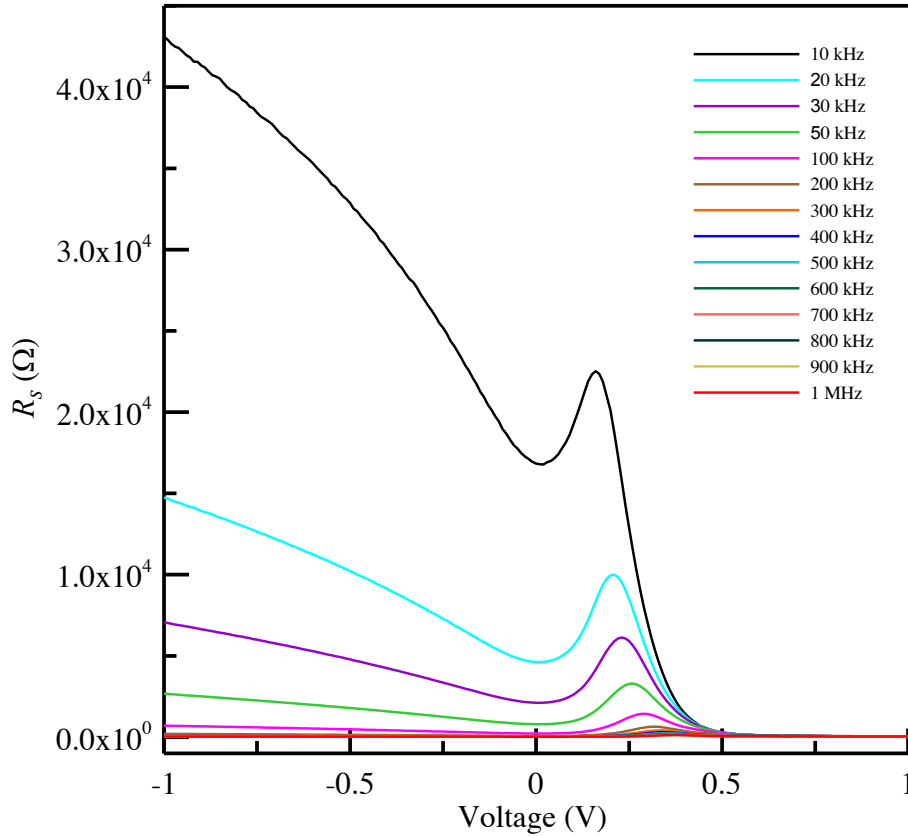


Figure 1. Series resistance versus voltage graph of Al/TiO₂/p-Si/Al heterojunction for various frequencies.

The calculated D_{it} and R_s parameters by using Equations 1 and 3 were plotted versus frequency and given in Figure 2. These values were obtained from capacitance and conductance measurements of mentioned device. As seen in figure, both of D_{it} and R_s values decrease up to 100 kHz, and after this point R_s values increase with increasing frequency while D_{it} values almost remain constant. The reason for behaviors

of these parameters at low frequencies can be attributed to ability of follow AC signal.

But, the cause of alterations of these values with increasing frequency is attributed to the existence of traps in deep level (Turut et al., 2015; Turut et al., 2015). It is also apparent in given figure that the series resistance is strongly dependent to the frequency.

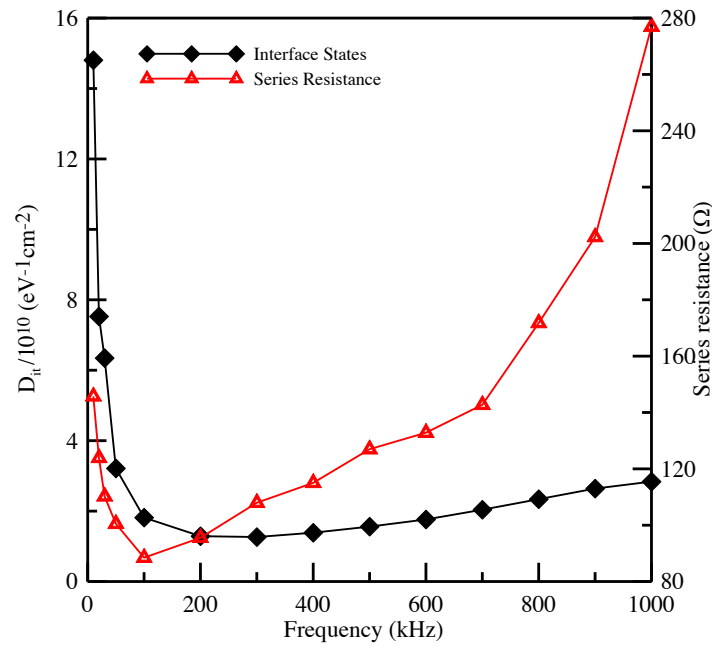


Figure 2. Graphs of interface state (D_{it}) and series resistance (R_s) versus frequency of Al/TiO₂/p-Si heterojunction

The mentioned quantities are calculated to investigate the voltage and frequency dependent dielectric properties of Al/TiO₂/p-Si heterojunction with help of G - V and C - V measurements that were given

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{C}{C_0} - j \frac{G}{\omega C_0} \quad (4)$$

where C , C_0 , G , j , and represent the measured capacitance, the capacitance of the free capacitor, the measured conductance, imaginary root, real and imaginary parts of complex permittivity (ε^*), respectively. Here, defines

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} = \frac{C d_i}{\varepsilon_0 A} \quad (5)$$

and,

$$\varepsilon'' = \frac{G}{\omega C_0} = \frac{G d_i}{\omega \varepsilon_0 A} \quad (6)$$

In equation above; A , ε_0 and d_i stand for contact area, permittivity of vacuum and interfacial layer thicknesses, respectively. Frequency dependent dielectric constant versus voltage graph is shown in Figure 3. As seen in

our previous work (Karabulut et al., 2018). Following equation can expressed the complex permittivity (Tataroğlu et al., 2008):

the stored energy of device with applied voltage and presents the dipoles strength and gives the energy consumption for the dielectric materials (Karatas and Kara, 2011). and can be calculated as follows:

Figure, dielectric constant increased with increasing frequency over 0.15 V. In addition, it is constant up to approximately 0.15 volt. Moreover, two peaks, one of which is small, which are related to accumulation and

depletion regions at low frequency values can be seen from figure 4. But, there is only one peak observed at high frequency values.

First peak is attributed to the density distribution of interface states and second one is due to the existence of interfacial layer and series resistance (Orak et al., 2017). The dielectric constant value began to fall above approximately 0.45 volts and the dielectric constant values at the high voltage occurred in the negative region. This is because the capacitance value and the

dielectric constant value are directly proportional to each other. In the work we have done before, the capacitance values are found to be in the negative region at high voltages. It is thought that the cause of this situation is the inductive effect (Aydin et al., 2014). In other words, the presence of negative capacitance behavior in the high voltage region may be attributed to an inductive contribution to the impedance caused by the injection of minority carriers into the semiconductor. It is therefore seen that the dielectric constant is also in the negative region (Peko et al., 1997; Arslan et al., 2010).

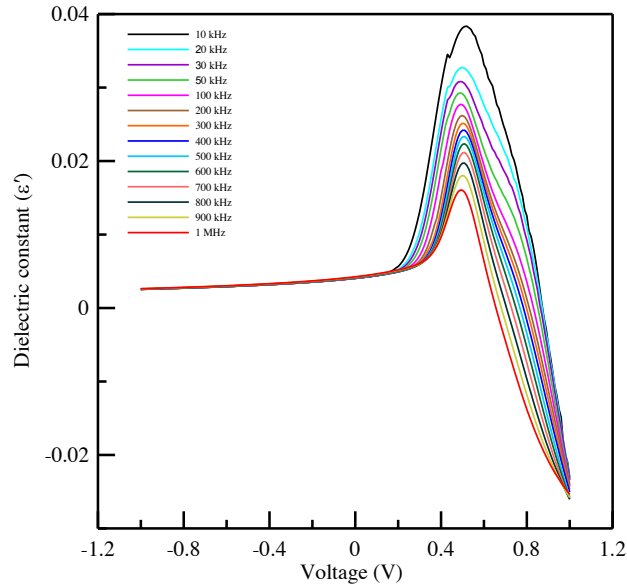


Figure 3. Graphs of dielectric constant (ϵ') versus voltage of Al/TiO₂/p-Si heterojunction

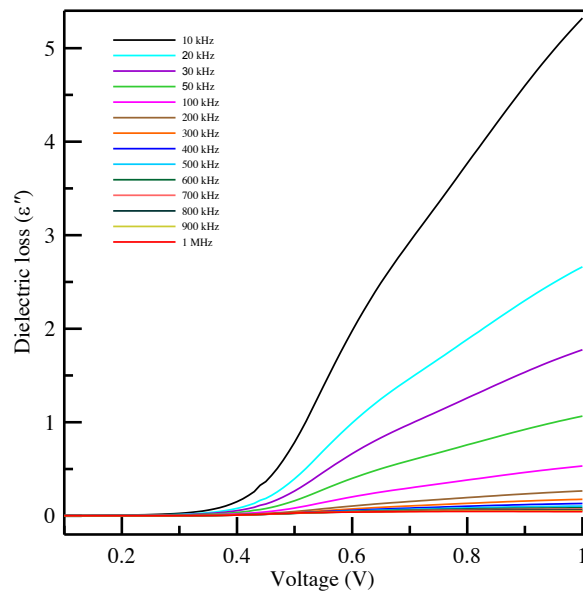


Figure 4. Plots of dielectric loss (ϵ'') versus voltage of Al/TiO₂/p-Si heterojunction

Figure 4 exhibits the dielectric loss versus voltage plots of fabricated structure. As can be seen from Figure 3 and 4, the and values are strongly dependent on voltage and frequency at high voltage. But, at low voltage values, which is inversion region, mentioned values remain approximately constant. The value decreases with increasing frequency such as . These

behavior of dielectric constant and loss versus voltage are attributed to their inability to follow the AC signal at high frequency values. Because there is not enough time to change the direction of the AC signal (Kocyigit et al., 2018). To put it another way, the low values of the and are due to the presence of polarization and surface states.

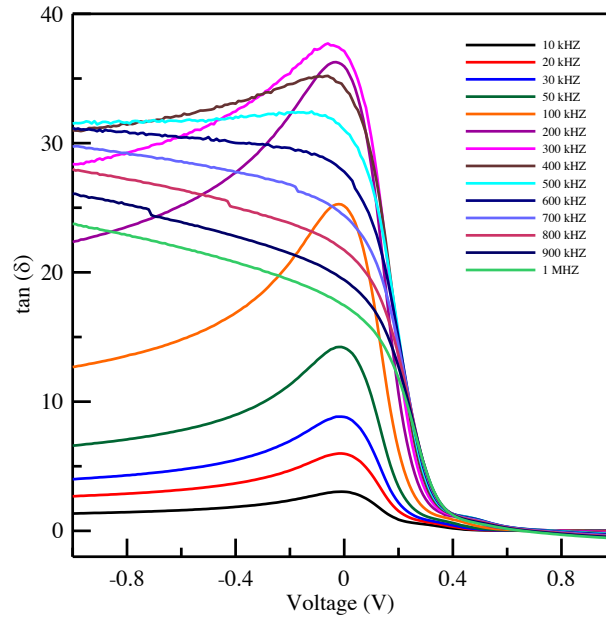


Figure 5. Loss tangent (δ) versus voltage plots of Al/TiO₂/p-Si heterojunction

Figure 5 shows the loss tangent (δ) versus voltage graph of Al/TiO₂/p-Si/Al heterojunction. As seen in this figure, in the case of forward bias region there is almost no change. However, δ values increase with increasing frequency values up to 300 kHz, after this point of frequency value they decrease till to 1-MHz frequency. As seen in Figure 5, some abnormal behaviors are observed in $\tan\delta$ - V graph depending on the values of and. The observed peak values first increased and then decreased.

This change in the peak may be due to the rearrangement and restructuring of D_{it} in the externally applied DC electric current conditions. In addition, the capacitance and conductance values of fabricated devices

are affected very sensitively by the series resistance and the interface quality of the device (Tecimer et al., 2014; Padma et al., 2013; Zeyrek et al., 2013).

The obtained results of $\tan\delta$ - V graph shows that D_{it} and polarizations are effective in the applied bias conditions. In the literature, many researchers have found similar results and have attributed peak behavior just like this to the existence of interface states (Yücedağ et al., 2014).

To obtain real and imaginary electric modulus, the complex permittivity ($\epsilon^*=1/M^*$) is converted to the complex electric modulus ($M^*=M'+jM''$) form using following statement (Demirezen, 2013):

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + j \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} = M' + jM'' \quad (7)$$

Figure 6 shows that values increases by the increase of frequency in depletion and inversion regions while it is not changed by frequency especially in the accumulation region. It is illustrated in Figure 7 that there are peaks on $-V$ and these peak positions shift towards the accumulation region by the increase

of frequency. These outcomes could be based on to the particular charges distribution in the surface states and relaxation times of charges (Kaya et al., 2016; Yang et al., 2015). It is found that and parameters of the fabricated heterojunction are depend on voltage and frequency strongly.

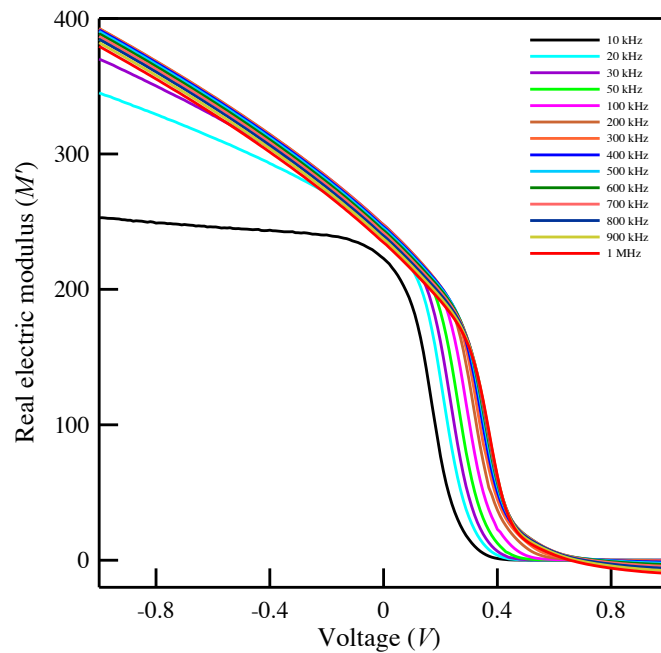


Figure 6. Real electric modulus versus voltage plots of Al/TiO₂/p-Si heterojunction

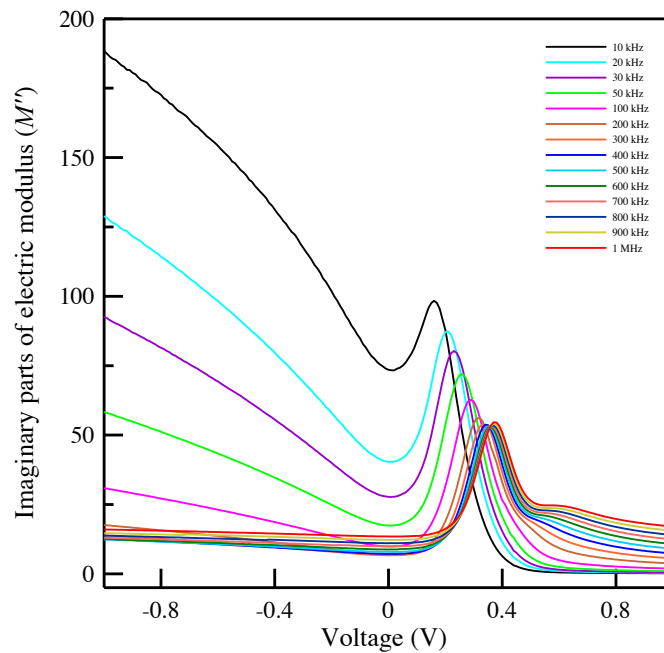


Figure 7. The imaginary parts of electric modulus versus voltage plots of Al/TiO₂/p-Si heterojunction

The AC electric conductivity (σ) value of fabricated Al/TiO₂/p-Si/Al heterojunction by the use of

$$\sigma = \left(\frac{d}{A}\right) \omega C \tan \delta = \epsilon_0 \epsilon'' \omega \quad (8)$$

The graph of the changing electrical conductivity (σ) with change of voltage for different frequency values is shown in Figure 8. As can be seen in figure, the AC electrical conductivity values are bent at high voltage region and the values of σ increase with increasing frequency up to bending region which is approximately after 0.7 volt. In addition to these, the AC electrical conductivity values decrease with increasing frequency after bending. It is observed that

the progressive increase in σ_{ac} versus voltage graph with increasing applied bias voltage. This increase in σ_{ac} causes the eddy current to increase. This leads to an increase in energy loss due to the decrease in the series resistance value. Some researcher have fabricated Si-based structure with TiW-Pd2Si interfacial layer and obtained similar results. They reported the increase in σ_{ac} with increasing frequency by the progressive decrease in R_s (Afendiyeva et al., 2008).

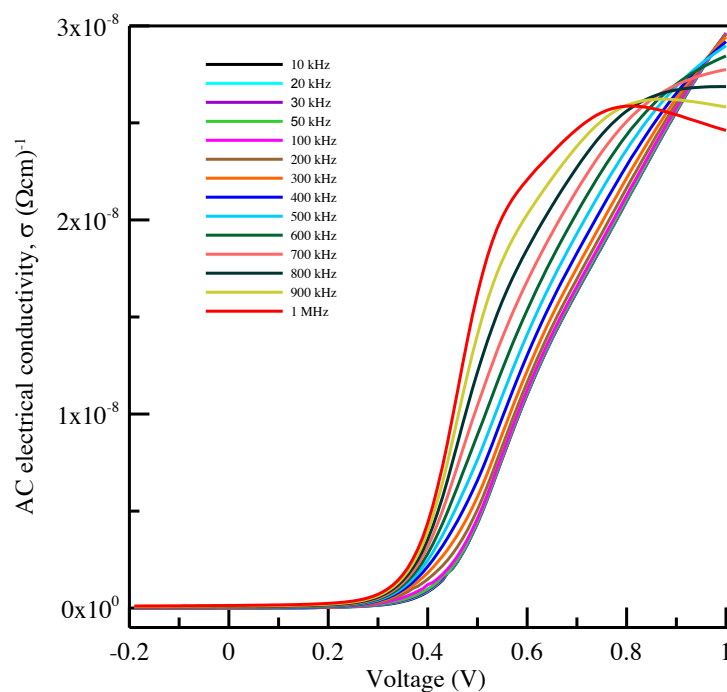


Figure 8. AC electric conductivity (σ) versus voltage plots of Al/TiO₂/p-Si heterojunction for different frequency values

CONCLUSION

The effects of interface states and series resistances on the electric and dielectric characteristics of Al/TiO₂/p-Si heterojunction are investigated by the use of frequency dependent capacitance-voltage and conductance-voltage measurements in the 10 kHz-1 MHz frequency range. The interface layer of the device was synthesized using the atomic layer deposition

technique due to the advantages it has. The interface states and series resistance values of fabricated device were determined by varying frequency, and both of D_{it} and R_s values decrease up to 100 kHz, and after this point R_s values increase with increasing frequency while D_{it} values almost remain constant. According to present study, all dielectric parameters of the Al/TiO₂/p-Si/Al heterojunction, such as dielectric constant

and loss, real and imaginary parts of electric modulus, loss tangent and AC electric conductivity depend on the changing voltage and frequency strongly. It is observed that the and values of device increase with decreasing frequency values.

Besides these, $\tan\delta$ reaches maximum value up to 300 kHz frequency then decreases till to 1 MHz. values increase with increasing frequency. In addition, there are curve points at particular voltage values in versus voltage graph. And these peaks shift towards to the forward bias region with increasing frequency. The σ

values increases with increasing frequency and voltage up to almost 0.7 volt due to reduction of series resistance and polarization, and then they bend due to the presence of interface states. Last of all, it can be deduced that interface states and polarization of fabricated device can follow AC signal at low frequency values.

Acknowledgements

This work was supported by the Scientific Research Projects Unit of Sinop University, Project No. MMF-1901-15-02. The authors would like to thank Sinop University.

REFERENCES

- Afendiyeva IM, Dökme I, Altındal S, Bülbül MM, Tataroglu A, 2008. Frequency and voltage effects on the dielectric properties and electrical conductivity of Al-TiW-Pd₂Si/n-Si structures. *Microelectron. Eng.*, 85: 247-252.
- Arslan E, Şafak Y, Altındal Ş, Kelekçi Ö, Özbay E, 2010. Temperature dependent negative capacitance behavior in (Ni/Au)/AlGaIn/AlN/GaN heterostructures. *J Non Cryst Solids*, 356:1006–1011.
- Aydin S, Yildiz D, Cavus H, Sahingoz R, 2014. ALD TiO₂ thin film as dielectric for Al/p-Si Schottky diode. *Bull. Mater. Science*, 37:1563–1568.
- Biyikli N, Karabulut A, Efeolu H, Guzeldir B, Turut A, 2014. Electrical characteristics of Au/Ti/n-GaAs contacts over a wide measurement temperature range. *Physica Scripta*, 89: 095804.
- Dang VS, Parala H, Kim JH, Xu K, Srinivasan NB, Edengeiser E, Havenith M, Wieck AD, Arcos T, Fischer RA, Devi A, 2014. Electrical and optical properties of TiO₂ thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Phys. Status Solidi A*, 211: 416-424.
- Cherif A, Jomni S, Mliki N, Beji L, 2013. Electrical and dielectric characteristics of Al/Dy₂O₃/p-Si heterostructure. *Physica B: Condensed Matter*, 429: 79-84.
- Demirezen S, 2013. Frequency- and voltage-dependent dielectric properties and electrical conductivity of Au/PVA (Bi-doped)/n-Si Schottky barrier diodes at room temperature. *Appl. Phys. A*. 112: 827–833.
- Ge J, Chaker M, 2017. Oxygen Vacancies Control Transition of Resistive Switching Mode in Single-Crystal TiO₂ Memory Device. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9: 16327–16334.
- Gozeh BA, Karabulut A, Yildiz A, Yakuphanoglu F, 2018. Solar light responsive ZnO nanoparticles adjusted using Cd and La Co-dopant photodetector. *Journal of Alloys and Compounds*, 732: 16-24.
- Gupta R, Saikia D, Vaid R, 2017. Argon Annealed ALD-ZrO₂/SiON Gate Stack for Advanced CMOS Devices. *ECS Transactions*, 77: 51-55.
- Gyanan, Mondal S, Kumar A, 2016. Tunable dielectric properties of TiO₂ thin film based MOS systems for application in microelectronics. *Superlattices and Microstructures*, 100: 876-885.
- Jean-Claude M'Peko, 1997. Effect of negative capacitances on high-temperature dielectric measurements at relatively low frequency. *Applied Physics Letter*, 71: 3730–3732.
- Kalygina VM, Egorova IS, Prudaev IA, Tolbanov OP, Atuchin VV, 2017. Conduction mechanism of metal-TiO₂-Si structures. *Chin. J. Phys.* 55: 59-63.
- Karabulut A, Orak İ, Türüt A, 2018. The photovoltaic impact of atomic layer deposited TiO₂ interfacial layer on Si-based photodiodes. *Solid State Electronics*, 144: 39-48.
- Karabulut A, Türüt A, Karataş Ş, 2018. The electrical and dielectric properties of the Au/Ti/HfO₂/n-GaAs structures. *Journal of Molecular Structure*, 1157: 513-518.
- Karatas S, Kara Z, 2011. Temperature dependent electrical and dielectric properties of Sn/p-Si metal-semiconductor (MS) structures. *Microelectron. Reliab.*, 51: 2205–2209.
- Kaya A, 2015. On the anomalous peak in the forward bias capacitance and conduction mechanism in the Au/n-4H SiC (MS) Schottky diodes (SDs) in the temperature range of 140–400 K. *Int. J. Mod. Phys. B.*, 29: 1550010.
- Kaya A, Alialy S, Demirezen S, Balbası M, Yeriskin SA, Aytimur A, 2016. The investigation of dielectric properties and ac conductivity of Au/GO-doped PrBaCoO nanoceramic/n-Si capacitors using impedance spectroscopy method. *Ceram. Int.*, 42: 3322-3329.
- Kocyyigit A, Orak İ, Turut A, 2018. Temperature dependent dielectric properties of Au/ZnO/n-Si heterojunction. *Mater. Res. Express*, 5: 035906.
- Long RD, Hazeghi A, Gunji M, Nishi Y, McIntyre PC, 2012. Temperature-dependent capacitance-voltage analysis of defects in Al₂O₃ gate dielectric stacks on GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 101: 241606.
- Nicollian EH, Brews JR, 2003. MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology, Wiley, New York, USA.

- Orak I, Kocuyigit A, Alindal S, 2017. Electrical and dielectric characterization of Au/ZnO/n Si device depending frequency and voltage. *Chin. Phys. B*, 26: 028102.
- Padma R, Lakshmi BP, Reddy VR, 2013. Capacitance–frequency ($C-f$) and conductance–frequency ($G-f$) characteristics of Ir/n-InGaN Schottky diode as a function of temperature. *Superlattices and Microstructures*, 60: 358-369.
- Raeissi B, Piscator J, Engström O, Hall S, Buiu O, Lemme MC, Gottlob HDB, Hurley PK, Cherkaoui K, Osten HJ, 2008. High-k-oxide/silicon interfaces characterized by capacitance frequency spectroscopy. *Solid-State Electronics*, 52: 1274–1279.
- Rhoderick EH, Williams RH, 1988. *Metal-Semiconductor Contacts*, second Ed. Oxford, Clarendon, England.
- Sakthivel T, Kumar KA, Ramanathan R, Senthilselvan J, Jagannathan K, 2017. Silver doped TiO₂ nano crystallites for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications. *Materials Research Express*, 4: 126310.
- Sekhar MC, Reddy NNK, Akkera HS, Reddy BP, Rajendar V, Uthanna S, Park SH, 2017. Role of interfacial oxide layer thickness and annealing temperature on structural and electronic properties of Al/Ta₂O₅/TiO₂/Si metal–insulator–semiconductor structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 718: 104-111.
- Selçuk AB, Ocak SB, Aras FG, Orhan EO, 2014. Electrical Characteristics of Al/Poly(methyl methacrylate)/p-Si Schottky Device. *Journal of Electronic Materials*, 43: 3263–3269.
- Sze SM, 1981. *Physics of Semiconductor Devices*, second Ed. Willey & Sons, NewYork, USA. 815 p.
- Tataroğlu A, Yücedağ İ, Altındal Ş, 2008. Dielectric properties and ac electrical conductivity studies of MIS type Schottky diodes at high temperatures. *Microelectronic Engineering*, 85: 1518-1523.
- Tecimer H, Uslu H, Alahmed ZA, Yakuphanoglu F, 2014. On the frequency and voltage dependence of admittance characteristics of Al/PTCDA/P-Si (MPS) type Schottky barrier diodes (SBDs). *Composites Part B: Engineering*, 57: 25-30.
- Turut A, Karabulut A, Efeoglu H, 2017. Electrical characteristics of atomic layer deposited Au/Ti/Al₂O₃/n-GaAs MIS structures over a wide measurement temperature. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 19: 424-433.
- Turut A, Karabulut A, Ejderha K, Bıyıklı N, 2015. Capacitance–conductance characteristics of Au/Ti/Al₂O₃/n-GaAs structures with very thin Al₂O₃ interfacial layer. *Mater. Res. Express*, 2: 046301.
- Turut A, Karabulut A, Ejderha K, Bıyıklı N, 2015. Capacitance–conductance–current–voltage characteristics of atomic layer deposited Au/Ti/Al₂O₃/n-GaAs MIS structures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39: 400–407.
- Yang L, Chao X, Liang P, Wei L, Yang Z, 2015. Electrical properties and high-temperature dielectric relaxation behaviors of Na_xBi(2-x)/3Cu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 64: 216–222.
- Ye PD, Wilk GD, Kwo J, Yang B, Gossmann HJL, Frei M, Chu SNG, Mannaerts JP, Sergent M, Hong M, Ng KK, Bude J, 2003. GaAs MOSFET with Oxide Gate Dielectric Grown by Atomic Layer Deposition. *IEEE Electron Device Letters*, 24: 209-211.
- Yücedağ I, Kaya A, Altındal Ş, Uslu I, 2014. Frequency and voltage-dependent electrical and dielectric properties of Al/Co-doped PVA/p-Si structures at room temperature. *Chinese Physics B*, 23: 047304.
- Yücedağ I, Kaya A, Tecimer H, Altındal Ş, 2014. Temperature and voltage dependences of dielectric properties and ac electrical conductivity in Au/PVC+TCNQ/p-Si structures. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, 28: 37-42.
- Zeyrek S, Acaroğlu E, Altındal Ş, Birdoğan S, Bülbül MM, 2013. The effect of series resistance and interface states on the frequency dependent C–V and G/w–V characteristics of Al/ perylene/p-Si MPS type Schottky barrier diodes. *Current Applied Physics*, 13: 1225-1230.

Ticari Olarak Satın Alınan Nar Suyunun Antibakteriyal ve Bazı Antibiyotiklerle Sinerjistik Etkisi*

Merve ARI¹, Nurcan ERBİL²

ÖZET: Nar suyu günlük hayatımızda tükettiğimiz bir meyve suyu olup, narın sağlık açısından oldukça faydalı olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada ticari olarak satın alınarak tüketilen nar sularının farklı Gram (+) ve Gram (-) bakteriler üzerinde oluşturduğu antibakteriyel aktivitenin ve antibiyotiklerle beraber kullanıldığında oluşabilecek sinerjistik etkinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ticari olarak satın alınan “meySu” markalı nar suyu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde tek başına Ampisilin’in 7.64-9.23 mm; Gentamisin’in 22.26-22.98 mm; nar suyunun ise 19.07-20.14 mm arasında zon çapı meydana getirdiği görülmüştür. Bakıldığında tek başına nar suyunun Ampisilin’den daha yüksek oranda antibakteriyal aktivite sergilediği görülmektedir. Nar suyu ve Ampicillin beraber uygulandığında 20.11-21.14 mm arasında, nar suyu ve Gentamisin birlikte uygulandığında ise 26.36-28.94 mm arasında zon çapı oluşturduğu görülmektedir. Bu sonuçlar nar suyunun Gentamisin ile daha fazla olmak üzere her iki antibiyotik ile sinerjistik etki gösterdiğini ortaya koymaktadır. Çalışma sonucunda elde edilen veriler, nar suyunun test bakterilerine karşı oldukça iyi düzeyde antibakteriyal aktivite sergilediğini göstermektedir. Ayrıca; nar suyunun test edilen antibiyotiklerle beraber kullanıldığında sinerjistik etki yaratması da ayrıca bir öneme sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyal etki, bakteri, nar suyu, sinerjistik etki.

Antibacterial Effect of Purchased Pomegranate Juice and Its Synergistic Effect With Some Antibiotics

ABSTRACT: Pomegranate juice is a fruit juice that we consume in our daily life, and it is known that the pomegranate is very useful for health. In this study, it was aimed to determine the antibacterial activity of pomegranate juice which is commercially purchased and consumed against different Gr (+) and Gr (-) bacteria and its potential synergistic effect when it is used together with antibiotics. For this purpose, pomegranate juice branded “meySu”, which was purchased commercially, was used. According to results, Ampicillin, Gentamicin and pomegranate juice exhibited different antibacterial effects against test bacteria (7.64-9.23, 22.26-22.98 and 19.07-20.14 mm, respectively). It was observed that pomegranate juice had the higher antibacterial effect than Ampicillin. When pomegranate juice and Ampicillin were applied together, it was seen that they formed the zone diameter between 20.11-21.14 mm. When pomegranate juice and Gentamicin were applied together, they exhibited the inhibition zones between 26.36-28.94 mm. These results showed that pomegranate juice exhibited the synergistic effect with both of the standard antibiotics. The results of this study demonstrated that pomegranate juice exhibited the high antibacterial activity against test bacteria used in this study. In addition, it is also important that pomegranate juice showed a synergistic effect when used with antibiotics tested in this study.

Keywords: Antimicrobial effect, bacteria, pomegranate juice, synergistic effect.

¹ Merve ARI (0000-0003-2003-4817), Ardahan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ardahan, Türkiye

² Nurcan ERBİL (0000-0001-9553-2306), Ardahan Üniversitesi, Sağlık Bilimleri YO, Hemşirelik Bölümü, Ardahan, Türkiye

³ Sorumlu yazar/Corresponding Author: Nurcan ERBİL, nurcanerbil@ardahan.edu.tr

* Bu Makale 7 Mayıs 2017 tarihinde Ankara’da düzenlenen 1.Gıda ve Tıp Öğrencileri Kongresinde sözlü sunum olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Anavatanı olan Kapadokya ve Ortadoğu’da binlerce yıldır üretimi yapılan ve günlük yaşam içerisinde bolca tüketilen nar (*Punica granatum* L.), en eski meyve türlerinden biridir. Tropik ve subtropik iklim meyvesi olarak bilinmekle birlikte, sıcak ve ılıman iklim bölgelerinde de sınırlı bir şekilde yetiştirilebilmektedir. Ayrıca; dünyada ve Türkiye’de üretimi ve tüketimi her geçen gün artmaktadır (Zarei et al., 2011).

Narın (*Punica granatum* L.) tıbbi bir bitki olarak önemi, günümüzde modern bilim tarafından elde edilen verilerle desteklenmektedir (Langley, 2000). Yapılan bilimsel çalışmalar göstermektedir ki nar suyu, serbest radikal ve reaktif oksijen türlerini (ROS) süpürücü etki ile ilişkili olan yüksek oranda bir toplam fenolik içeriğe (TFİ) sahiptir (Seeram et al., 2006). TFİ’nin antioksidatif etkisi kardiyovasküler hastalıklar, kanser gelişimi, nörodejenerasyon ve hatta deri bozulması gibi strese bağlı kronik hastalıklar ve yaşa bağlı hastalıkların azaltılması ile ilişkilidir (Quideau et al., 2011). Yani, nar suyu içerisinde bulunan fenolik bileşikler kuvvetli bir antioksidan aktivite sergilemektedir (Aviram et al., 2008). Nar suyu ile alakalı yapılan çalışmalar göstermektedir ki nar suyu antiproliferatif (Seeram et al., 2005), antimikrobiyal (Jayaprakasha et al., 2006), antiaterosklerotik (Aviram and Rosenblat, 2012), antiviral (Neurath et al., 2005), antifungal aktiviteler (Glazer et al., 2012) ve diğer sağlık destekleyici etkiler sergilemektedir.

Günümüz toplumlarında yoğun iş temposu, kolay erişilebilirlik ve pratik olmasından dolayı hazır gıda ve içeceklerin tüketimi her geçen gün artmakta olup, bu ürünler arasında hazır meyve suları ve nektarları da yer almaktadır. Hazır olarak tüketime sunulan nar suları da günümüzde sıklıkla tüketilmekte ve bu konu ile alakalı literatürde yeteri kadar bilimsel veri bulunmamaktadır. Tarafımızca yapılan bu çalışmada ise sosyal hayat içerisinde sıklıkla tüketilen ve ticari olarak satın alınan nar suyunun, bir çoğu patojen olan test bakterilerine karşı hangi oranda antibakteriyal etkiye sahip olduğunun tespiti amaçlanmıştır. Ayrıca; hastalıkların tedavisi amacıyla antibiyotik kullanımı esnasında ticari nar suyu tüketiminin de antibiyotiğin etki mekanizmasını ne derecede etkilediğinin belirlenmesi amacıyla sinerjistik etkinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen verilerin ise literatüre katkı sağlayacağı ve sonrasında yapılacak çalışmalar için temel oluşturacağı düşünülmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Nar Suyunun Temini

Bu çalışmada ticari olarak satın alınan “meySu” marka nar suyu konsantresi kullanılmıştır (Meyve suyu miktarı: % 100, Üretim tarihi: 31.10.2016, PNO: 009-1542, Üretim yeri: Kayseri/Türkiye).

Mikroorganizmalar

Bu çalışmada test bakterisi olarak *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Bacillus megaterium* DSM 32, *Enterobacter aerogenes*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 ve *Klebsiella pneumoniae* kullanılmış olup, bakteriler Ardahan Üniversitesi Prof. Dr. Abamüslüm Güven Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı bünyesindeki Mikrobiyoloji Laboratuvarı bakteri koleksiyonundan temin edilmiştir.

Nar Suyunun Antibakteriyal Aktivitesinin Belirlenmesi

Nar suyunun antibakteriyal aktivitesi agar kuyu difüzyon metoduna göre belirlenmiştir (Özçelik, 1992). Önceki günden Nutrient Broth içerisinde aktifleştirilen bakteri örneklerinin her birinden (10^6 - 10^7 cfu/ml) 100 µl alınarak, 18 ml Mueller Hinton Agar içerisine aşılanmış ve homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra Petri kapları içerisine dökülmüştür. Tamamen donduğundan emin olunan besiyerlerine steril Cork borer (mantar delici) yardımı ile aseptik koşullarda 11 mm çapında oyuklar açılmış ve mikrofiltre (0.22 µm) ile steril edilmiş olan nar suyundan 200 µl eklenmiştir. Petri kapları 37 °C’de 48 saat süre ile inkübasyona bırakılmıştır. Çalışmalar üç tekrar halinde yapılmış olup, zon çapları mm olarak dijital kumpas ile ölçülmüştür.

Standart Antibiyotiklerin Antibakteriyal Aktivitesinin Belirlenmesi

Standart antibiyotik olarak, çeşitli hastalıkların tedavisinde reçete edilen antibiyotiklerden olan Ampisilin (10 µg/disk) ve Gentamisin (10 µg/disk) diskleri kullanılmış olup, bu antibiyotiklerin antimikrobiyal aktivitesi test bakterilerine karşı disk difüzyon tekniği ile belirlenmiştir (Collins et al., 1989; Özçelik, 1992). Önceki günden Nutrient Broth içerisinde aktifleştirilen bakteri örneklerinin her birinden 100 µl alınarak, 18 ml Mueller Hinton Agar içerisine aşılanmış ve homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra Petri kapları içerisine dökülmüştür. Donduğundan emin olunan

besiyerlerinin üzerine belirli aralıklarla antibiyotik diskleri yerleştirilmiştir. Petri kapları 37 °C’de 48 saat süre ile inkübasyona bırakılmıştır. Çalışmalar üç tekrar halinde yapılmış olup, zon çalpları mm olarak dijital kumpas ile ölçülmüştür.

Sinerjistik Etkinin Belirlenmesi

Sinerjistik etkinin tespiti amacı ile nar suyu ve antibiyotik test bakterilerine karşı beraber uygulanmıştır. Bu amaçla agar üzerine açılan oyukların her birine 200 µl steril nar suyu eklenmiştir. Daha sonra, Ampisilin ve Gentamisin antibiyotiklerinin her biri stok konsantrasyonu 1 mg/ml olacak şekilde distile saf su içerisinde çözdürülmüş ve stok çözeltilerin her birinden ayrı ayrı 10 µl alınarak oyukların içerisine eklenen nar sularına ilave edilmiştir. Uygulama sonrasında Petri kapları 37 °C’de 48 saat süre ile

inkübasyona bırakılmıştır. Çalışmalar üç tekrar halinde yapılmış olup, zon çalpları mm olarak dijital kumpas ile ölçülmüştür.

İstatistiksel Analizler

Üç tekrar halinde yapılan çalışmalardan elde edilen verilerin ortalama değerleri ve standart sapmaları SPSS 16.0 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında piyasadan ticari olarak satın alınan “meySu” marka nar suyu kullanılmış olup, nar suyunun bazı test bakterileri üzerinde meydana getirdiği antibakteriyal aktivite ve Ampisilin ve Gentamisin ile beraber yarattığı sinerjistik etki araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 1’de sunulmuştur.

Çizelge 1. Nar suyunun antibakteriyal ve sinerjistik etkisi

Bakteri	Ampisilin	Gentamisin	Nar Suyu	Ampisilin + Nar Suyu	Gentamisin + Nar Suyu
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	7.64* ±1.22**	22.58 ±0.98	20.02 ±1.42	20.57 ±0.95	28.94 ±0.82
<i>Enterobacter aerogenes</i>	9.06 ±0.29	22.90 ±0.55	20.09 ±1.13	21.13 ±0.79	27.40 ±0.88
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	9.23 ±0.62	22.38 ±0.81	19.93 ±0.82	20.60 ±0.30	26.55 ±0.72
<i>Bacillus subtilis</i>	8.95 ±1.15	22.50 ±0.44	19.07 ±0.75	20.64 ±0.35	26.36 ±0.25
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	9.14 ±0.60	22.98 ±0.86	20.14 ±0.27	20.56 ±0.19	26.46 ±1.08
<i>Escherichia coli</i>	8.54 ±0.58	22.60 ±0.64	19.83 ±0.71	21.14 ±0.78	27.86 ±0.83
<i>Bacillus megaterium</i> DSM 32	8.33 ±0.24	22.26 ±0.83	19.45 ±0.39	20.11 ±0.66	28.61 ±0.34

*İnhibisyon zonu çapı (mm), **Standart sapma değerleri

Çizelge 1’de sunulan veriler incelendiğinde, nar suyunun ve çalışmada kullanılan antibiyotiklerin değişen oranlarda antibakteriyal etki sergilediği görülmektedir.

Nar suyunun test bakterileri üzerinde tek başına yarattığı etki incelendiğinde en yüksek antibakteriyal aktivitenin *P. aeruginosa* ATCC 9027’ya, bunu takiben ise sırasıyla *E. aerogenes* ve *S. aureus* ATCC 6538’ya karşı meydana getirildiği görülmektedir (sırasıyla 20.14, 20.09 ve 20.02 mm). Nar suyunun en

düşük antibakteriyal aktiviteyi ise *B. subtilis*’e karşı 19.07 mm zon çapı ile gösterdiği tespit edilmiştir.

Çalışmalar esnasında kullanılan antibiyotiklerden Gentamisinin, Ampisiline göre test bakterilerine karşı daha yüksek oranda antibakteriyal etki gösterdiği Tablo 1’de görülmektedir. Ampisilin 7.74-9.23 mm arasında inhibisyon zonu oluştururken, Gentamisinin 22.26-22.98 mm arasında zon çapı meydana getirdiği tespit edilmiştir.

Nar suyu ve antibiyotiklerin tek başlarına meydana getirdikleri etkiler test edilmekle birlikte, beraber uygulandıklarında nasıl bir etki yaratacakları da çalışmalar esnasında test edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde görülmüştür ki Gentamisin nar suyu ile beraber kullanımında daha yüksek olmakla birlikte, her iki antibiyotik de nar suyuyla beraber kullanımı sinerjistik etki yaratmıştır.

Değerler incelendiğinde en yüksek sinerjistik etkiyi Gentamisin ve nar suyunun birlikte *S. aureus* ATCC 6538'a karşı oluşturduğu belirlenmiştir. *S. aureus* ATCC 6538'a karşı Gentamisin tek başına 22.58 mm inhibisyon zonu oluştururken, nar suyu ile birlikte uygulandığında bu değer 28.94 mm'ye çıkmış olup; bu sinerjik etki sayesinde 6.36 mm'lik bir zon çapı artışı meydana gelmiştir. Bunu takiben ise en yüksek sinerjistik etkinin sırasıyla *B. megaterium* DSM 32 ve *E. coli*'ye karşı oluşturulduğu görülmektedir. Ampisilin ve nar suyunun birlikteliği sonucunda meydana gelen sinerjistik etkinin daha düşük düzeyde olduğu görülmektedir. Ampisilin nar suyu ile birlikte kullanımı sonucu oluşan en yüksek sinerjistik etkinin ise *E. coli*'ye karşı oluşturulduğu tespit edilmiştir.

Narın kabuğundan elde edilen ekstraktlar ile yapılan çalışmalara literatürde daha sıklıkla rastlanırken, nar suyunun antimikrobiyal aktivitesi ve sinerjistik etkisiyle alakalı az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Hama et al. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada nar suyunun antimikrobiyal aktivitesi *S. aureus*, *E. coli* ve *P. aeruginosa*'ya karşı test edilmiş ve sırasıyla 11, 8.5 ve 10.5 mm çapında inhibisyon zonu elde edilmiştir. Bu bakteriler bizim çalışmamızda da test bakterisi olarak kullanılmış olup, bizim çalışmamızda yaklaşık iki katı zon çapları elde edilmiştir. Bazı durumlarda çalışmalardan elde edilen veriler arasında uyumsuzluklar olabilmektedir. Bu durum, test maddesi olarak kullanılan numunenin yetiştiği coğrafik koşulların, kullanılan test mikroorganizmalarının suşlarının, kullanılan ekstrakt miktarının veya yöntemin farklı olması gibi nedenlerden kaynaklanabilmektedir.

Konu ile alakalı yapılan bir çalışmada *P. granatum* L. (Punicaceae) "Nar", *Citrus paradisi* Mc. Fad. (Rutaceae) "Greyfurt", *Cydonia oblonga* Miller (Rosaceae) "Ayva", *Musa sapientum* L. (Musaceae) "Muz" meyve suları ile kabuk ekstraktlarının antibakterial ve antifungal

aktiviteleri araştırılmıştır. Çalışmada *P. granatum* aseton, etil alkol ve sulu ekstraktlarının test edilen mikroorganizmalar üzerinde 12-34 mm inhibisyon zonu ile en etkili olduğu tespit edilmiştir. Diğer bitki ekstraktlarının da değişen oranlarda antimikrobiyal etkilerinin olduğu belirlenmiştir (Dağcı ve Dığrak, 2005). Orak ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada ise nar kabuğundan elde edilen ekstraktın antibakteriyal ve antifungal aktivitesi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde ekstraktların tüm test mikroorganizmalarına karşı antibakteriyel ve antifungal aktivite sergilediğini tespit etmişlerdir. Elmanama et al. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada ise nar kabuğundan elde edilen metanol ekstraktının antibakteriyal ve sinerjistik etkisi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar neticesinde *S. aureus*'a karşı güçlü antimikrobiyal aktivite sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca bu ekstraktın Siprofloksasin ve Eritromisin ile sinerjistik etkisi test edilmiş ve *S. aureus* ve *P. aeruginosa* üzerinde sinerjistik etki yarattığı gözlenmiştir.

SONUÇ

Genel olarak bakılacak olursa kullanılan standart antibiyotikler içerisinde Ampisilin test bakterilerine karşı pek etkili olamadığı görülmekle birlikte, nar suyunun aynı test bakterileri üzerinde yarattığı antibakteriyal etkinin Ampisiline oranla çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Gentamisin ise neredeyse nar suyuyla eşdeğer antibakteriyal etki sergilediği belirlenmiştir. Bu veriler, sağlıklı bir meyve olarak bilinen nar ve bundan elde edilen nar suyunun mikroorganizmalara karşı da oldukça etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen bu verilerin antibiyotik dirençliliğinin global bir sorun haline geldiği günümüz dünyasında antibiyotik dirençliliğinin önlenmesi açısından bir alternatif oluşturabileceği düşünülmekte olup, farmakoloji bilimi için de faydalı olacağı kanısına varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında desteklenmiş olup, 1. Gıda ve Tıp Öğrencileri Kongresi'nde sözlü sunum olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- Aviram M, Rosenblat M, 2012. Pomegranate protection against cardiovascular diseases. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, doi:10.1155/2012/382763.
- Aviram M, Volkova N, Coleman R, Dreher M, Reddy MK., Ferreira D, Rosenblat M, 2008. Pomegranate phenolics from the peels, arils, and flowers are antiatherogenic: studies in vivo in atherosclerotic apolipoprotein E-deficient (E-o) mice and in vitro in cultured macrophages and upoproteins. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56: 1148–1157.
- Collins CH, Lyne PM, Grange JM, 1989. Microbiological Methods. London, 410s.
- Dağcı EK, Dığrak M, 2005. Bazı Meyve Ekstraktlarının antibakteriyal ve antifungal aktiviteleri. KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(2): 1-7.
- Elmanama AA, Alyazji AA, Abu NA, 2011. Antibacterial, antifungal and synergistic effect of *Lawsonia inermis*, *Punica granatum* and *Hibiscus sabdariffa*. Annals of Alquds Medicine, 7: 33-41.
- Glazer I, Masaphy S, Marciano P, Bar-Ilan I, Holland D, Kerem Z, Amir R, 2012. Partial identification of bioactive compounds having antifungal activities from *Punica granatum* peel extracts. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60(19): 4841–4848.
- Hama AA, Taha Y, Qadir SA, 2014. The antimicrobial activity of pomegranate (*Punica granatum*) juice. International Journal of Scientific & Engineering Research, 5(10): 796-798.
- Jayaprakasha G, Jena B, Negi P, 2006. Antimicrobial activities of pomegranate. Seeram NP, Schulman RN, Heber D (Ed.). Pomegranates: Ancient Roots to Modern Medicine. CRC Press, 167–183 p.
- Langley P, 2000. Why a pomegranate. British Medical Journal, 321: 1153–1154.
- Neurath AR, Strick N, Li YY, Debnath AK, 2005. Punica granatum (pomegranate) juice provides an HIV-1 entry inhibitor and candidate topical microbicide. Annals of The New York Academy of Sciences, 1056: 311–327.
- Orak HH, Demirci AŞ, Gümüş T, 2011. Antibacterial and antifungal activity of pomegranate (*Punica granatum* L. CV.) peel. Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry, 10(3): 1958-1969.
- Özçelik S, 1992. Gıda Mikrobiyolojisi Laboratuar Kılavuzu. F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 1, Elazığ, 135s.
- Quideau S, Deffieux D, Douat-Casassus C, Pouysegu L, 2011. Plant polyphenols: chemical properties biological activities, and synthesis. Angewandte Chemie International Edition in English, 50: 586–621
- Seeram NP, Adams LS, Henning SM, Niu Y, Zhang Y, Nair MG, Heber D, 2005. In vitro antiproliferative, apoptotic and antioxidant activities of punicalagin, ellagic acid and a total pomegranate tannin extract are enhanced in combination with other polyphenols as found in pomegranate juice. The Journal of Nutritional Biochemistry, 16: 360–367.
- Seeram NP, Zhang Y, Reed JD, Krueger CG, Vaya J, 2006. Pomegranate phytochemicals. Seeram NP, Schulman RN, Heber D (Ed.). Pomegranates Ancient Roots to Modern Medicine. CRC Press, 3–29 p.
- Zarei M, Azizi M, Zeinolabedin BS, 2011. Evaluation of Physicochemical Characteristics of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Fruit during Ripening. Fruits, 66: 121-129.

Yapı Bilgi Modellerinde Mekansal Verilerin Rolü

Ömer AKIN¹, Burak MERT¹, Onur EROĞLU¹, Murat ARSLAN¹, Dursun Zafer ŞEKER¹, Hande DEMİREL¹

ÖZET: Bilgi teknolojilerindeki gelişmeler inşaat sektörünü hızlı şekilde değiştirmekte, ulaştırma altyapılarının, binaların planlama, tasarım, inşa ve yönetimini, kısaca yaşam döngüsünü farklılaştırmaktadır. Bu yeni yaklaşım, inşaat projesi yaşam döngüsü boyunca karar almaya destek olmakta ve performansın önemli ölçüde artırılmasını sağlamaktadır. Çok disiplinli olarak gerçekleştirilen inşaat projesi yaşam döngüsünün gereği farklı kaynaklardan gelen veri, yöntem ve iş modellerinin bütünleştirilmesi gerekmektedir. Planlama aşamasında hazırlanan çizimlerin iki boyutlu olması, yapının son halini gösteren üç boyutlu çizimlerin bulunmaması, yapılarda zaman içerisinde yaşanan değişimlerin tespit edilememesi, yapı elemanlarına ait özniteliklerin dijital ortamda tutulmaması gibi sorunlar maliyetleri arttırmaktadır. Bu kapsamda yaklaşık 25 yıllık bir tarihi bulunan ve Yapı Bilgi Modellemesi (YBM) olarak adlandırılan teknoloji, günümüzde oldukça etkin olarak kullanılmakta olup pek çok ülkede kanun ve yönetmeliklerle belirlenerek zorunlu olarak uygulanması gereken standart haline dönüşmüştür. Ülkemizde henüz kullanılmaya başlanan YBM modellerinin temeli üç boyutlu mekansal veri modelleridir. Bu çalışma kapsamında mekansal verilerin YBM'deki rolünü değerlendirmek üzere seçilen örnek yapı için bir YBM modeli oluşturulmuştur. Seçilen yapının güncel üç boyutlu bina modelinin üretilmesi için yersel tarayıcılar kullanılarak üç boyutlu nokta verileri elde edilmiş, yapı modellenmiş ve daha önce 2006 yılında ölçme yöntemleri ile elde edilen iki boyutlu modeller yine YBM ile modellenerek karşılaştırılmıştır. Geliştirilen yazılım ile yıllar içinde yapıda oluşan farklar otomatik olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar, karşılaşılan problemler ve çözüm önerileri sunulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bilgi, mekansal, modelleme, veri, yapı.



The Role of Spatial Data in Building Information Modelling

ABSTRACT: Rapid developments in Information Technologies (IT) changes and challenges the construction sector, where each stage of the life-cycle namely planning, design, construction, operation and management is transformed. This new era, Building Information Modeling (BIM), integrates data, business functions and supports the decision making process through the whole life-cycle that in return increases the performance very significantly. This was hardly achieved previously. In general, the availability of only the two dimensional drawings of various sections of the construction model, the lack of three dimensional final form, the inability to detect the changes that might have occurred over time, and not keeping the attributes belonging to building elements in digital environment causes devastating performance loss. BIM has proven to be incredibly effective to overcome such challenges and now a mandatory standard for many countries. There are recent BIM examples in Turkey as well. The approach and core model of BIM is spatial, hence data acquisition, modelling, analyzing techniques of Spatial Information Science are vastly used. Hence, in order to highlight the role of spatial information science in BIM, all phases including data acquisition, modelling, analyses and visualization is performed for some elements of a Faculty and results are discussed within this study. In order to model the current status of the construction element, laser scanning technologies are used, where three dimensional point clouds are achieved. The same object was measured in 2006 via geodetic techniques that enables to compare changes due to time. Hence, generated BIM models are compared in order to detect the revision of the construction element. In order to automatize the revision process, a spatial algorithm is designed and coded. Major findings, encountered problems and possible solutions are discussed.

Keywords: Building, data, information, modelling, spatial.

¹ Ömer AKIN (0000-0002-8109-0313), Burak MERT (0000-0001-8386-7280), Onur EROĞLU (0000-0003-2561-0625), Murat ARSLAN (0000-0003-4991-281), Dursun Zafer ŞEKER (0000-0001-7498-1540), Hande DEMİREL (0000-0003-0338-791X), İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği, İstanbul, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hande DEMİREL, hande.demirel@itu.edu.tr

GİRİŞ

Toplumların barınma ihtiyaçları, sosyal aktiviteler ve sağlık ihtiyaçlarının tümünün altyapısını oluşturan ve şehirlerin gelişimine öncülük eden inşaat sektörü; ülkelerin ekonomik ve sosyal açıdan “lokomotif gücü” olarak adlandırılabilir. İnşaat sektöründe, sistem yaklaşımı ve planlama farklı iş akışlarını ve disiplinleri bir araya getirdiğinden büyük önem arz etmektedir. Özellikle başlangıç aşamasındaki eksik planlama sonucu ekonomik zararlar ve zamansal sarkmalar kaçınılmaz hale gelmektedir. İnşaat projeleri kapsamında hazırlanan çizimlerin iki boyutlu olması nedeniyle, imalat sonrası yapılabilecek çalışmalar oldukça kısıtlanmaktadır. Yapının güncel halini gösteren üç boyutlu çizimlerin bulunmayışı yapı sürdürülebilirliğini olumsuz yönde etkilemekte, yapılarda zaman içerisinde yaşanan değişimler tespit edilememektedir. Tüm bu sorunlara ek olarak, yapı elemanlarına ait öznelikler bir model içerisinde toplanamamakta ve kayıtları dijital ortamda tutulmamaktadır. Dolayısıyla yapı içerisindeki elemanların adetleri ve cinsleri dahi bilinmemektedir. Bu sorun, yapıların işletilmesi sırasında karşılaşılabilecek arızalarda veya değişim gerektiren durumlarda veri eksikliği yaşanmasına yol açmaktadır. Birçok disiplinin bir arada çalıştığı inşaat sektöründe yaşanan bu aksaklıklar, sadece belirli disiplinleri değil proje ile alakalı tüm meslek gruplarını olumsuz etkilemekte ve geniş perspektifte ülke ekonomisini zarara uğratmaktadır. Bu ve benzer problemlerin çözümünde teknolojik gelişmeler, özellikle bilgi teknolojilerindeki gelişmeler büyük rol oynamaktadır. Bu problemleri çözmek için geliştirilen ve yaklaşık 25 yıllık bir tarihi bulunan Yapı Bilgi Modellemesi (YBM) yaklaşımı, günümüzde oldukça etkin boyutlara ulaşmış ve inşaat sektörünü yönlendirmeye başlamıştır. Bu yaklaşım, sistem kontrolüne olanak sağlamakta, proje planlamasını çok daha efektif bir boyuta taşımakta ve disiplinler arası etkin çalışmayı desteklemektedir. Bu durum projelerin geleceğinin çok daha iyi analiz edilebilmesini sağlamakta ve oluşabilecek sorunların önceden fark edilebilmesine olanak tanımaktadır. YBM teknolojisi, yalnızca inşa aşamasında değil, inşa sonrasında tesis yönetimi konusundaki yetersizliklerin karşılanmasına da olanak tanımaktadır. Kapı, pencere, asansör, klima vb. birçok parçanın; malzeme bilgileri, üretici firmalarının adres ve telefon bilgileri, metrik detaylar gibi öznelikleri bu modellere eklenebilmektedir. Bu sayede yapı bilgi modellemesinde bulunan, yapının

her bir elemanı ayrı ayrı değerlendirilebilmekte ve bu elemanların barındırdığı öznelik bilgileriyle binanın sürdürülebilirliği desteklenebilmektedir. Aynı zamanda modelin parametrik yapısı sayesinde elemanların birbirleriyle olan ilişkileri de kontrol altına alınabilmektedir. Dünya'nın büyük ekonomileri tarafından benimsenen bu teknoloji, İngiltere örneğinde devlet tarafından kamu ihalelerinde standart haline getirilmiştir (Green, 2016). Proje aşamalarının YBM standartlarına uygun gerçekleştirilmesini zorunlu kılan diğer ülkeler Norveç, Finlandiya, Singapur ve Güney Kore'dir. Amerika Birleşik Devletleri, Almanya, Çin gibi ülkeler ise bu konuda yoğun olarak çalışmakta ve politikalar geliştirmektedir (Merschbrock and Munkvold, 2012; Edirisinghe and London, 2015; İlter and Ergen, 2015; Cheng and Lu, 2015).

YBM, üç boyutlu modellemenin yanı sıra; dördüncü boyut-zaman, beşinci boyut-maliyet, altıncı boyut-sürdürülebilirlik ve performans ve yedinci boyut-yapı işletmesini dikkate alarak modelleme yapabilmektedir. Yapının/tesisnin sanal ortamda tüm boyutları ile modellenmesi, imalat esnasında yaşanabilecek disiplinler arası problemleri engellemektedir. Ayrıca oluşturulan sanal model, yapının paydaşlarının ürün konusundaki anlaşmazlıklarının önüne geçmektedir. Amerika Birleşik Devletleri, Stanford Üniversitesi tarafından 32 adet büyük çaplı proje incelenerek (Glick and Guggemos, 2009) YBM'nin maliyet tahmin süresini %80, bütçe dışı harcamaları %40 ve proje zamanını %7 oranında azalttığı saptanmıştır.

Mekansal bilgi bilimi YBM alanında, farklı amaçlara yönelik çözümler sunabilmektedir. Öncelikle YBM için gerekli tüm veriler konuma bağlıdır. Elde edilen veriler, mekansal matematik kavramlar kullanılarak modellenmekte, mekansal olarak analiz edilmekte ve görselleştirilmektedir. Örneğin, YBM uyumlu projelerde, projenin avan-proje aşamasında lazer tarayıcılardan yararlanılarak nokta bulutu verisi elde edilmekte ve bu nokta bulutu verilerinden yüksek doğrulukta 3B modeller üretilebilmektedir. Bunun yanı sıra hazırlanan model üzerinden yapılan imalatlarda, YBM yazılımları ile uyumlu robotik ölçme aletleri kullanılarak, imalatın doğruluğu eşzamanlı olarak kontrol edilebilir. Örneğin, İstanbul 3. Havalimanı BIM direktörlüğünde, imalatın modele uygunluğu robotik ölçme aletleri kullanılarak kontrol edilmektedir (Akin ve ark., 2017). Üretilen bu modeller de, YBM'nin sürdürülebilir olma özelliği gereği, yapı işletmesinde

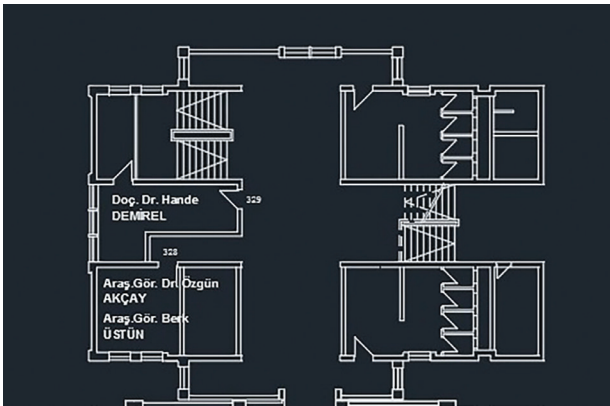
ve revizyon kontrolünde kullanılmaktadır. YBM ile oluşturulan modeller kullanılarak mekan-içi navigasyon sağlanabilir ve bu navigasyon bilgisi kullanılarak model üzerinde bulunan herhangi bir konumdan istenilen konuma giden en kısa mesafe bağlantısı kurulabilir (Işıkdağ et al., 2013; Xu, 2015; Zlatanova and Işıkdağ, 2017). YBM ve Coğrafi Bilgi Sistemleri'nin (CBS) bütünleşik olarak kullanılması, son yıllarda sıklıkla araştırılan bir konudur. Bu iki sistemin entegre edilmesi afet yönetimi, konum bazlı uygunluk analizleri gibi konularda bina modelleri özelinde henüz çözülemeyen bazı problemlerin çözümüne katkıda bulunmaktadır (Göçer et al., 2016; Ma and Ren, 2017). Tüm bu çalışmalarda, mekansal bilgi bilimi ve uygulayıcıları -geomatik mühendisleri- görev almaktadır.

YBM'nin mekansal verilerin rolü, veri elde etme, modellemede karşılaşılabilecek problemlerin tespiti ve mekansal analiz uygulama olanaklarının belirlenebilmesi için, İstanbul Teknik Üniversitesi Ayazağa kampüsü sınırları içinde bulunan İnşaat Fakültesi, Geomatik Mühendisliği öğretim üyelerine ayrılmış olan kat ile yine aynı bölgede bulunan bir ofis, YBM yaklaşımıyla modellenmiştir. Çalışmanın amacı: a)YBM yaklaşımını benimseyen bir iş akış modelinin oluşturulması, b)çalışma alanının üç boyutlu modellerinin üretilmesi, c)çalışma bölgesindeki yapı

elemanlarına ait öznitelik bilgilerinin oluşturulan modele işlenmesi, d)2006 yılında üretilmiş olan kat planları kullanılarak oluşturulan 3B model ile 2016 yılında üretilmiş olan nokta bulutu verileri kullanılarak oluşturulan 3B modelin otomatik olarak yazılan bir program ile karşılaştırılarak, değişimlerin tespit edilmesidir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi ve fakültede bulunan bir ofis modellenmiştir. Tarihi 1700'lü yıllara dayanan İTÜ, İnşaat Fakültesi, 1982 yılından beri İTÜ Ayazağa Kampüsünde bulunmaktadır. Hazırlık sınıfı öğrencileri dahil 2015 yılı itibarı ile 2688 öğrencinin bulunduğu fakültede anılan yıllar içerisinde Fakülte binasında pek çok revizyon olmuştur. Bu çalışma kapsamında Fakülte içerisindeki bir ofis modellenmiştir. Çalışma alanı olarak seçilen ofiste 2013 yılında yapısal değişiklikler meydana gelmiş olup odanın bazı duvarları Dekanlık tarafından yıkılarak ofis genişletilmiştir. Bu çalışmada, ofisin YBM modelleri revizyon önce ve sonrası olacak şekilde modellenerek, değişiklik otomatik olarak hesaplanmıştır. Ofise ait 2006 iki boyutlu çizimi ve lazer tarama yöntemi ile elde edilen 2016 nokta bulutu Şekil 1.'de sunulmaktadır.

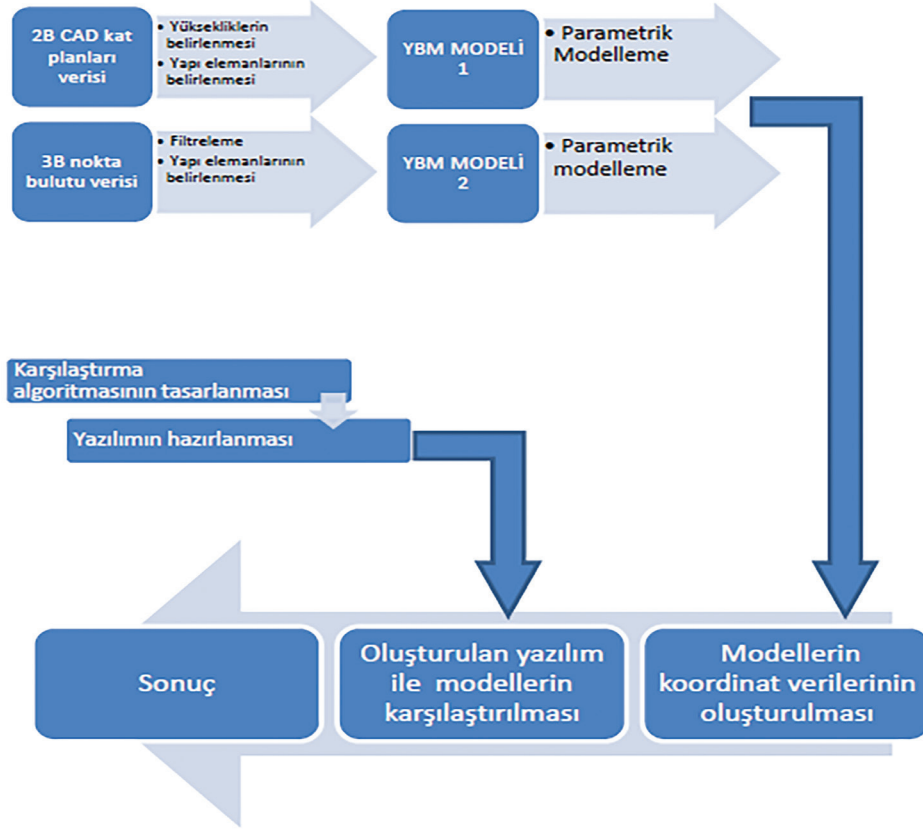


Şekil 1. İki boyutlu ofis planı (2006) ve lazer tarayıcı ile elde edilen üç boyutlu nokta bulutu (2016)

Parametrik modelleme yaklaşımını kullanan YBM modelleri iki boyutlu kat planlarından ve üç boyutlu lazer tarayıcı ile elde edilen verilerden oluşturulmuştur. İki farklı YBM modeli daha sonra değişikliklerin belirlenmesi için karşılaştırılmıştır.

Şekil 2'de gösterilen iş akışı benimsenmiş ve bu doğrultuda ilk iş olarak mevcut olan iki boyutlu

kat planlarının (Geomatik Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinin buldukları katlar) üç boyutlu bir platformda gösterilmesi sağlanmıştır. Çalışmada, Autodesk tarafından üretilmiş, YBM yaklaşımını destekleyen Revit yazılımı (Revit, 2017) kullanılmıştır. Bu bağlamda her kat için ayrı ayrı yapısal plan oluşturulmuştur.

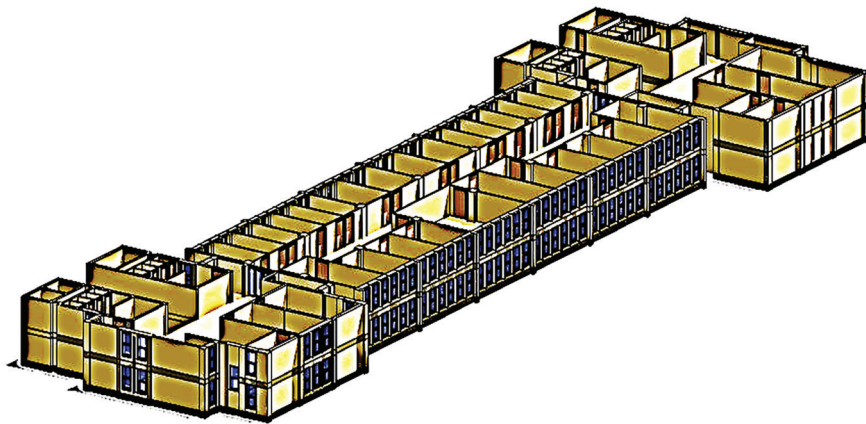


Şekil 2. Çalışma kapsamında oluşturulan YBM iş akışı

2006 yılında jeodezik ölçme yöntemi ile elde edilen iki boyutlu kat planları, yapısal planlarla ilgili oldukları katlar sırasıyla ilişkilendirilmiştir. Planlar ilişkilendirildikten sonra yapısal planlar üzerinden model elde edilmiştir. Parametrik yapıyı sağlamak için iki boyutlu plandan alınan ölçülere uygun kalınlık ve boyutlarda kolon, duvar, pencere, kapı, taban, tavan vb. nesnelere 3 boyutlu çizilerek obje tanımları yapılmıştır.

Nokta bulutu verisinden elde edilen kat yüksekliği bilgileri de katlar için ayrı ayrı modele girdi olarak verilmiş, yükseklik verisinin hassasiyeti sağlanmıştır.

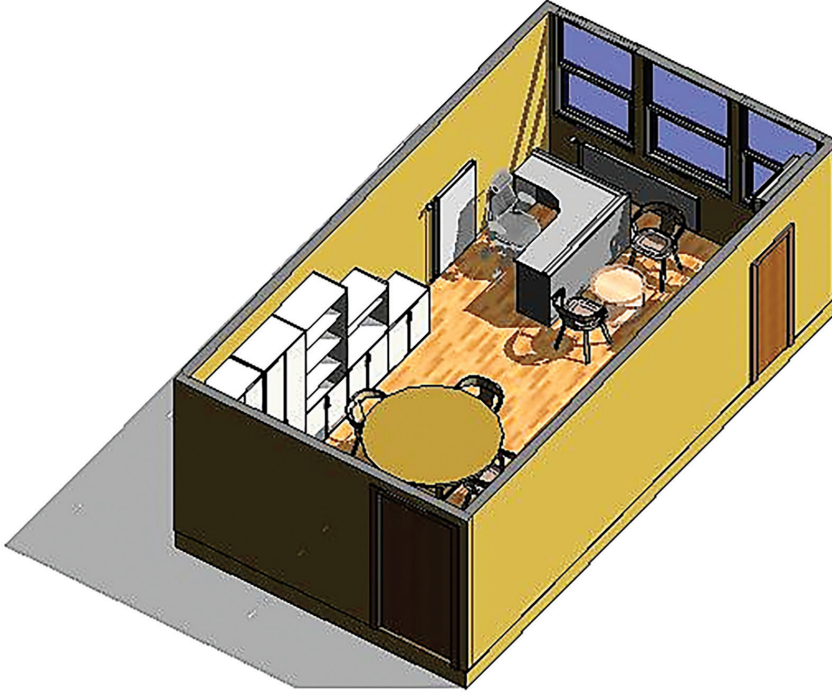
Model çizim işleminden sonra daha iyi bir görsellik sağlamak için görüntü çözünürlüğü yüksek bir hale getirilmiştir. Elde edilen koridorun modeli aşağıda Şekil 3’de sunulmaktadır.



Şekil 3. Kat planlarından oluşturulmuş 3 boyutlu YBM

2016 yılında lazer tarayıcı ile elde edilen tek bir ofise ait nokta bulutu verisi filtrelenmiş ve model ile ilişkilendirilmiştir. Lazer tarayıcı ile üretilmiş üç boyutu nokta bulutu verisi üzerinden parametrik

model oluşturulmaktadır. Şekil 4’de çalışma alanının Revit Modeli ile gerçekleştirilen üç boyutlu görseli sunulmaktadır. Görselin kalitesinin artırılması ve zenginleştirme için farklı ek yazılımlar kullanılabilir.



Şekil 4. Çalışma alanının üç boyutlu görseli

Değişimin otomatik olarak belirlenebilmesi, hesaplanabilmesi ve gösterilmesi için bir algoritma geliştirilmiştir. Algoritma birkaç ana bileşenden oluşmaktadır. Öncelikli olarak revizyon araştırması yapılacak yere bir yerel bir referans ağı yerleştirilmiştir. Referans ağı yardımıyla, noktalar arasındaki değişikliklerin saptanması, bölgeye yakın bir referans noktasının oluşturulması ve hesapların kolaylaştırılabilmesi için bir destek referans noktası işlevi görmesi hedeflenmiştir. Referans ağı

oluşturulması işlemi sonrasında karşılaştırma için kullanılacak yöntemler seçilmiştir. Karşılaştırma amacıyla kullanılacak olan algoritmaların öncelikli olarak yer değiştirme vektörü üzerinden yapılmasına karar verilmiştir. Plandan oluşturulan model üzerindeki noktaların, nokta bulutundan üretilen modelde kendilerine karşılık gelen noktalara olan ara mesafesinin belirli bir eşik değeri üzerinde olup olmadığı hesaplanarak revizyon olup olmadığı tespit edilmesi hedeflenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında, ofisin farklı yıllarda, farklı veri toplama yöntemleriyle elde edilen mekansal verilerinden 3 boyutlu yapı bilgi modelleri oluşturulmuştur. Modellerde açık olarak farklılıklar göze çarpmaktadır. 2 boyutlu plan ve nokta bulutu referans alınarak elde edilen iki model, köşe noktaları referans alınarak üst üste oturtulmuş ve değişimler incelenmiştir. Bu gözlem sonucunda odada geometrik

bir değişim olduğu saptanmıştır. Bu değişimin şeklinin ve büyüklüğünün otomatik olarak elde edilmesi için bir algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritmaya destek olması amacıyla ikinci bir algoritma olarak Gauss Alan Hesabı metodunun kullanılmasına karar verilmiştir. Böylelikle eşleşen nokta değişimleri ve alan üzerinde gerçekleşen değişikliklerin gösterimleri sağlanmıştır. Değişimin revizyon kabul edilebilmesi için, alan ve yer değiştirme vektörleri üzerine eşik değer atanmasına karar verilmiştir. Algoritma Python dilinde yazılmıştır.

Her iki YBM modeli karşılaştırıldığında çalışma alanı olarak seçilen ofiste 2006 ve 2016 yılları arasında 10.261 m²'lik artış otomatik olarak hesaplanmıştır.

YBM'nin parametrik çalışma prensibi, bu işlemlerin geleneksel çizim modellerine kıyasla kullanıcının hızlı ve otomatik bilgi üretmesini sağlamaktadır. Tek kat için çizilmiş bir kolonun, ikinci kat çizildikten sonra otomatik olarak yüksekliğinin belirlenmesi, parametrik modelleme özelliğinin bir örneğidir. Buna paralel olarak 2 boyutlu plandan alınan ölçülerin de yardımıyla, objeleri "çizgi" yerine "nesne" olarak tanımlamış olmak, nesnenin gerçek dünyadaki yapı ve davranışlarına daha fazla uyum göstermektedir. YBM'nin en önemli özelliği olan; nesnelerin veri ve yöntemleri bir arada tutabilme özelliği sayesinde, nesnelerin çizim işlemleri devam ederken, diğer taraftan da bu nesnelere ilgili nitel bilgilere ulaşılmış ve bu bilgiler veri tabanında kayıt edilip, modellenmiştir. İşlemler sonucunda her iki yıl içinde 3 boyutlu ve sorgulanabilir modeller elde edilmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan Yapı Bilgi Modeli (YBM) iş akışı incelendiğinde farklı yöntemlerle elde edilen verilerin kullanıldığı göze çarpmaktadır. Modelleme adımları bu yöntemlere göre farklılık göstermektedir. Amaca uygun bir veri toplama metodu geliştirilmesi gerekliliği, sağlıklı bir iş akışı oluşturulması için en önemli koşuldur. Projenin ilerleyen aşamalarında yeni verilere ihtiyaç duyulması projeyi yavaşlatmaktadır. Örneğin; iki boyutlu kat planları kullanılarak yükseklik belirlenememiş, bunun için nokta bulutu verilerine ihtiyaç duyulmuştur. 2006 yılında yapılan ölçümlerde boy kesit bulunmamaktadır. Bu eksiklik nokta bulutu verileri üzerinden çalışma alanının yüksekliği hesaplanarak giderilmiştir.

Nokta bulutu verileri üzerinden yapılan modelleme aşamasında, yapı bilgi modellemesine uygun şekilde verilerin üretilmesi de önemli şartlardan bir tanesidir. Yüksek doğrulukta bir model için, yapı elemanlarının tüm detaylarına ulaşılabilmesi koşulu bulunmaktadır. Ancak, nokta bulutu verisi elde ederken yaşanan veri kayıpları, bu durumu güçleştirmekte ve projeyi yavaşlatmaktadır. Aynı zamanda, nokta bulutu verilerinin modele işlenmesi için en sağlıklı yöntemin panoramik görüntülerin kullanılması olduğu tespit edilmiştir. Panoramik görüntüler üzerinden yapı elemanlarının tüm detaylarına ulaşılabilmesi ve yüksek doğrulukta modellenmesi mümkündür. Bu proje

kapsamında panoramik görüntüler kullanılamamıştır, bu da veri toplama metodunun iş akışı için ne kadar önemli olduğunun göstergelerinden bir tanesidir. Elde edilen nokta bulutu verileri mutlaka yüksek çözünürlüklü olmalı ve modelleme aşamasından önce filtrelenmelidir.

Bunun haricinde değişimlerin tespit edilmesi için geliştirilen yöntem ve yazılım başarıyla çalıştırılmış ve revizyonlar tespit edilmiştir. Bu revizyonların gösterimi için bir görsel ara yüz tasarlanması gerekmektedir. Bu şekilde modeller üzerinden karşılaştırma daha sağlıklı bir biçimde tüm disiplinler tarafından gerçekleştirilebilecektir.

İki boyutlu kat planlarından üretilen model; duvar, kolon, kapı ve pencere gibi temel yapı elemanlarını barındırmaktadır. İki boyutlu planlar kullanılarak üretildiği için yapı elemanlarının kesin konumları ve metrik bilgileri hususunda yüksek doğruluğa sahip değildir. Bahsedilen yapı elemanlarının malzeme özellikleri ve metrik bilgileri yerleşik YBM kütüphanesi üzerinden standardize edilmiştir ve ekstra yazılımlar aracılığıyla modelin görselliği artırılmıştır. Model, revizyon kontrolünde ve Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) içerisinde değerlendirilebilecek özelliklere sahiptir.

Nokta bulutu verisinden üretilen model ise; duvar, kolon, kapı ve pencere gibi temel yapı elemanlarının haricinde masa, dolap, kalorifer peteği ve klima gibi detayları da içerisinde barındırmaktadır. Modelde bulunan yapı elemanları gerekli yazılımlar aracılığıyla kesin konumlarında üretilmiştir ve yüksek doğruluktadır. Model, tesis yönetiminde kullanılacak özelliklere sahiptir.

Nokta bulutu verileri ile üretilen modelin içerisinde bulunan yapı elemanları, açık olarak kullanıcıya sunulan YBM Kütüphanesi (National BIM Library (NBS), <https://www.nationalbimlibrary.com/>) üzerinden aslına en uygun şekliyle seçilerek üretilmiştir. Bu durum, model verimini düşürmektedir. Yapı elemanlarının ülke koşullarına özel olarak modellendiği, öznelik bilgilerinin aslına yansıtacak bir biçimde belirlendiği bir model oluşturulamamıştır. Bunu gerçekleştirebilmek için yapı elemanlarının fotogrametrik yöntemlerle modellenerek kütüphane oluşturulması önerilebilir. Aynı zamanda; malzeme cinsi, metrik özellikler ve üretici firmaların ulaşım bilgileri de tespit edilip, tüm bu öznelik bilgileri yapı elemanlarına işlenerek, model verimliliği artırılabilir.

SONUÇ

Yapı Bilgi Modelleri (YBM), inşaat projesi yaşam döngünün tüm adımlarında farklı disiplinlerin koordinasyonu, proje yönetimi ve karar destek sistemi olarak kullanılmaktadır. Sistemin avantajları; plan ile inşaat sahasındaki imalatın eş zamanlı olarak kontrol edilebilmesi, çizimlerin üç boyutlu hazırlanması sonucunda imalat sürecinde karar mekanizmasının hızlanması ve potansiyel problemlerin öngörülerek oluşmadan engellenmesi, belgelemenin sayısal ortama taşınmasıyla yaşanan veri kayıplarının engellenmesi, ihtiyaç duyulan veriye ulaşımın kolaylaşması, kalite kontrol sürecinin hızlandırılması, disiplinler arası çalışma ortamına katkısı ve hak edişlerin daha sistemli yapılması olarak ifade edilebilir.

Modelin temel verilerinin büyük çoğunluğu mekansal bileşene sahiptir. Dolayısı ile bu verilerin elde edilmesi, modellenmesi ve analizi adımlarında

mekansal bilgi biliminin gelişmiş yaklaşımlarından, yöntemlerinden ve araçlarından yararlanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında farklı yıllara ait mekansal yöntemler ile elde edilen iki YBM geliştirilen yazılım ile otomatik olarak karşılaştırılmıştır. Her iki YBM modeli karşılaştırıldığında seçilen çalışma alanında 2006 ve 2016 yılları arasında gerçekleşen artış geliştirilen algoritma yardımıyla otomatik olarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan YBM iş akışı incelendiğinde; amaca uygun mekansal veri toplama yönteminin tercih edilmesi ve/veya geliştirilmesi gerekliliği göze çarpmaktadır. Oluşturulan YBM, coğrafi tabanlı karar destek sistemlerinde, örneğin bina içi navigasyon, afet anında binanın yönetimi ve tesis yönetiminde kullanılabilecek özelliklere sahiptir. Bu modellerin verimliliğinin artırılması amacıyla yapı elemanlarının öznelik bilgilerini barındıran yerel bir kütüphane oluşturulması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Green B, 2016. Productivity in Construction: Creating a Framework for the Industry to Thrive. Chartered institute of building. https://kj06q2hv7031ix2143c36tpx-wpengine.netdna-ssl.com/wp-content/uploads/2016/05/CIOB-Productivity-report-2016-v4_single.pdf. (Erişim tarihi: 09 Ocak, 2018).
- Glick S, Guggemos A, 2009. IPD and BIM: Benefits and opportunities for regulatory agencies. Proc., 45th Associated Schools of Construction National Conference, Gainesville, 1-4 April 2009, Florida.
- Akın Ö, Mert B, Aslan M, Eroğlu O, 2017. Yapı Bilgi Modellemesi yaklaşımına uygun bir iş akış modeli ile parametrik modeller üretilmesi ve modellerin karşılaştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Geomatik Mühendisliği Mezuniyet Projesi, 41s.
- İşıkdağ U, Zlatanova S, Underwood J, 2013. A BIM-oriented model for supporting indoor navigation requirements. Computers, Environment and Urban Systems, 41: 112-123
- Xu M, 2015. Integrating BIM with ArcGIS for Indoor Navigation, MsC Thesis, University of Redlands, pg.64. http://inspire.redlands.edu/gis_gradproj/268 (Erişim tarihi: 19 Mart, 2018).
- Zlatanova S, İşıkdağ Ü, 2017. The Need to Integrate BIM and Geoinformation. GIM International. <https://www.gim-international.com/content/article/the-need-to-integrate-bim-and-geoinformation>. (Erişim tarihi: 09 Ocak, 2018).
- Göçer Ö, Hua Y, Göçer K, 2016. A BIM-GIS integrated pre-retrofit model for building data mapping, Building Simulation, 9: 513-527.
- Ma Z, Ren Y, 2017. Integrated Application of BIM and GIS: An Overview, Procedia Engineering, Special issue: Creative Construction Conference 2017, 1072-1079.
- REVIT, 2017. <https://www.autodesk.com/products/revit-family/overview> (Erişim tarihi: 19 Mart, 2018). (İTÜ- eğitim lisansı)
- Edirisinghe R, London K, 2015. Comparative Analysis of International and National Level BIM Standardization Efforts and BIM adoption. CIB W78 Conference 2015. 27-29 October 2015, Eindhoven.
- İlter D, Ergen E, 2015. BIM for building refurbishment and maintenance: current status and research directions. Structural Survey, 33/3: 228-256.
- Cheng JCP, Lu Q, 2015. A review of the efforts and roles of the public sector for BIM adoption worldwide. Journal of Information Technology in Construction, 20: 442-478.
- Merschbrock C, Munkvold BE, 2012. A research review on building information modeling in construction-an area ripe for IS research. Communications of the association for information systems. 31/10: 207-228.

Parametric Study of The Parameters Affecting Concrete Pavement Thickness*

Aydın KICI¹, Mesut TİĞDEMİR¹, Şengül Figen KALYONCUOĞLU¹

ABSTRACT: Concrete pavements are the superstructure elements that can serve for a long time without deterioration. Concrete pavements are using intensively for interstate highways where heavy traffic volume is high, parking facilities, airfields and industrial facilities. One of the most important features of concrete pavements, which are widely used in interstate roads in America, is more environmentally friendly compared to flexible superstructures. This increases the need for concrete pavements in our time when sustainability is important. Because of the complex concrete properties and soil properties, the concrete pavement design is complex than expected. Due to the complexity of the designs, they were previously designed based on experiences. Subsequently, design methods with both mechanical and experimental infrastructure have been developed thanks to mechanical methods. Among these design methods, PCA 1984 and AASHTO 1993 are the most widely used for concrete pavement design. Both the PCA 1984 and the AASHTO 1993 design method are used concrete properties, subgrade reaction, and traffic characteristics as input parameters. In this study, three main parameters affecting concrete pavement thickness (concrete properties, soil reaction and traffic) were examined according to AASHTO and PCA methods. By this way, the correlation between pavement thickness and these parameters is shown. Another result obtained from this study is which parameters are more sensitive to concrete pavement thickness.

Keywords: AASHTO, concrete pavement design, parametric study, PCA.

Beton Kaplama Kalınlığına Etki Eden Parametrelerin Parametrik Olarak İncelenmesi

ÖZET: Beton kaplamalar, uzun zaman bozulmadan hizmet verebilen üstyapı elemanlarıdır. Özellikle ağır trafik yüklerinin yoğun olduğu eyaletler arası yollarda, havaalanlarında, park alanlarında, sanayi alanlarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Özellikle Amerika’da eyaletler arası yollarda yaygın olarak kullanılan beton yolların en önemli özelliklerinden biri de esnek üstyapı elemanı ile karşılaştırıldığında daha çevreci oluşudur. Bu durum, sürdürülebilirliğin önem kazandığı çağımızda beton yol kaplamalarına duyulan ihtiyacı arttırmaktadır. Karmaşık beton özellikler ve zemin yapısından dolayı beton yol tasarımı beklenenden karışıktır. Beton yollar, tasarımının karmaşıklığından dolayı, önceleri deneyimlere dayalı olarak tasarlanmışlardır. Daha sonraları, mekanik yöntemlere başvurulmuş hem mekanik hemde deneysel altyapıya sahip tasarım yöntemleri geliştirilmiştir. Bu tasarım metotları içerisinde en yaygın olarak kullanılanlar PCA 1984 ve AASHTO 1993 tasarım metotlarıdır. Hem PCA 1984 hem de AASHTO 1993 tasarım metodunda beton özellikleri, zemin tepkisi ve trafik özellikleri girdi parametresi olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, plak kalınlığına etki eden üç ana parametre (beton özellikleri, zemin tepkisi ve trafik) AASHTO ve PCA metotlarına göre incelenmiştir. Bu sayede, plak kalınlığı ile bu parametreler arasındaki bağıntı gösterilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen bir diğer sonuç, hangi parametrelerin beton plak kalınlığı üzerindeki daha hassasiyet gösterdiğiidir.

Anahtar Kelimeler: AASHTO, beton plak tasarımı, parametrik çalışma, PCA.

¹ Aydın KICI (0000-0001-9741-4995), Mesut TİĞDEMİR (0000-0002-5303-2722), Şengül Figen KALYONCUOĞLU (0000-0002-4759-9749), Süleyman Demirel University, Engineering Faculty, Civil Engineering / Transportation Department, Isparta, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mesut TİĞDEMİR, mesuttigdemir@sdu.edu.tr

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

INTRODUCTION

In the 21st century, the human population has increased considerably, technological developments have accelerated and there have been major commercial changes. These developments have increased the need for transport structures. Today, transportation is provided to a large extent with flexible pavements. However, the need for sustainable and long-lasting transportation systems has increased with today's technological developments. At this point, the rigid pavements have emerged as an alternative to the flexible pavements.

The need for concrete road pavements is increasing because of materials used in concrete production are more environmentally friendly than those used in flexible pavements. Also, concrete roads have a long life compared to other kinds of pavements (Delatte, 2014).

Owing to this high rigidity of concrete, concrete pavements transmit vehicle loads to a wider area and more homogeneously to the lower layers. Concrete pavements are using as a superstructure in street ways, highways, industrial areas, airports, parking lots etc. (Yolder and Witczak, 1975).

They have a long service life when they are planned and built in accordance with the purpose. It has a high initial construction cost but his life cycle costs are low because they require little maintenance over their service life (Delatte, 2014).

MATERIALS AND METHODS

PCA 1984 And AASHTO 1993 Design Methods

The most important part of concrete pavement design is calculate an accurate pavement thickness.

While unnecessary pavement thickness increases the cost, inadequate thickness design may cause loss of service before design life (O'Flaherty, 2002). For this reason, required importance should be given to pavement thickness design. The design of the concrete pavement thickness is a complicated process

due to the complex mechanical properties of concrete and subgrade. In order to reduce this complexity, many design methods based on mechanical and experimental basis have been established. The most important of these are PCA 1984 and AASHTO 1993 design methods. Both design methods have been widely used by designers and researchers for many years (Huang, 2004).

PCA uses the maximum vertical deflections and maximum stresses which traffic load cause on the concrete pavement. The mechanically obtained values of deflection and stress are evaluated with the through charts and tables provided by PCA 1984 method (Huang, 2014).

PCA method uses two analysis, they are erosion and fatigue analysis. In fatigue analysis, the ratio between pavement stress under heavy traffic load and concrete modulus of rupture are used. This known as cumulative damage factor (CDF). If the value of CDF exceeds 1.00, it means that the thickness is not enough and designer should increase the thickness (PCA, 1966; PCA,1984).

The AASHTO method has been enhanced with published manuals in different years. AASHTO method is a design method based on more experimental data which obtained from AASHTO road tests.

AASHTO's guideline presented in different years has almost same concept. The AASHTO method uses the Equivalent Single Axle Load (ESAL) approach, which is used extensively by the designers for present traffic data. (Bordelon et al, 2015). Since the AASHTO method is based on both mechanical and experimental basis, it gives more accurate results.

In Eq 1. $W_{8.2}$ is the 8.2 tons equivalent single axle loads, P_t is the terminal serviceability index, J is the load transfer coefficient, S_c is the modulus of rupture, ΔPSI is the total change in serviceability index, E_c is the modulus of elasticity of concrete, k is the effective module of subgrade reaction, S_0 is the standard deviation, Z_R is the reliability, C_d is the level of drainage, D is the pavement thickness.

$$\log_{10} W_{18} = S_0 Z_R + 7.35 \log_{10} (D + 1) - 0.06 + \frac{\log_{10} \left[\frac{\Delta \text{PSI}}{4.5 - 1.5} \right]}{1 + \frac{1.642 \times 10^7}{(D + 1)^{8.46}}} + \dots$$

$$\dots + (4.22 - 0.32 P_t) \log \left[\frac{C_d S_c^1 [D^{0.75} - 1.132]}{215.63 \left[D^{0.75} - \frac{18.42}{\left(\frac{E_c}{k} \right)^{0.25}} \right]} \right] \quad (1)$$

Parameters Affecting Design Pavement Thickness

Both PCA 1984 and AASHTO 1993 methods use some parameters that affect pavement thickness. Some of these parameters are same for both methods, many of the parameters used are different. For example, while the drainage is taken into account in the AASHTO 1993 method, there is no parameter representing drainage in the PCA 1984 analysis.

Concrete roads are subject to repeated traffic loads during their lifetime. These loads are the main cause of the deterioration of the pavements (Lee et al., 1997). The factors which affect pavement thickness can be grouped under three main headings. The traffic condition is the first factor affecting the concrete pavement thickness.

The number of vehicles and axle weights that will pass through the lifetime of the pavement is very important in terms of design. The effect on the design of pavement thickness heavy vehicle factor considerably high compared to other vehicles. For this reason, for the proper pavement thickness design, the heavy vehicle factor is very important. Therefore, in the PCA 1984 analysis only truck loads are considered for traffic loads. According to the type and weight of each truck axle, erosion and fatigue analyzes are performed. Analyzes were made using SDU.Pave.R software (Kılcı and Tığdemir, 2017). As a result of these analyzes, it is determined whether the pavement thickness is sufficient.

In the AASHTO 1993 design method, the ESAL is taken into account in contrast to the PCA 1984 method. ESAL is the equivalent of 8.2 tons (80 KN) axle weight of vehicle traffic passing through the overlay. The empirical formulas obtained from the AASHTO road tests are used to convert axle weights to the specified ESAL.

In the AASHTO 1993 method, the total damage factor is calculated by expanding each axle load with LEF. The time for these calculations is the design period. The total ESAL value found throughout the design period is one of the most important inputs of the AASHTO 1993 design method.

Another important factor in the design of concrete plate thickness is mechanical properties of concrete. Those mechanic properties of concrete are poisson ratio, modulus of elasticity, thermal expansion coefficient, compressive strength, tensile strength and flexural strength.

All concrete structures have a high resistance against pressure but a relatively low resistance against tension and bending. Repetitive vehicle loads try to bend the pavement. Concrete resists this bending stress with its flexural strength. The ratio between the flexural stress and the flexural strength characterizes the failure of the concrete.

Both the PCA 1984 and the AASHTO 1993 design method affected by the flexural strength of concrete.

There is a strong bond between this flexural strength and the compressive strength of the concrete. In different studies over time, researchers have shown the relationship between the compressive strength and flexural strength of concrete by different experimental methods. As the flexural strength increases, the service life of the concrete will increase because the ratio between flexural strength and flexural stress decreases.

Another factor that is effective in the design of concrete pavement is soil properties. For concrete pavement design, the soil definition is usually expressed by the subgrade reaction (k) obtained by California Bearing Test results. Both PCA and AASHTO use k

RESULTS AND DISCUSSION

Modulus of rupture and subgrade reaction (k) inputs are using for both PCA and AASHTO methods.

While the AASHTO method uses ESAL calculation for traffic PCA uses fatigue and erosion analyzes. For this reason, ESAL values are calculated for each truck ratio. An appropriate axle distribution was chosen to

values in their design methods. The subgrade k module can be obtained by dividing the tension on the pavement under the unit load and deflections on the pavement.

PCA 1984 and AASHTO 1993 also use different design inputs. For example, AASHTO 1993 uses different design inputs such as design drainage coefficient, concrete modulus of elasticity and so on. Likewise, in the PCA 1984 method, whether or not the shoulder support is present or whether the joints are doweled affects the pavement thickness. Although there are different inputs in both design methods, the three basic inputs common in both method traffic, k modulus and modulus of rupture.

distribute the overall state of the traffic realistically for PCA analysis. The analyzes were done according to this distribution. In this view, the traffic approach that is different in the AASHTO and PCA methods has been made comparable.

A mean axle distribution has selected to represent the real condition. The selected axle distribution for PCA design was given in Table 1.

Table 1. Selected axle distribution for PCA design

Single Axle		Tandem Axle	
Single Axle Load	Axle Rate (%)	Tandem Axle Load	Axle Rate (%)
13.4	0.58	23.2	1.96
12.5	1.35	21.4	3.94
11.6	2.77	19.6	11.48
10.7	5.92	17.9	34.27
9.8	9.83	16.1	81.42
8.9	21.67	14.3	85.5
8.0	28.24	12.5	145.4
7.1	38.83	10.7	80.4
6.25	53.94	8.9	103.7
5.4	168.8	7.1	120

10 000 vehicles annual average daily traffic (AADT) for both directions were chosen to represent traffic. Three different truck ratios of %10, %30 and %50 were selected. The total number of trucks was calculated from this AADT value for given truck ratios.

Then, the expected repetition for each axle type was found as given in Table 1. For the AASHTO analysis, ESAL values were found according to the truck ratios provided. And the design life is selected as 20 years. These ESAL values are presented in Table 2.

Table 2. ESALs for each percentage of trucks for AASHTO design

Percentage of Trucks	ESAL (Million)
%10	6
%30	18.6
%50	31

In this study, the analyses were done according to 136 MN m⁻³ (500 pci), 54.4 MN m⁻³ (200 pci) and 13.6 MN m⁻³ (50 pci) modulus of subgrade (k). The analyzes were repeated according to these three different subgrade reactions. Concrete properties are also an important influence on the design of the thickness. The pavement under the traffic loads resists the bending stress with its flexural strength. Modulus of rupture has high effect on pavement thickness design. In this

study, the analyses were done according to 5.5 MPa, 4.5 MPa and 3 MPa modulus of rupture. The analyses were carried out with a total of 27 different situations, depending on three different modulus of subgrade (k), three different modulus of rupture and three different percentage of trucks. With repeated analyzes according to both AASHTO 1993 and PCA 1984 methods, these variables' effect on pavement thickness were tried to determine. These variables are given in Table 3.

Table 3. Variables used in analyzes

Variables		
Modulus of Subgrade (k)	Percentage of Trucks	Modulus of Rupture
136 MN m ⁻³	%10	3 MPa
54.4 MN m ⁻³	%30	4.5 MPa
13.6 MN m ⁻³	%50	5.5 MPa

As a result of the analyses made according to AASHTO and PCA methods, pavement thicknesses

were calculated. The results of analyzes are presented in Table 4.

Table 4. Thickness results of analyzes for PCA 1984 and AASHTO 1993

k	Trucks	Modulus of Rup.	AASHTO	PCA	k	Trucks	Modulus of Rup.	AASHTO	PCA
pci	%	Mpa	cm	cm	pci	%	Mpa	cm	cm
500	10	5.5	20.4724	17.018	50.1	30	4.5	30.2514	28.702
200.4	10	5.5	21.8694	19.05	500	30	3	34.4424	27.432
50.1	10	5.5	23.1902	23.114	200.4	30	3	35.7124	30.988
500	10	4.5	23.0886	19.812	50.1	30	3	36.9824	40.132
200.4	10	4.5	24.4348	22.098	500	50	5.5	26.8478	20.066
50.1	10	4.5	25.7302	27.178	200.4	50	5.5	28.1432	21.336
500	10	3	28.956	26.162	50.1	50	5.5	29.4132	24.892
200.4	10	3	30.2514	29.718	500	50	4.5	30.0228	21.082
50.1	10	3	31.5214	38.1	200.4	50	4.5	31.2928	23.622
500	30	5.5	24.6888	19.05	50.1	50	4.5	32.5882	29.21
200.4	30	5.5	26.0096	20.066	500	50	3	37.2872	27.94
50.1	30	5.5	27.305	24.384	200.4	50	3	38.5318	31.496
500	30	4.5	27.6606	20.574	50.1	50	3	39.8018	41.148
200.4	30	4.5	28.956	23.114					

As seen in Figure 1 Truck Percentage has an additive effect on pavement thickness according to AASHTO method. We may also see when the concrete

modulus of rupture increase, the thickness reduced according to AASHTO method.

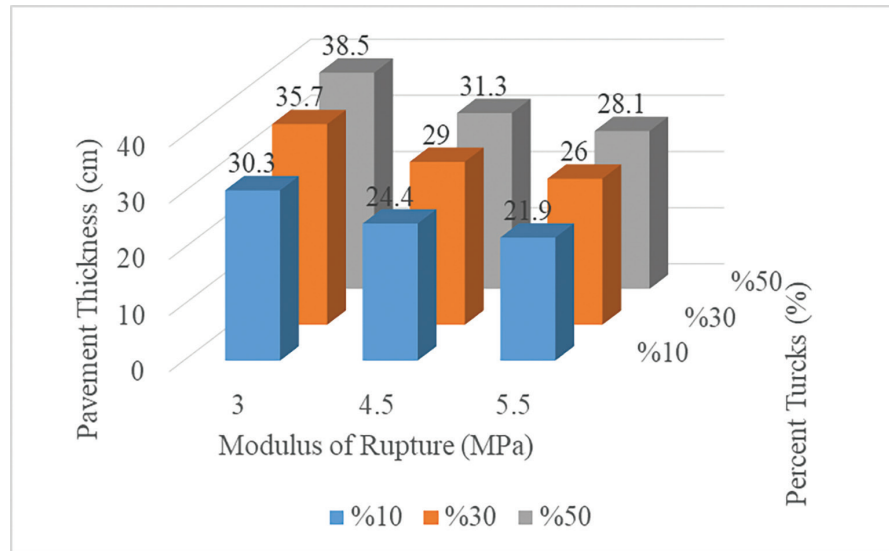


Figure 1. Design pavement thicknesses AASHTO ($k=54.4 \text{ MN m}^{-3}$)

As seen in Figure 2 Truck Percentage has an additive effect on pavement thickness according to PCA method.

We may also see when the concrete modulus of rupture increase, the thickness reduced according to PCA method.

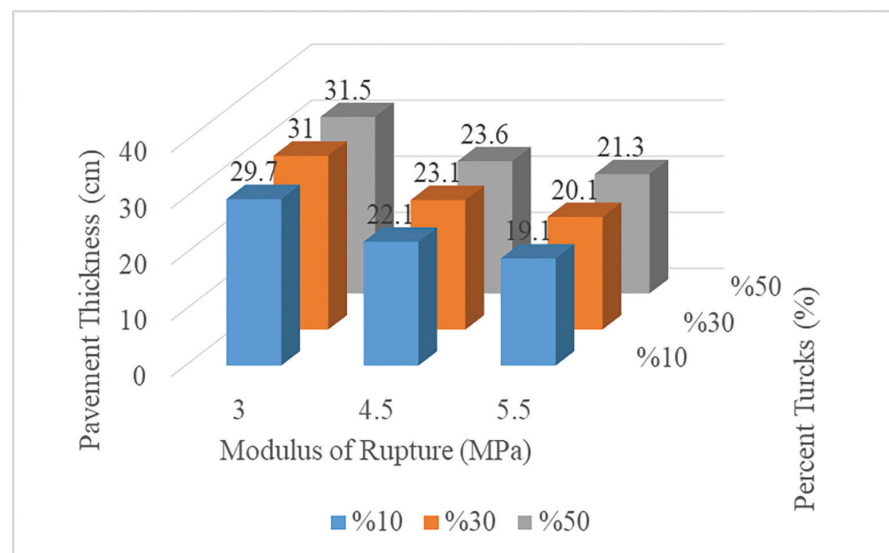


Figure 2. Design pavement thicknesses PCA ($k=54.4 \text{ MN m}^{-3}$)

As can be seen, Figure 3 according to AASHTO analysis, the improvement of the subgrade reaction has

been effective in decreasing the concrete pavement thickness.

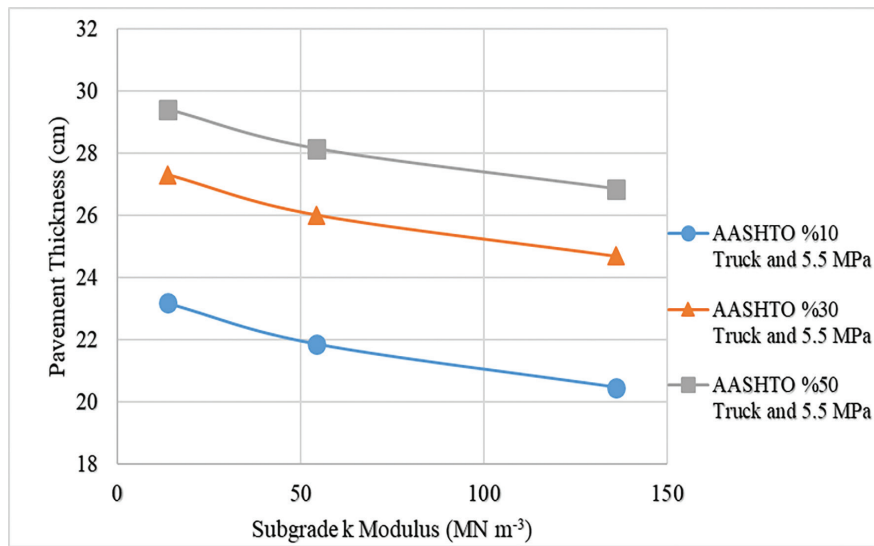


Figure 3. Correlation between pavement thickness and subgrade reaction AASHTO

As can be seen Figure 4 according to PCA analysis, the improvement of the k modulus has been effective in decreasing the concrete plate thickness. This mitigating

effect is greater than the mitigating effect seen in the AASHTO method.

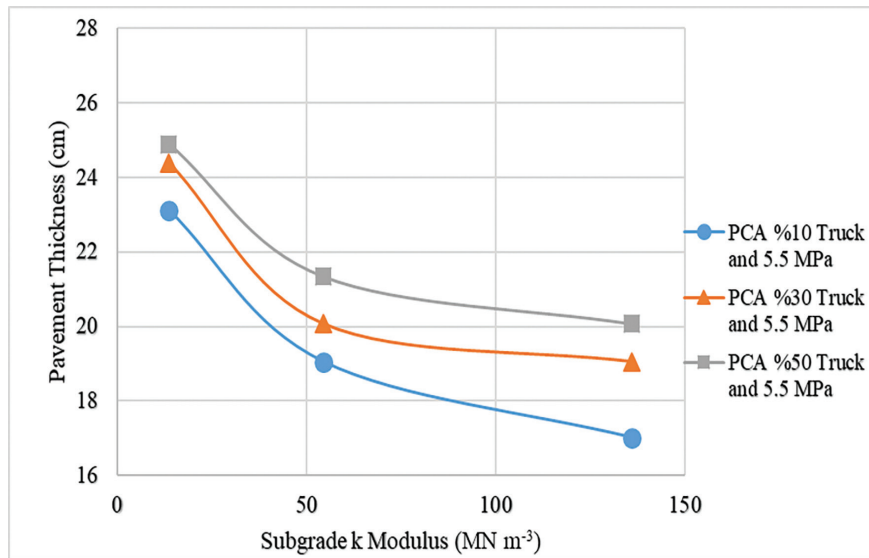


Figure 4. Correlation between pavement thickness and subgrade reaction AASHTO

CONCLUSION

As a result of the analyzes made, the subgrade reaction (k), concrete modulus of rupture and percentage of truck in traffic has a significant effect on pavement thickness according to both design method AASHTO and PCA. It is also identified that when subgrade reaction-k and modulus of rupture is increased, the pavement thickness decrease.

It is seen under the same circumstances (traffic, the percentage of truck, modulus of rupture, subgrade reaction-k) the results obtained PCA and AASHTO design methods are in a good correlation.

Almost for all cases, the required pavement thickness is higher for AASHTO than PCA. It is seen that AASHTO method is more conservative than PCA.

The maximum thickness difference between PCA ve AASHTO analyses occur under %50 truck traffic, 4,5 MPa modulus of rupture and 136 MN m^{-3} subgrade reaction-k. For this situation, the required thickness for AASHTO is 30 cm and for PCA it is 21 cm.

For AASHTO analysis, when modulus of the rupture decreases from 5.5 MPa to 3 MPa, the required pavement thickness increases by %41. And for PCA analysis, when modulus of rupture decreases from 5.5 MPa to 3 MPa, the required pavement thickness increases by %65 especially when subgrade reaction-k

is low. It is understood from these results that the PCA analysis is more sensitive to the changes modulus of rupture (especially when the subgrade reaction k is low).

For AASHTO analysis, when truck percentage increases from %10 to %50, the required pavement thickness increases by %31. And for PCA, when truck percentage increases from %10 to %50, the required pavement thickness increases only by %18.

These results show that the AASHTO analysis is more sensitive to changes in truck percentage.

REFERENCES

- AASHTO, 1986. Guide for Design of Pavement Structures. Washington DC, American Association of State Highway and Transportation Official, 440p.
- AASHTO, 1993. Guide for Design of Pavement Structures. Washington DC, American Association of State Highway and Transportation Official, USA. 624 p.
- Bordelon AC, Hiller JE, Roesler JR, Cervantes VG, 2015. Investigation of ESALs versus Load Spectra for Rigid Pavement Design. Airfield and Highway Pavements 488-499,
- Delatte NJ, 2014. Concrete Pavement Design, Construction, and Performance. Second Edition, Crc Press, USA., 445 p.
- Huang YH, 2004. Pavement Analysis and Design. Second Edition, Pearson Education Inc., 792 p.
- Köç A, Tödemir M, 2017. A User Friendly Software for Rigid Pavement Design, Vol.9, Issue 4, 1-16.
- Lee YH, Bair JH, Lee CT, Yen ST, Lee YM, 1997. Modified Portland cement association stress analysis and thickness design procedures. Transportation Research Record Journal of the TRB, 1568: 77-88.
- O'Flaherty CA, 2002. Highways: The Location, Design, Construction and Maintenance of Pavements. Fourth Edition, CRC Press, USA., 553 p.
- PCA, 1966. Portland Cement Association, Thickness Design for Concrete Pavements. Skokie, IL: Portland Cement Association, USA., 32p.
- PCA, 1984. Portland Cement Association, Thickness Design for Concrete Highway and Street Pavements, Engineering Bulletin EB109P. Skokie, IL: Portland Cement Association, USA. 50p.
- Yoder EJ, Witczak MW, 1975. Principles of Pavement Design. John Wiley and Sons., USA., 736 p.

Taksi Duraklarının Konum ve Kapasitelerinin, Erişilebilirlik Ölçütleri ve Nüfus Dağılımı Kapsamında Değerlendirilmesi: Tekirdağ-Çorlu Örneği

Halil İbrahim YİĞİT¹, Görkem GÜLHAN^{2*}

ÖZET: Toplu taşımacılıkta tür seçimi coğrafya, ulaşım alışkanlıkları, ekonomik koşullar ve nüfus gibi pek çok etkene göre oluşmaktadır. Taksi taşımacılığı büyükşehirlere doğru gidildikçe ve nüfus yoğunluğu arttıkça kullanımı artan bir toplu taşıma türüdür. Özellikle durak yerlerinin düzensizliği ve erişilebilirliğinin zayıf olması, taksi türüne olan talebin azalmasına ve dengesiz dağılmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, Çorlu’da taksi durakları, durakların mevcut konumları, taksi sayıları, türlerine göre plaka sayıları, mahallelerin nüfusları, mahallelerin nüfus yoğunlukları, mahallelerin alansal büyüklükleri, mahallelerde kişi başına düşen taksi sayısı ve km²’ye düşen taksi sayıları tespit edilmiştir. Bölgedeki zonlar nüfus yoğunluklarına ve arazi kullanım dağılımlarına göre alt zonlara ayrılmıştır. Taksi duraklarının erişilebilirlik alanları 500 m yürüme mesafesi baz alınarak oluşturulan çemberler vasıtasıyla belirlenmiştir. Zonların nüfusları, nüfusun duyduğu taksi ihtiyacı, taksi duraklarına yaya erişimi ve mevcut duraklardaki taksi sayıları karşılaştırılarak mahallelerde nüfusa oranla hizmet vermesi öngörülen taksi sayıları belirlenerek mevcut zonların yeterliliği sorgulanmıştır. Elde edilen verilere göre, Çorlu’da 325 taksinin mevcut nüfusun ihtiyaçlarını karşılayacağı bulunmuştur. Öneri dağılım ile birlikte taksi duraklarının hizmet alanı 235 km²’ye çıkmaktadır. Mevcut durumda çalışma alanının %23’üne hizmet sağlanırken, öneri dağılım ile beraber hizmet alanı %37’ye çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Taksi durakları, nüfus dağılımı, Tekirdağ, Çorlu, erişilebilirlik ölçütleri

Evaluation of Taxi Stop Locations and Capacities in the Scope of Accessibility Measures and Population Distribution: Example of Tekirdağ-Çorlu

ABSTRACT: Modal choice in public transport is based on many factors such as geography, transportation routines, economic conditions and population. Taxi transport is an increasing type of public transport as it goes towards metropolitan cities and as the population density increases. In particular, the lack of irregularity and accessibility of the stopping areas causes taxis to reduce the demand for the trip and causes unbalanced distribution. In this study, the number of taxi stops, number of taxis, numbers of taxi licenses according to types, population, population density of neighborhoods, area size of zones, number of taxis per person and number of taxis per km² have been determined in Corlu. Zones in the region are divided into sub zones according to population density and land use distribution. The accessibility areas of the taxi stops are determined by means of circles formed on the basis of 500 m walking distance. The number of taxis required by the population, the pedestrian access to the taxi stops, and the number of the taxis in the existing stops are compared and the number of taxis expected to serve in comparison with the population in the zones are determined and the sufficiency of the existing zones are questioned. According to obtained results, 325 taxis may provide sufficient service to population in Corlu. With proposed distribution, the service area of taxi stops are increased to 235 km². Service area is increased from 23% to 37%.

Keywords: Taxi stops, population distribution, Tekirdag, Corlu, accessibility measures

¹ Halil İbrahim YİĞİT (0000-0003-4726-6562), Pamukkale Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 20017 Denizli

² Görkem GÜLHAN (0000-0003-2715-0984), Pamukkale Üniversitesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, 20070 Denizli
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Görkem GÜLHAN, ggulhan@pau.edu.tr

* Bu çalışma, “Çorlu Belediyesi Mevcut Taksi Duraklarının Analizleri ve Öneri Taksi Durakları” projesinin bir bölümünden yararlanılarak oluşturulmuştur.

GİRİŞ

Kent içi ulaşımında, ulaşım türleri arasındaki koordinasyon eksikliği, belirli bir işletme politikasının olmaması ve denetimlerin yapılmaması, ulaşım sorunlarını beraberinde getirmektedir. Özellikle taksilerin diğer ulaşım türlerinden farklı olarak bağımsız çalışmaları, trafikte yoğunluk yaratmalarına ve ulaşımı olumsuz etkilemelerine sebebiyet vermektedir. Yeni teknolojik gelişmelere paralel olarak mevcut taksi işletmelerinin incelenmesi, daha verimli ve güvenli çalışmasının sağlanması gerekmektedir (Çınar, 2008). Kent içerisinde ticari taksi olarak hizmet veren araçların denetimi, park yeri tahsisi, trafik içerisindeki olumsuz etkilerinin azaltılması ve hizmet kalitesinin artırılması gibi düzenlemeler yapmak kentin trafik sirkülasyonu ve güvenliği açısından oldukça önemlidir.

Kente hizmet eden ticari taksilerin devamlı ve özellikle trafiğin yoğun olduğu saatlerde boş olarak müşteri aramak için dolaşmalarını en aza indirmek, yol üzerinde rastgele noktalarda bekleme yapmalarının önüne geçmek ve ekonomik kayıpları minimuma indirmek için taksilerin indirme/bindirme ve bekleme yapabilecekleri uygun yerlerin Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) gibi modern teknolojilerin yardımıyla belirlenmesi gerekmektedir. Gelişmiş ülkelerde taksi duraklarının yer seçimi ve planlaması anılan koşullar dâhilinde yapılmaktadır. Ülkemizde taksi durakları ve talebinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışma yoktur, dünyada ise bu alanda yapılan çalışmalar sınırlı seviyededir.

Dünyanın belli başlı anakentlerindeki nüfus-taksi ilişkisi gelişmişlik düzeyine göre değişmektedir (Çizelge 1). Dünyada şehirsiz seyahat talebi büyürken altyapı limitlidir ve kontrol edilmelidir (Salanova ve diğ., 2011). Dünya genelinde yapılan çalışmalarda nüfusu 1 Milyonun altında kalan kentler için genelde 1000 kişi başına 1 taksi sayısının yeterli olduğu kabul edilmektedir (Sarı, 2010). İnsanların ne zaman ve nasıl taksi kullandıklarını anlamak açısından taksi talebini etkileyen faktörlerin tanımlanması önemlidir (Yang ve Gonzales, 2014). Gelişmiş ülke kentlerinde taksilerin toplam taşımadaki payları, toplu taşımacılık hizmetinin iyi düzeyde bulunması yanında özellikle otomobil sahipliğinin yüksek olması sebebi ile %1-2 dolaylarında kalmaktadır. Gelişmekte olan ülkelere ise bu oran daha yüksek olup %5'in üzerine çıkan kentler bulunmaktadır (Sarı, 2010). Dünyada taksi taşımacılığının geliştirilmesine yönelik olarak yapılan çalışmalar taksi işletmeleri, seyahat kararları, yer bilgisi araştırmaları, akıllı uygulamalar, taksi talep tahminleri, taksi simülasyonları, taksi duraklarının geliştirilmesi ve kullanıcı memnuniyeti gibi konular üzerine odaklanmıştır (Jian-cheng ve ark., 2009; Hamed ve Olaywah, 2000; Zhengchuan ve ark., 2005; Silva ve Mateus, 2003; Moreira-Matias ve ark., 2013; Martine ve ark., 2013; Jia, 2008; Shaaban ve Kim, 2016). Taksi modelleri ise geçmişten günümüze kümelenmiş modeller ve dengeleyici modeller olmak üzere iki başlıkta incelenmiştir (Salanova ve diğ., 2011)

Çizelge 1. Dünya genelinde anakentlerin nüfusları ve taksi sayıları (Sarı, 2010)

Şehir	Nüfus	Taksi Sayısı	1000 Kişi Başına Düşen Taksi Sayısı
New York	8.214.000	12.779	1,55
Chicago	2.873.000	6.000	2,08
Londra	7.512.000	21.700	2,89
Berlin	3.397.000	7.000	2,06
Los Angeles	3.849.000	2.300	0,60
Sidney	4.000.000	6.347	1,58
Mexico City	19.300.000	80.000	4,14
Hong Kong	6.940.000	18.138	2,61
İstanbul	12.915.000	17.942	1,38
Ankara	4.650.000	7.701	1,65
İzmir	3.868.000	2.823	0,73
Tekirdağ	1.005.463	966	1,04
Çorlu	260.437	325	0,80

Gelişmiş ülke kentlerinde taksilerin toplam taşımadaki payları, toplu taşımacılık hizmetinin iyi düzeyde bulunması yanında özellikle otomobil sahipliğinin yüksek olması sebebi ile %1-2 dolaylarında kalmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde ise bu oran daha yüksek olup %5'in üzerine çıkan kentler bulunmaktadır (Sarı, 2010).

2017 yılında Türkiye'de trafiğe kayıtlı toplam taşıt sayısı, bir önceki yıla göre %5,4 artışla 22.218.945'e ulaşmıştır. Bunların %54,1'ini otomobil, %16,4'ünü kamyonet, %14'ünü motosiklet, %8,3'ünü traktör, %3,8'ini kamyon, %2,2'sini minibüs, %1'ini otobüs, %0,2'sini ise özel amaçlı taşıtlar oluşturmuştur (TÜİK, 2017). Şimdiye kadar taksi sayılarına yönelik istatistiki bir araştırma yapılmadığından İstanbul Taksi Esnafı Odası'nın verilerine göre ülkede 75000 civarında olan taksi sayısı, İstanbul'da 17942, Ankara'da 7701, İzmir'de ise 2823 adettir (İstanbul Taksi Esnafı Odası, 2018). Günümüzde pek çok yerel yönetimler artan nüfus karşısında taksi sayısını mümkün olan minimum seviyede tutarak taksicilerin gelirlerini yükseltmeye çalışmaktadır (Rençber, 2012).

Ülkemizde taksi taşımacılığı ile ilgili yapılmış çalışmalar trafik odaklı çalışmalardan daha çok taksi sürücülerinin yaşadıkları stres, ticari taksi araç yenilemeleri, adli suçlar, sosyal etkiler, ticari araştırmalar ve Uber ile ilgili çalışmalardan oluşmaktadır (Dursun ve diğ., 2011; Canbazoğlu ve diğ., 2018; Yavuz ve diğ., 2010; Cankaya ve diğ., 2004; Aybar ve Kırcova, 2017; Yetim, 2015).

İstanbul'a yakınlığı ile dikkat çeken ekonomik, sosyal, kültürel açıdan aynı zamanda mekânsal açıdan hızla gelişen Tekirdağ, Türkiye'nin Kuzeybatısında, Marmara Bölgesi'nde yer almakta olup Marmara Denizi ile Karadeniz'e kıyısı bulunmaktadır. İdari olarak doğusunda İstanbul, kuzeyinde Kırklareli, batısında ise Edirne ve Çanakkale bulunmaktadır (Tekirdağ Ticaret ve Sanayi Odası, 2015). Tekirdağ'ın hinterlandı İstanbul ile Tekirdağ arasındaki coğrafyayı etkisi altına almaktadır. Pek çok tarım alanı ve ikincil konut alanlarının bulunduğu bu bölgede Tekirdağ'a ait izler okunmaktadır. Birçok bölgeye erişim koridorlarının kesiştiği bir noktada olan kent, İstanbul'dan Yunanistan'a dönen turistlerin de dönüş koridoru üzerindedir (Trakya Turizm Ana

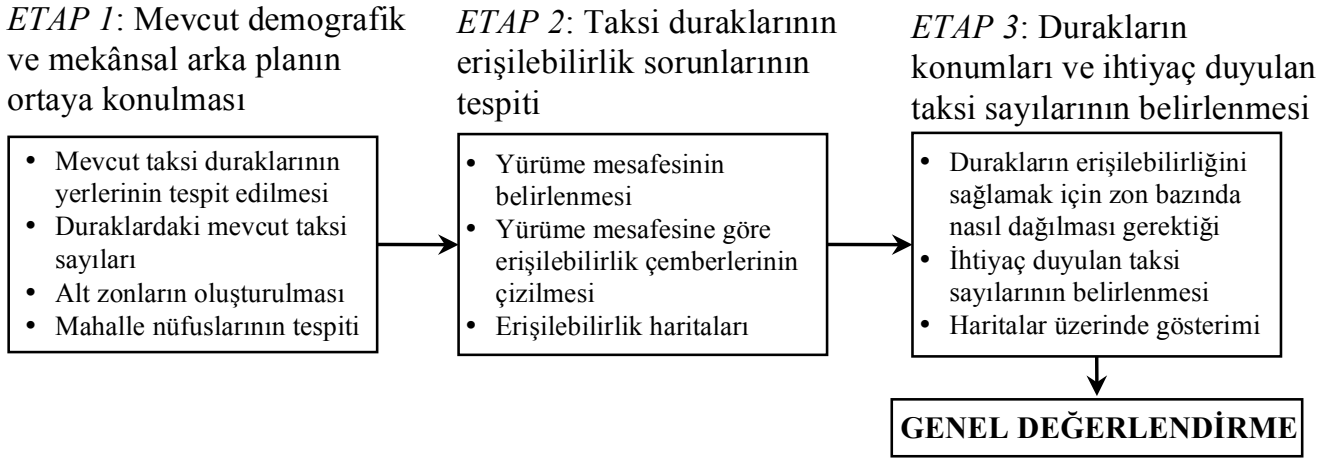
Planı, 2013). Tekirdağ'ın nüfusu en fazla olan ilçeleri Süleymanpaşa, Çerkezköy ve Çorlu'dur.

Çorlu İlçesi'nde toplam 41 adet taksi durağı bulunmaktadır. İlçe sınırlarındaki bu duraklarda toplam 325 adet hak sahibi bulunmaktadır. Söz konusu taksi işletmelerinin en küçüğünde birkaç taksi bulunurken, daha büyük durak işletmelerinde bu sayı yaklaşık 30 civarındadır. Özellikle Merkezi İş Alanı (MİA) olarak tanımlanan bölgedeki duraklardaki taksi sayıları çevre duraklara göre daha fazladır. Tekirdağ Büyükşehir Belediyesi tarafından "Ticari Taksi ve Taksi Durakları Çalışma Usul ve Esasları" yönetmeliği hazırlanmış ve uygulanmaktadır. Bu yönetmelik ile ticari taksi olarak kullanılacak araçlarda aranacak şartlar, teknik özellikler, ticari taksi şoförlüğü yapacak kişilerde aranacak özellikler, taksilerin hangi koşullar altında ve ne şekilde çalışacakları, verilen hizmetten yararlananlar arasındaki ilişkileri, uygulamayı yürütecek ve denetleyecek olan kuruluş ve organların yetki ve sorumluluk alanları belirlenebilmektedir (Çorlu Belediyesi, 2017).

Bu çalışmada, yaklaşık 250 bin kişinin yaşadığı ve kent merkezinde yoğun yerleşim gerçekleştiği 16 mahalle incelenmiştir. Taksi talebi ve oluşturulan kapasite arasındaki ilişki incelenmiş ve belirlenen kapasite fazlalığına yönelik öneriler sunulmuştur. Ardından durak yerlerinin erişilebilirlik tabanlı değerlendirilmesi yapılarak durak yerlerinin düzenlenmesine yönelik önerilere yer verilmiştir. Yapılan öneriler ile etkin kullanım sağlanabilmesi, verimliliğin artırılması, fazla olan kapasitenin arttırılmadan etkin bir taksi sisteminin kurulabilmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Taksi duraklarının konumları ve kapasitelerinin mesafe bazlı erişilebilirlik ölçütleri ve nüfus dağılımı kapsamında değerlendirilmesinde 3 aşamadan oluşan bir metot geliştirilmiştir. Üretilen metot ile birlikte Tekirdağ'ın Çorlu İlçesi'ndeki taksi duraklarının konumları ve taksi sayıları belirlenerek erişilebilirlikleri analiz edilmiştir. Anılan metodun akış şeması oluşturulmuştur (Şekil 1).



Şekil 1. Akış Şeması

Etap 1’de, çalışma alanında bulunan taksi duraklarının konumları tespit edilerek elde edilen verilerin haritaları oluşturulmuştur. Haritalar veri görüntüleme, düzenleme ve çözümlene yetenekleri sağlayan çoklu platform destekli özgür ve açık kaynaklı coğrafi bilgi sistemi yazılımı olan QGIS programı ile üretilmiştir. Haritalar üzerine durak konumlarının işlenmesinden sonra duraklardaki mevcut taksi sayıları tespit edilmesinden sonra Çorlu’daki mahalleler analiz zonları olarak kabul edilerek farklı arazi kullanım özellikleri gösteren mahalleler alt zonlara ayrılmıştır. Belirlenen zon sınırları haritalara işlenmiştir. Çorlu ile ilgili demografik veriler ve mahallelerin nüfusları belirlenmiştir.

Etap 2’de, erişilebilirlik haritalarında kullanılacak olan yürüme mesafesi belirlenmiştir. Toplu taşıma servislerine ulaşmak için bir zor içerisinde 400-500 m yürüme mesafesi yürünebilir yaya uzaklığı olarak kabul edilmektedir (Murray, Davis, Stimson, & Ferreira, 1998). Yürüme mesafesi belirlendikten sonra, QGIS yazılımının “CADDigitize” aracı (Quantum GIS yazılımının dörtgen, yuvarlak ve diğer şekilleri dijitalize etmesini sağlayan ve erişilebilirlik literatüründe “Buffer Zone” olarak geçen “Tampon Bölge” oluşturmayı sağlayan bir eklentisi) kullanılarak zon bölgelerinde 500 m erişilebilirlik çemberleri oluşturulmuştur.

Etap 3’te, taksi duraklarının erişilebilirliğini sağlamak için zon bazında nasıl dağılması gerektiği belirlenmiş ve daha sonra ihtiyaç duyulan taksi

duraklarının sayıları belirlenerek haritalandırılmıştır. Önce ve sonra karşılaştırması yapılarak zon bazında taksi kapasitelerinin nasıl değişmesi gerektiği bulunmuş olup görsel olarak gösterilmiştir.

Daha sonra genel değerlendirme yapılarak ihtiyaç duyulan kapasite ve konumlar yorumlanmıştır. Bu kapsamda, erişilebilirlik stratejileri, Çorlu’daki taksi duraklarının etkin kullanımına yönelik planlama sürecine çözümler sunan bir yol haritası olarak görülmelidir.

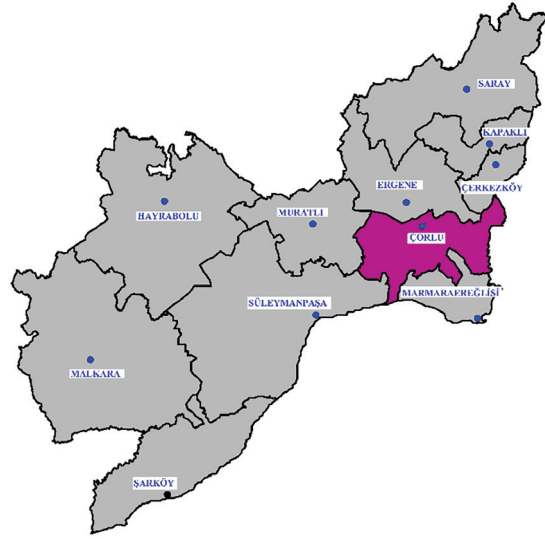
BULGULAR VE TARTIŞMA

Mekânsal Arka Plan

Çorlu yerleşkesinin taksi ulaşımına dair sorunlarının belirlenmesi, yerleşimin korunması ve geliştirilmesi açısından önemlidir. Bu anlayış doğrultusunda, Çorlu yerleşkesinin mevcut-fiili durumu ayrıntıda incelenmiştir.

Konumsal nitelik ve ulaşım ilişkileri

Tekirdağ İli İstanbul’a yakınlığı ile dikkat çeken her geçen gün büyümekte olan ekonomik, sosyal ve kültürel açılardan önemli bir il konumundadır. Tekirdağ’da merkez ilçe olan Süleymanpaşa’nın güneyinde Marmara Denizi, doğusunda Marmara Ereğlisi, kuzeyinde Çorlu, kuzeybatısında Muratlı, batısında Malkara ilçeleri ve kuzeydoğusunda 1.5 kilometrelik kıyısı bulunmaktadır (Trakya Turizm Ana Planı, 2013) (Şekil 2).



Şekil 2. Tekirdağ idari haritası (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2018)

Çorlu, İstanbul'dan sonra Trakya'daki en büyük yerleşim merkezidir. Nüfusu il merkezi Tekirdağ'dan, Kırklareli'den ve Edirne'den fazladır. Ayrıca her yönden bu üç ilden de daha gelişmiş vaziyettedir. Çorlu, elverişli doğal yapısı, güçlü ulaşım bağlantıları ve stratejik önemi ile Tekirdağ'ın en gelişmiş ilçesi durumundadır.

Çorlu'da toplu taşıma hizmetleri minibüsler (M plakalı), otobüsler, personel servisleri (S plakalı)

ve öğrenci servisleri (J plakalı) ile sağlanmaktadır. Buna ek olarak ticari taksi (T plakalı) faaliyetleri de bulunmaktadır.

İlçe genelinde faal olan ve faal olmayan toplu taşıma araçları bulunmaktadır (Çizelge 2). Minibüs ve ticari taksilerin tamamı faal olarak taşımacılık yapmaktadır. Ancak personel ve okul servislerinin bir kısmının faal olarak taşımacılık yapmadığı dikkati çekmektedir.

Çizelge 2. İlçe genelinde faal olan toplu taşıma türleri

Faaliyet durumu	T plaka	M Plaka	S Plaka	J plaka
Faal olan	323	40	1217	275
Faal Olmayan	0	0	278	25
TOPLAM	323	40	1495	300

Çorlu İlçesi'nde 13 otobüs hattı planlanmış olup bunlardan 11'i faal olarak işletilmektedir. Söz konusu 11 hatta 86 belediye otobüsü ile hizmet verilmektedir. Otobüs hatları Çorlu'nun toplu taşıma sisteminin ana omurgası durumunda olup taksi taşımacılığı MİA bölgelerinde daha yoğun kullanıma sahiptir.

Taksi durakları erişilebilirlik altyapısı ve analizi

İlçe genelinde merkezi alanlar, kamu alanları ile AVM çevrelerinde yoğunlaşmalar olurken şehir

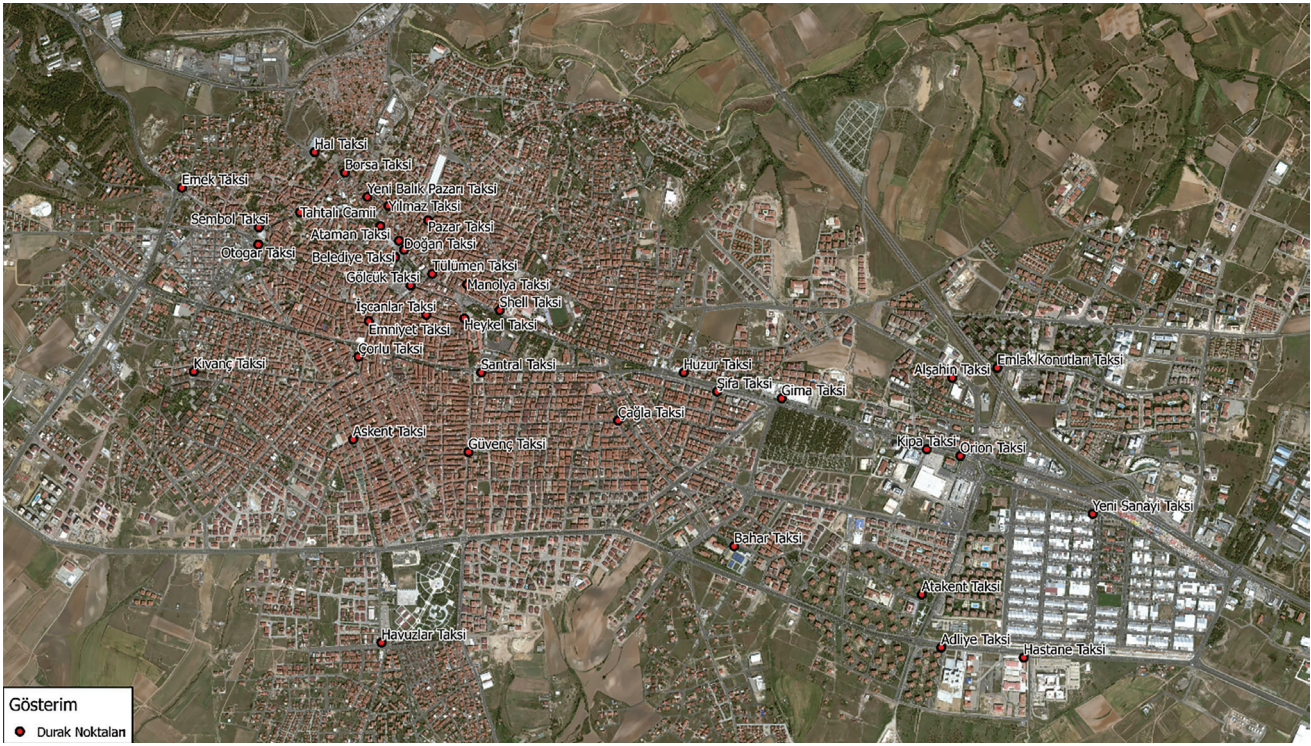
dışı bölgelerde taksi durakları bulunmamaktadır ve erişilebilirlik düşmektedir. Çorlu genelinde toplam 41 durak ve 325 ticari taksi bulunmaktadır (Çizelge 3). Yapılan çalışmalarda 1000-1500 kişi başına 1 taksinin yeterli olduğu yönünde sonuçlar elde edilmiştir. Çorlu'da nüfusa oranla mevcut taksi sayısı (yaklaşık 765 kişi/taksi) oldukça yeterli gözükmektedir. Öneriler kısmında mahalle bazlı nüfus ile taksi araçları ile ilgili dağılım verilmiştir.

Çizelge 3. Çorlu genelinde bulunan taksi duraklarının mevcut konumları ve araç sayıları

Mahalle adı	Taksi durağı adı	Araç Sayısı
ALİPAŞA	Atakent Taksi	14
	Kipa Taksi	12
	Bahar Taksi	4
	Orion Taksi	12
CEMALİYE	Pazar Taksi	7
	Doğan Taksi	27
	Gözde Taksi	11
	Yılmaz Taksi	5
	Yeni Balık Pazarı Taksi	3
	Tahtalı Cami Taksi	5
	Borsa Taksi	5
ESENTEPE	Emlak Konut Taksi	7
HIDIRAĞA	Emek Taksi	8
	Sembol Taksi	10
	Hal Taksi	9
HÜRRİYET	Alşahin Taksi	5
KAZİMİYE	Gima Taksi	4
	Huzur Taksi	4
	Shell Taksi	10
KEMALETTİN	Tülümen Taksi	4
	Manolya Taksi	6
MUHİTTİN	Heykel Taksi	15
	Santral Taksi	8
	Şifa Taksi	5
	Çağla Taksi	4
	Güvenç Taksi	8
REŞADİYE	Emniyet Taksi	6
	İşçanlar Taksi	4
	Belediye Taksi	7
	Gölcük Taksi	7
ZAFER	Yeni Sanayi Taksi	9
	Adliye Taksi	13
	Hastane Taksi	7
ÇOBANÇEŞME	Askent Taksi	6
	Otogar Taksi	17
ŞEYHSİNAN	Ataman Taksi	6
	Çorlu Taksi	7
	Kıvanç Taksi	4
HAVUZLAR	Havuzlar Taksi	9
HAVALANI	53 No'lu Taksi	5
	64 No'lu Taksi	6

Çorlu şehir merkezinde bulunan taksi duraklarının Orion Alışveriş Merkezi ile Adliye, Hastane ve Belediye

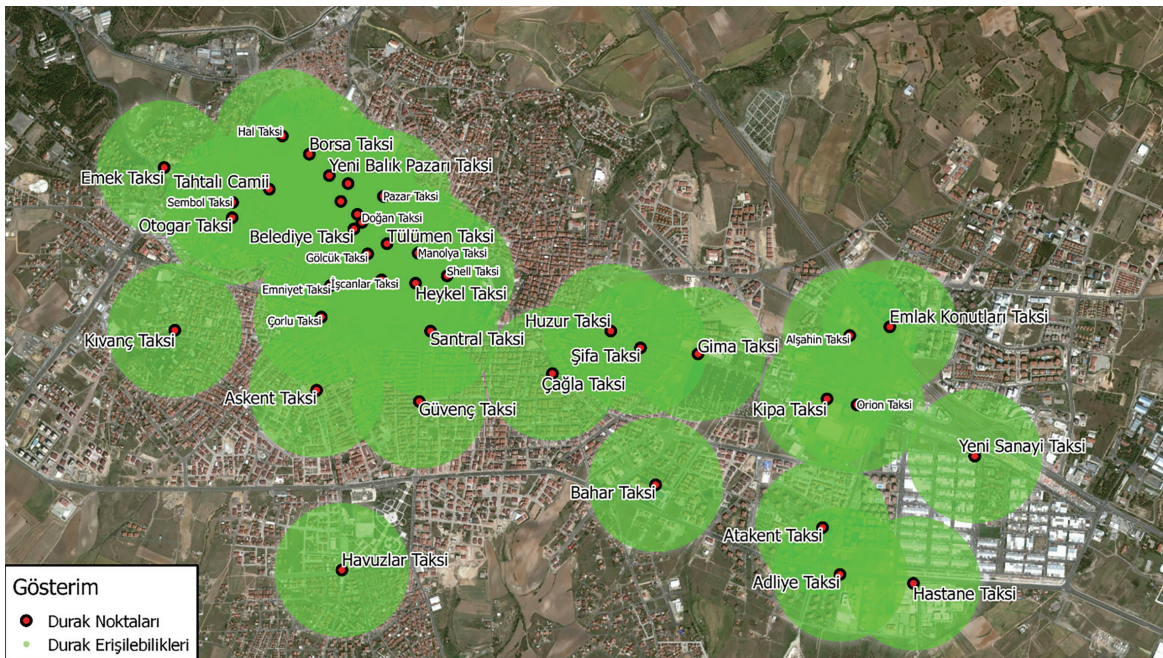
gibi kamu kurumlarının çevrelerinde yoğunlaştığı gözükmemektedir (Şekil 3).



Şekil 3. Mevcut taksi duraklarının konumları

Durakların 500 m çevreleri baz alınarak erişilebilirlikleri incelendiğinde hava alanı ve şehir merkezi arasında toplu taşıma erişimi olmadığı ve kentsel erişilebilirliğin doğu batı aksı boyunca uzandığı

görülmektedir (Şekil 4). Çorlu Havalimanı'nın Çorlu Belediyesi'ne olan doğrusal uzaklığı 10.156 metredir. Dolayısı ile karayolu ile havaalanı merkez arası uzaklık 15 kilometreyi geçmektedir.

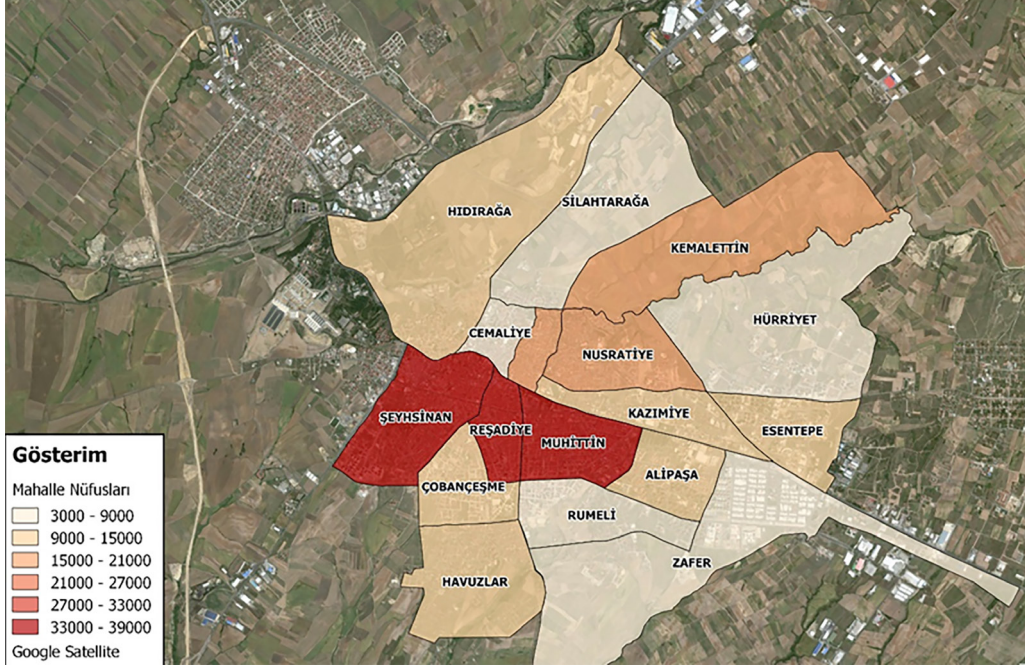


Şekil 4. Taksi duraklarının erişilebilirliği (havaalanı dahil değil)

Mahalle bazında nüfus ve nüfus yoğunlukları

Çalışma alanı içerisinde bulunan mahalleler içerisinde nüfusu en kalabalık mahalle 38.880 kişi ile

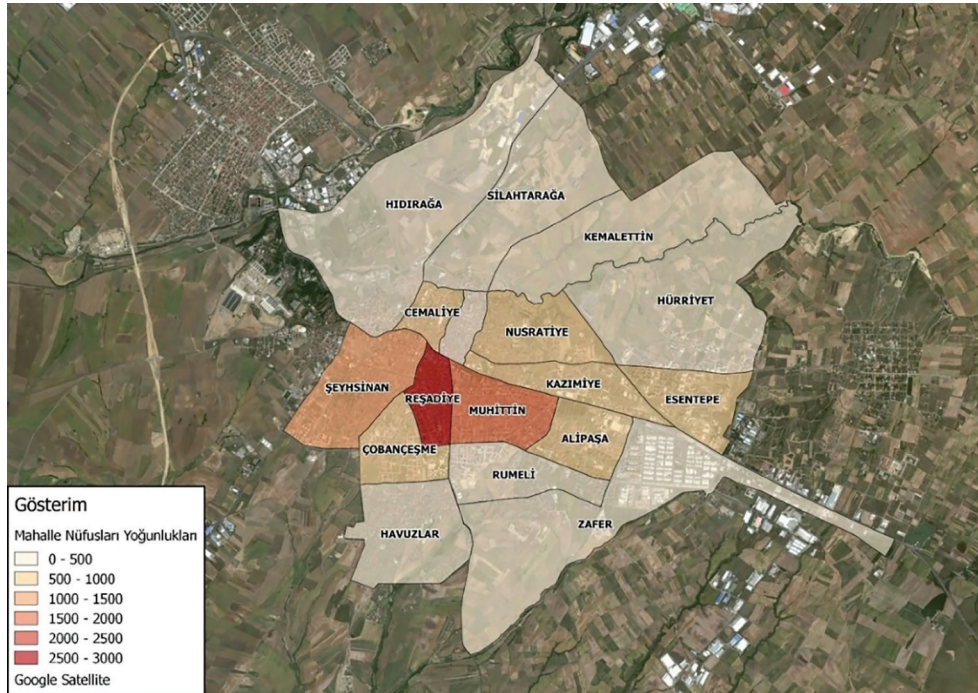
Muhittin Mahallesi, ikinci olarak ise 37.890 kişi ile Şeyhsinan Mahallesi'dir (Şekil 5).



Şekil 5. Mahalle nüfusları

Nüfus yoğunluğu açısından en düşük mahalle 3.460 kişi ile Silahtarğa Mahallesi'dir (Şekil 6). En yoğun

mahalle 2.940 kişi/km² ile Reşadiye Mahallesi'dir (Çizelge 5).

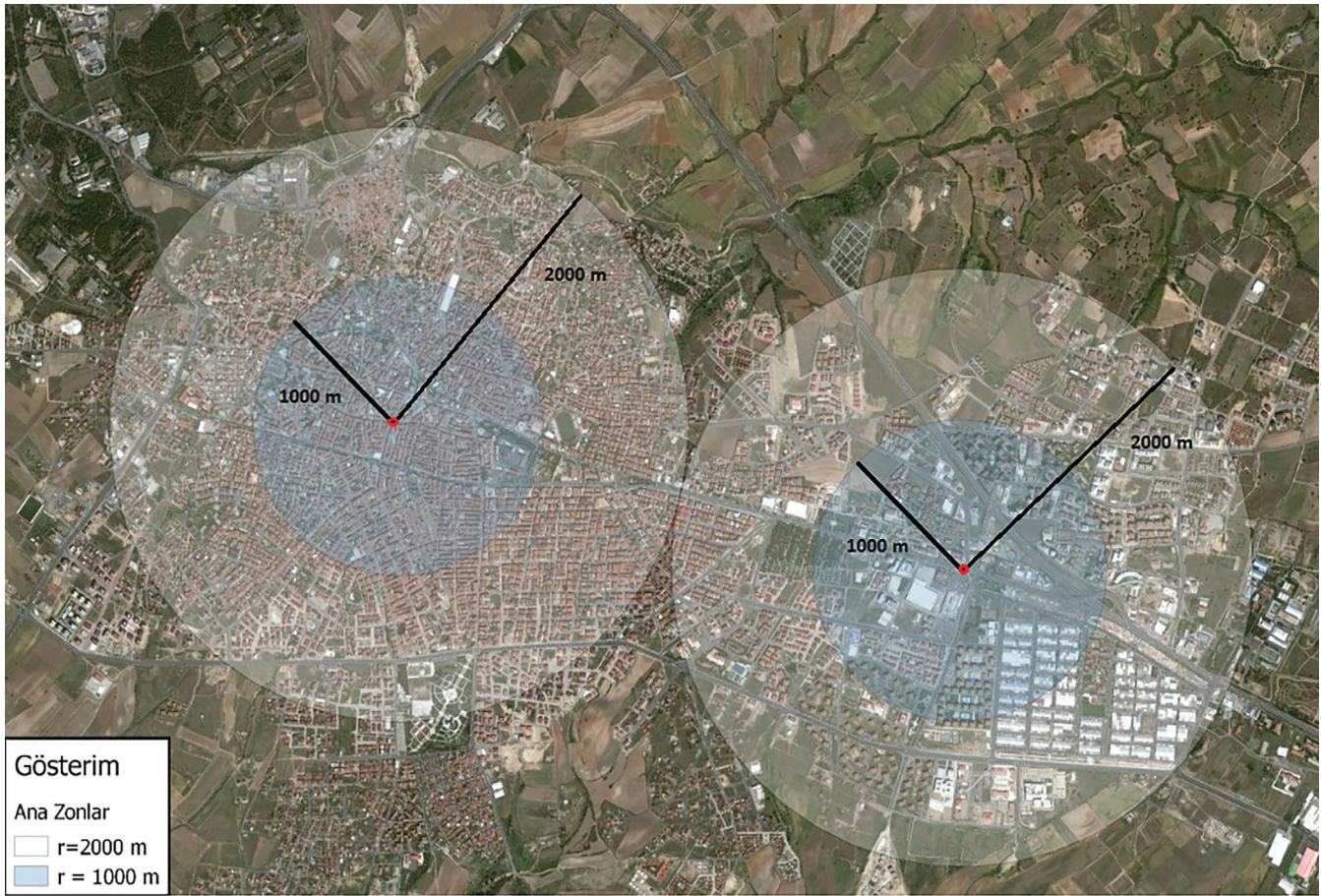


Şekil 6. Mahalle nüfus yoğunlukları

Taksi Duraklarının Erişilebilirliklerinin Analizi

Taksi duraklarının rehabilitasyonu amacı ile öncelikle Çorlu şehir merkezi iki ana zona ayrılmış ve 1000 m ile 2000 metrelik erişilebilirlik haritası çıkarılmıştır (Şekil 7). 1 nolu zon belediye hizmet binasının da yer aldığı Merkezi İş Alanı (MİA) ve 2 nolu zon AVM'lerin yer aldığı ve kentin doğusunda,

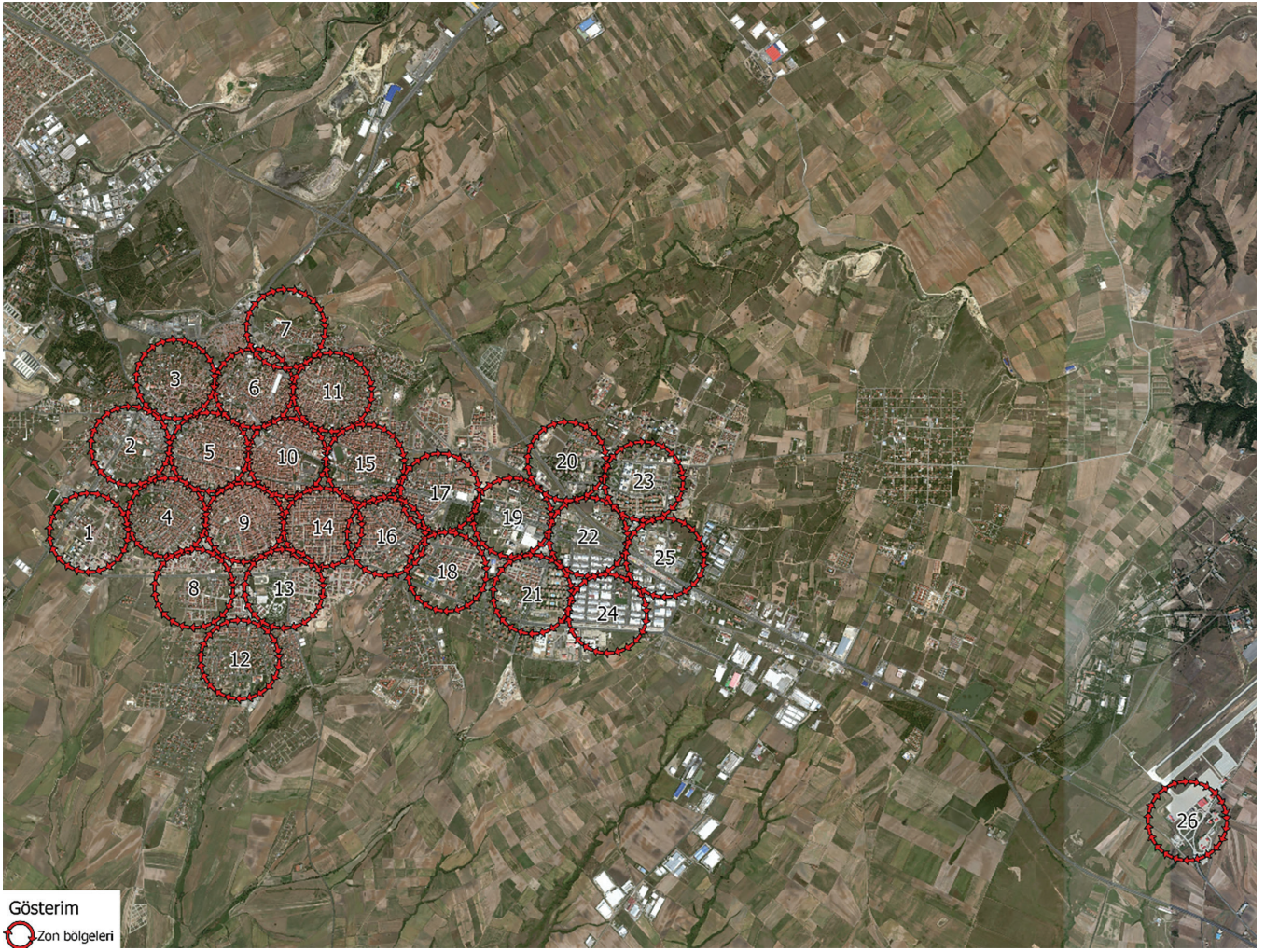
İstanbul aksında yer alan bölgedir. Her iki bölgede kentsel çekim merkezleri olarak ortaya çıkmaktadır. Merkez zonlar belirlendikten sonra mahalle bazlı ve alternatif durak yerleri 500 m erişilebilirlik düzeyinde küçük zon bölgeleri belirlenmiştir (Şekil 8). 500 m erişim mesafesine göre düzenlenmiş alt bölgeler gösterilmiştir. Alt bölgeler toplam 26 adettir.



Şekil 7. Çorlu ana zon bölgeleri

Çorlu merkezini iki ana zona bölen 2000 m yarıçapındaki soyut dairelerin amacı kentsel arazi kullanıma dair farklılıkların olduğunu ve bunun taksi taşımacılığına etkisi olabileceğini göstermektedir. Bir numaralı ana zonda tarihi çekirdek doku ve geleneksel kent dokusu görülmektedir. Bu bölgede daha çok konut alanları, ticaret alanları ve sosyo-kültürel

alanlar bulunmaktadır. İki numaralı ana zonda ise yeni yerleşim dokularının ilerlemekte olduğu, AVM'ler ve sanayi alanlarının yer seçtiği gelişme bölgesi olarak yorumlanabilir. Mevcut durumda iki bölge arasında taksi türü açısından çekimin olduğu, sanayi alanlarının ve AVM'lerin konut alanları arasında taksi talebi oluşabileceği yorumu yapılabilir.



Şekil 8. Mahalle bazlı zon bölgeleri

Ticari araçların belirlenen alt bölgelere dağılımını yaparken mahalle nüfusları ve mevcut araçların sayısı dikkate alınmıştır. 273.362 kişilik nüfusa sahip Çorlu'da çalışma alanı 247.970 kişiyi kapsamaktadır. Diğer bir ifade ile çalışma alanı Çorlu'nun %91'ini kapsamaktadır. Yüz ölçümü bakımından ise Çorlu'nun %71'i çalışma alanında bulunmaktadır. Çalışma alanında nüfus yoğunluğu 678 kişi/km² olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4). En yoğun mahalleler Reşadiye ve Muhittin mahalleleridir. En düşük yoğunluk ise Silahtarağa, Zafer ve Hürriyet mahallelerinde hesaplanmıştır. Alansal

büyükliğe göre yapılan değerlendirmede ise 0,89 taksi/km² değerine ulaşılmıştır. Buradan km² başına yaklaşık bir taksi düştüğü söylenebilir.

Mevcut 325 taşıtın çalışma alanı nüfusuna göre dağılımına bakıldığında her 757 kişiye bir ticari taksi düşmektedir. Uluslararası kabullerde ise her 1000-1500 kişiye bir ticari taksi gerektiği bilinmektedir. Çorlu'da mevcut araç sayıları ile hizmet verildiğinde ise nüfusun 325.000 kişi oluncaya kadar ticari taşıt sayısının yeterli olduğu sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 4. Mahalle bazlı taksi verileri

No	Mahalle adı	Nüfus (kişi)	Alan (km ²)	Yoğunluk (kişi/km)	Taksi/km ²	Taksi başına düşen nüfus	
1	ALİPAŞA	9.711	19	511	0,68	747	
2	CEMALİYE	8.570	9	952	1,22	779	
3	ESENTEPE	13.031	22	592	0,77	767	
4	HIDIRAĞA	9.071	99	92	0,12	756	
5	HÜRRİYET	8.679	77	113	0,16	723	
6	KAZİMİYE	10.838	20	542	0,70	774	
7	KEMALETTİN	15.872	71	224	0,30	756	
8	MUHİTTİN	38.880	23	1690	2,22	762	
9	NUSRATİYE	18.945	27	702	0,93	758	
10	REŞADİYE	35.285	12	2940	3,83	767	
11	RUMELİ	8.334	24	347	0,46	758	
12	SİLAHTARAĞA	3.460	57	61	0,09	692	
13	ZAFER	6.954	89	78	0,10	773	
14	ÇOBANÇEŞME	12.390	19	652	0,84	774	
15	ŞEYHSİNAN	37.890	35	1083	1,43	758	
16	HAVUZLAR	10.060	37	272	0,35	774	
TOPLAM		247.970	640	ORTALAMA	678	0,89	757

Yapılan bu değerlendirmeler doğrultusunda belirlenen alt zonlar için gerekli taksi sayıları bulunmuştur (Çizelge 5). Alt zonlar ve zonlara ait taksi sayıları belirlenirken erişilebilirlik, mevcut taksi sayısı ve alt zonalardaki nüfus değerlerinden faydalanılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken husus belirlenen alt zonalardaki durak yerlerinin yerinde gezilerek trafiği aksatmayacak şekilde belirlenmesi, depo alanlarının

ve kapasitelerinin ihtiyaç duyulan taksi sayısı ile uyumlu olmasıdır. Ayrıca durak yeri yakınlarında var olan depolama alanları da alternatif olarak değerlendirilmelidir.

Kullanılacak bilişim teknolojileri ile butonlu çağrı sistemleri vb. teknolojilerin yaygınlaştırılması ile durak noktalarında depolama ihtiyacı ve trafiğe olumsuz etkiler azaltılabilir.

Çizelge 5. Mahallelerin alt zonlara bölümüne göre gerekli taksi sayıları

No	Alt zon	Tahmini zon nüfusu	Mevcut Taksi Sayısı	Gerekli taksi sayısı	Değişim (Adet)
1	Şeyhsinan 1	3.789	0	5	-5
2	Şeyhsinan 2	3.789	0	5	-5
4	Şeyhsinan 3	11.367	4	14	-10
5	Şeyhsinan 4	18.945	30	24	6
3	Hıdırağa	4.536	32	6	26
6	Cemaliye	5.999	71	8	63
7	Silahtarağa-Cemaliye	4.211	0	5	-5
8	Çobançeşme	8.673	0	10	-10
9	Çobançeşme-Reşadiye	19.070	6	24	-18
10	Kemalettin-Reşadiye-Muhittin-Kazımiye	22.193	54	28	26
11	Kemalettin-Nusratiye	13.927	0	17	-17
12	havuzlar	8.048	9	10	-1
13	Çobançeşme-Rumeli	8.290	0	11	-11
14	Muhittin	15.552	8	20	-12
15	Muhittin-Kazımiye-Nusratiye	18.605	0	24	-24
16	Muhittin 2	11.664	4	15	-11
17	Kazımiye-Muhittin	8.223	13	11	2
18	Alipaşa	2.913	4	4	0
19	Alipaşa-Kazımiye	8.107	24	12	12
20	Hürriyet-Esentepe	10.420	12	14	-2
21	Alipaşa-Zafer (Adliye)	5.695	27	7	20
22	Zafer-Kazımiye-Esentepe	9.247	9	12	-3
23	Esentepe - Hürriyet	8.684	0	11	-11
24	Zafer (Sanayi Sitesi-Hastane)	4.868	7	6	1
25	Esentepe-Zafer	7.994	0	11	-11
26	Havaalanı (yolcu/gün)	-	11	11	0
TOPLAM		245.093	325	325	-

Çalışma alanında toplam taksi sayısının nüfusa oranı yeterli görülse de zonlar arası dağılımın yeniden yapılması gerekmektedir. Çorlu'daki zon bazında mevcut taksi kapasitesi zonlar arasında dağıtılmıştır. Bu dağılıma göre Muhittin-Kazımiye-Nusratiye zonları 24 taksi vererek en yüksek azalmayı yaşarken, Cemaliye

mahallesi 63 taksi olarak en yüksek artışı yaşamıştır. En yüksek ve en küçük değerler -24 ve 63 arasında olsa da genelde değişimler zon bazında -20 ve +20 aralığında gerçekleşmiştir. Dağılım oranları incelendiği zaman Alipaşa Mahallesi haricinde her zonun taksi sayısının değiştiği görülmektedir.

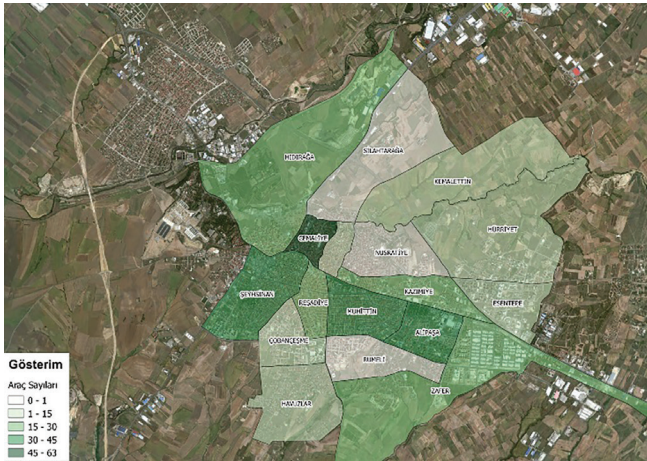
SONUÇ

Çorlu'da toplu taşıma kullanımının eksiklikleri, havaalanı ve kent merkezi arasındaki erişim sıkıntıları, taksi durakların belli bir bölgede toplanması, bu durakların ilçe geneline yayılmaması ve ilçe nüfusunun etkin şekilde taksilerden faydalanamaması nedeni ile bu çalışma yapılmıştır (Çorlu Belediyesi, 2017). Çalışma, taksi erişilebilirliğini kentin her kesimine yaymak, mevcut taksi duraklarının kullanımını daha verimli hale getirmek, kentlilerin taksilere erişimini arttırmak amacı ile yapılmıştır.

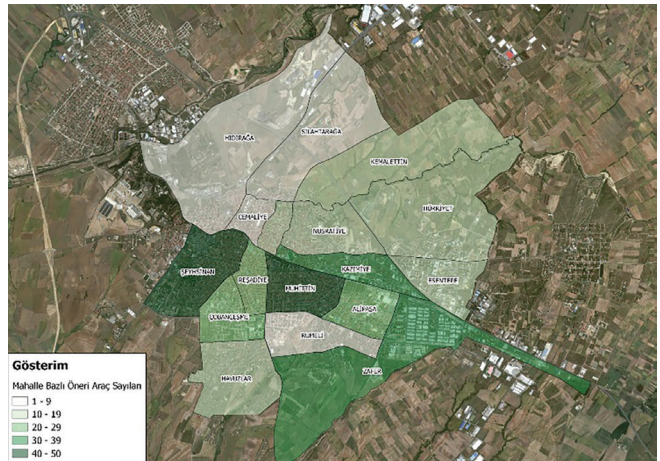
Bu çalışmada, Çorlu şehir merkezinde bulunan taksi durakları ve ticari taksi araçlarının nüfus dağılımına göre erişilebilirlik analizleri yapılmıştır. Çorlu genelinde 41 durak ve 325 adet ticari taksi bulunmaktadır. Genel olarak taksi durakları şehir merkezi, alışveriş merkezleri ve kamu kurumlarının çevrelerinde yoğunlaşmaktadır.

Çorlu yaklaşık olarak 899 km² alana sahip olup şehir merkezindeki mahallelerin toplam yüz ölçümü ise 640 km²'dir.

Mevcut taksi durakları 150 km² alanda hizmet vermektedir. Mahalle bazlı öneri alt zonlar ile birlikte taksi duraklarının hizmet alanı 235 km²'ye çıkmaktadır. Mevcut durumda çalışma alanının %23'üne hizmet sağlanırken, öneri alt zonlar için durak noktaları tanımlandığında hizmet alanı %37 olmaktadır. Nüfus bakımından incelendiğinde Çorlu'nun 2017 nüfusu (TÜİK, 2017) verilerine göre 273.362 kişidir. Şehir merkezinde bulunan mahallelerinin toplam nüfusu ise 247.970 kişidir. Alt zonlar ve zonlarda önerilen araç kapasite artırımları ve taksi durağı önerileri ile birlikte 500 metrelik yürüme mesafesi sınırında olup herhangi bir taksi durağına erişim olan yerler çalışma alanı kapsamında %99 oranına ulaşmış olacaktır (Şekil 9).



Şekil 9. Mahallelere göre mevcut durum ve öneri durum için araç sayıları



Taksi duraklarının kente dağıtımında nüfus ve nüfus yoğunluğunun etkisi dışında gelir durumu, araç sahipliği, bölgede yaşayan halkın sosyal ve kültürel özellikleri, mekânsal yapı, kentteki çekim merkezlerinin konumu ve ulaşım alışkanlıkları gibi pek çok etken vardır. Bu etkilerin taksi duraklarının dağıtımında değerlendirilerek bütün unsurları içine alan bir dağıtım modelinin oluşturulması isabet oranını arttıracaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Prof.Dr.Soner Haldenbilen ve Prof. Dr.Halim CEYLAN'ın değerli katkıları ile hazırlanmış olup "Çorlu Belediyesi Mevcut Taksi Duraklarının Analizleri ve Öneri Taksi Durakları" çalışması kapsamında yapılan çalışmaların bir bölümünden yararlanılarak oluşturulmuştur.

KAYNAKLAR

- Aybar, E.Ö., Kırcova, İ., 2017. B2B Pazarda Marka Sadakati: Ticari Taksilerde Bir Uygulama. *Journal of the Faculty of Economics and Administrative Sciences* 6 (4): 38–46.
- Canbazoğlu, E., Ercan, U. ve İpekçi Çetin E., 2018. Ticari Taksi Araç Yenilemelerinde AHS Ve MOORA Yöntemlerine Dayalı Karar Destek Mobil Uygulaması. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, Sayfalar 117 – 134.
- Cankaya, Ö., Mahmutoğlu, V. ve Güney, H.S., 2004. Türkiye’de Radyonun Değişen Kültürel İşlevi İstanbul’daki Taksi Şoförleri Üzerine Bir Araştırma. *Galatasaray University Journal of Communication* 1: (1).
- Ceylan H, Haldenbilen S, Ceylan H, Gülhan G, 2015. Tekirdağ Büyükşehir Belediyesi (İl Genel) Toplu Taşıma Sistemi Rehabilitasyonu Ortak Hizmet Projesi 1. Ara Rapor Mevcut Bilgilerin Toplanması ve Değerlendirilmesi Raporu, pp. 23, Tekirdağ-Türkiye.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2018. 1/25.000 Ölçekli Tekirdağ İli Çevre Düzeni Planı Değişikliği, Plan Açıklama Raporu. Sayfa 6.
- Çınar N.Ç., 2008. Ankara’daki Taksi İşletmeciliğinin İncelenmesi Ve Coğrafi Bilgi Sistemleri Destekli Optimizasyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Çorlu Belediyesi, 2017. Çorlu Belediyesi Mevcut Taksi Duraklarının Analizleri Ve Öneri Taksi Durakları Raporu.
- Dursun, S. Aytaç, S., ve Akıncı, F., 2011. İşe Bağlı Şiddet Ve Stres: Taksi Sürücülerine Yönelik Bir Uygulama. *Sosyal Siyaset Konferansları Dergisi* 0 (61):1-20.
- Hamed, M.M. ve Olaywah, H.H., 2000. Travel-related decisions by bus, servis taxi, and private car commuters in the city of Amman, Jordan. *Cities*, Volume 17, Issue 1, February 2000, Pages 63-71.
- İstanbul Taksi Esnafı Odası, 2016. Türkiye’de Ticari Taksi Sayısı, <http://www.borsagundem.com/haber/ticari-taksiler-degersizlesiyor/1008788> (Erişim Tarihi: 20.03.2018).
- Jia, Y., 2008. Improvement Program of Urban Taxi Stops Based on Simulated Annealing Algorithm in the Context of China. Published in: 2008 Second International Conference on Genetic and Evolutionary Computing. Print ISBN: 978-0-7695-3334-6.
- Jian-cheng, W, Ya-qiao, Z. Xiao-juan, Z., Jian, R., 2009. Floating Car Data Based Taxi Operation Characteristics Analysis in Beijing. 2009 WRI World Congress on Computer Science and Information Engineering, Print ISBN: 978-0-7695-3507-4, INSPEC Accession Number: 10794020.
- Martinez, L.M., Correia, G.H.A. ve Viegas, J.M., 2014. An agent-based simulation model to assess the impacts of introducing a shared-taxi system: an application to Lisbon (Portugal). *Journal of Advanced Transportation*. J. Adv. Transp.2015;49:475–495.
- Moreira-Matias, L., Gama, J., Ferreira, M., Mendes-Moreira, J., ve Damas, L., 2013. Predicting Taxi–Passenger Demand Using Streaming Data. Published in: *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems* (14 (3):. Sept. 2013).
- Murray, A. T., Davis, R., Stimson, R., & Ferreira, L. (1998). Public transport access. *Transportation Research Part D*, 3, 319–328.
- Rençber, B.A., 2012. Karar Vermede Oyun Teorisi Tekniği ve Bir Uygulama, Uşak Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, Cilt 2012, Sayı 11.
- Salanova, J.M., Estrada, M., Aifadopoulou, G. ve Mitsakis, E., 2011. A review of the modeling of taxi services. *Procedia Social and Behavioral Sciences* 20: 150–161.
- Sarı S, 2010. Turizm Kentinde Toplu Taşıma Hizmeti, <http://www.gokyuzuhaberci.com/yazar-suat-sari/266-turizm-kentinde-taksi-tasima-hizmeti/> (Erişim Tarihi: 16.04.2018).
- Shaaban, K. ve Kim, Inhi, 2016. Assessment of the taxi service in Doha. *Transportation Research Part A: Policy and Practice*. 88: 223-235.
- Silva, A.P. ve Mateus, G.R., 2003. Location-Based Taxi Service in Wireless Communication Environment. *Proceeding ANSS ‘03 Proceedings of the 36th annual symposium on Simulation*, Page 47.
- Tekirdağ Ticaret Odası, 2018. Tekirdağ Konumu. http://www.tekirdagtso.org.tr/Sayfalar/Tekirdag_Konumu.
- TÜİK 2017. Trafikte Kayıtlı Araç Sayısı, <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=27640> (Erişim Tarihi: 12.03.2018).
- Trakya Turizm Ana Planı TR 21, 2013-2023 2017. Trakya Kalkınma Ajansı. http://www.trakya2023.com/uploads/docs/rapor/Trakya_Turizm_Master_Plan%C4%B1.pdf
- Yang, C. ve Gonzales, J., 2014. Modeling Taxi Trip Demand by Time of Day in New York City. *Transportation Research Record*, Vol 2429, Issue 1, pp. 110 – 120.
- Yavuz, M.S., Aşirdizer, M., Cantürk, N., Şenel Eraslan, B. ve Karadeniz, Z. 2010. Robbery-Related Homicides of Taxi Drivers in Three Big Cities of Turkey Between 1996 and 2006. *Balkan Medical Journal* Cilt 2010, Sayı 2, Oca 2010, Sayfalar 59 – 64.
- Yetim, S., 2015. Uber, Hukuki Sorunlar ve Çözüm Önerileri. *Uyuşmazlık Mahkemesi Dergisi* 0 (6): 621–666.
- Zhengchuan, X., Yufei, Y., Huiliang, J. Ve Hong, L., 2005. Investigating the Value of Location Information in Taxi Dispatching Services: A case study of DaZhong Taxi. *PACIS 2005 Proceedings*. 111.<http://aisel.aisnet.org/pacis2005/111>.

Farklı Metal (Bakır, Çinko, Kurşun, Kalsiyum ve Mangan) Oksitlerin Sıcak Baca Gazı Kükürt Tutma Aktiviteleri

Arzu KANCA¹

ÖZET: Bu çalışma, düşük sıcaklıklarda kükürt tutma aktivitesi bilinen beş metal oksitin (CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO) yüksek sıcaklıkta gösterecekleri kükürt giderme performanslarını test etmeyi amaçlamaktadır. Özellikle yüksek kükürt içeren linyitlerin enerji üretimi amacıyla kullanıldığı ülkemizde yüksek kükürt içeriğinin neden olduğu çevresel sorunlar linyit kullanımı için önemli bir sınırlayıcı engeldir. Bu engeli aşmak için önerilen çözümler ise genellikle açığa çıkan sıcak baca gazlarının soğutulması sonrasında kükürtün metal oksit temelli bir adsorbent yardımıyla tutulmasına dayanmaktadır. Yanma prosesine alternatif olan ve temiz kömür teknolojisi olarak bilinen gazlaştırma prosesleri ise sentez gazı (CO ve H₂) üzerinden petrol üretimine imkan vermektedir. Kömürün gazlaştırılmasıyla enerji üreten sistemlerde sıcak baca gazlarının soğutulmasının neden olduğu enerji kayıplarını önlemek için, kükürtü sıcak baca gazlarından uzaklaştırmak gerekir. Bu sebeple kükürtün giderimi için kullanılan metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta gösterdikleri kükürt giderim aktiviteleri hem çevresel bir sorunu gidermek hem de enerji verimini artırmak adına son derece önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Desülfürizasyon, metal oksit, sıcak baca gazı.

Sulfur Hold up Activity of Different Metal (Copper, Zinc, Lead, Calcium, and Manganese) Oxides in Hot Flue Gas

ABSTRACT: This study aims to determine the hot gas desulfurization performance of five different metal oxides (CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO) whose sulfur hold up activity at low temperature are known. High sulfur lignites are used as energy resources in Turkey and lignite utilization is limited due to the environmental problems caused by the high sulfur content. In order to overcome this problem, metal oxide based materials are used as sulfur adsorbents after hot gas is cooled. Addition to combustion, gasification which is the well-known clean coal process allows the synthetic petroleum by the production of synthesis gas (CO and H₂). However, fuel production from syngas is an endothermic process and cooling results in the energy lost. Therefore, hot gas desulfurization process gains importance both to increase the energy efficiency and to solve the sulfur dependent environmental challenge.

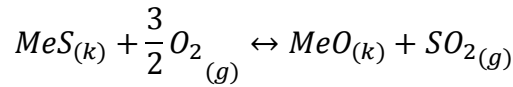
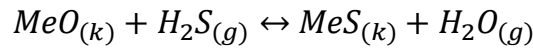
Keywords: Desulfurization, hot flue gas, metal oxide.

¹ Arzu KANCA (0000-0001-9110-2691), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Erzurum, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Arzu KANCA, akanca@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Kükürt oranı yüksek kömürlerin gazlaştırılması esnasında açığa çıkan hidrojen sülfürlü (H_2S) gazların neden olduğu hava kirliliğine ve ileriye yönelik beraberlerinde getirecekleri diğer çevresel problemleri önlemek amacıyla uygulanan kömürün proses edilirken desülfürizasyonu en temelde kömürün enerji kaynağı olarak sahip olduğu özellikleri koruyarak içerdiği kükürten kurtulmayı mümkün kılmaktadır. Metal oksitlerin kükürt tutma kabiliyetleri onların desülfürizasyon alanında pek çok çalışmada kullanılmalarına neden olmuştur. Meng ve arkadaşları desülfürizasyon sürecini in-situ (proses sırasında) ve

downstream (proses sonrasında) olmak üzere ikiye ayırmıştır. Çalışmada; proses sırasında desülfürizasyon işlemi için kalsiyum (Ca) temelli bileşikler kullanılırken proses sonrası desülfürizasyon için değişik metal oksitler, destekli metal oksitler ve karışık metal oksitler kullanılmıştır. Literatüre göre, kükürt giderme işlemleri için kullanılan metal oksitlerin sahip olmaları gereken özellikler şöyledir: yüksek kükürt tutma kabiliyeti, hızlı reaksiyon kinetiği, kolay geri kazanılabilirlik ve ısı ve mekanik dayanım (Bakker et al., 2003; Meng et al., 2010). H_2S 'in kükürt içeren baca gazı olarak oluştuğu bir sistemde metal oksitlerin indirgenme (sülfüstasyon) ve yükseltgenme (rejenerasyon) reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Kalsiyum Oksit (CaO): Ca'un adsorbent olarak kullanıldığı denemelerde deney sonuçları Ca'un iyi bir desülfürizasyon kabiliyetine sahip olduğunu fakat tekrar kullanılabilirliğinin oldukça düşük olduğunu göstermektedir. CaS oluşumu sırasında kararlı bir yan ürün olan $CaSO_4$ 'ün oluşumu ve yüzeyde birikmesi desülfürizasyon prosesinin ilerlemesini engellemektedir (Adanez et al., 1999; Meng et al., 2010). Ca temelli kömür mineralleri olan kaolinit ve dolomit kömürün gazlaştırma sıcaklık aralığında (925-1040°C) etkin desülfürizasyon aktivitesi göstermektedirler. Yapılan kinetik çalışmalar dolomitin iki kat daha etkin adsorbent olduğunu ortaya koymaktadır (Abbasian et al., 1990). Bu mineraller kömür inorganikleri oldukları için desülfürizasyon işlemi in-situ desülfürizasyon olarak tanımlanmaktadır (Abbasian et al., 1990; Meng et al., 2009; Meng et al., 2010). Ca temelli malzemelerin kullanımındaki en büyük dezavantaj ise yeniden kullanılabilimleri için yüksek sıcaklık (1100°C) gereksinimidir (Meng et al., 2009).

Bakır Oksit (CuO): CuO için %95 desülfürizasyon kapasitesi 900°C sıcaklıkta kaydedilmiştir (Westmoreland et al., 1977). 600-900°C, yeniden CuO oluşumu için gerekli sıcaklık aralığı olarak belirlenmiş, 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Cu_2O 'e dönüşüm

gözlemlenmiştir. Ancak geri kazanım esnasındaki topaklanmalar, kristal boyutundaki büyüme ve CuO yerine metalik Cu formuna dönüşüm bakırın kükürt tutucu olarak kullanımını zorlaştırmaktadır (Meng et al., 2009; Meng et al., 2010).

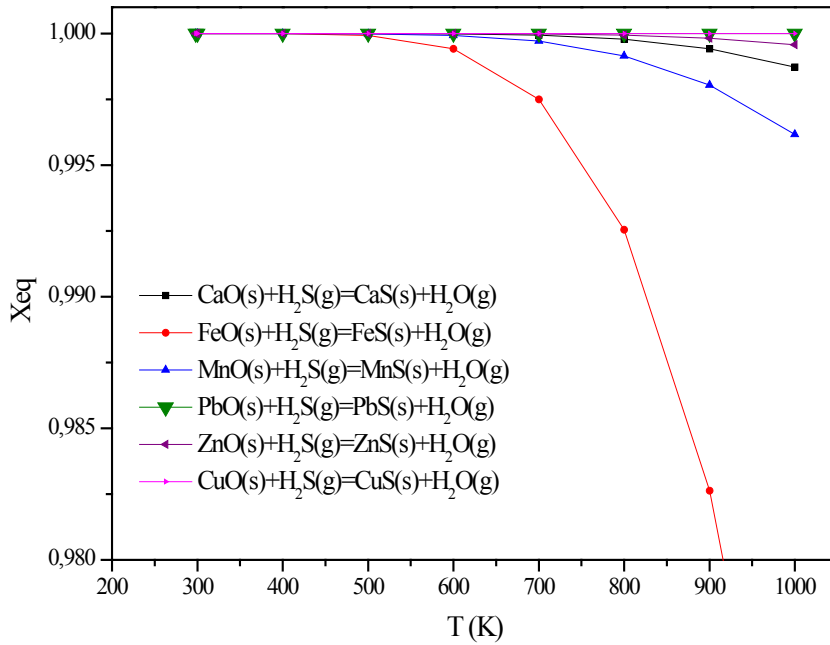
Mangan Oksit (MnO): Mangan oksitin H_2S tutma kapasitesi ZnO ve CaO'den daha fazladır. Geniş bir sıcaklık aralığında (400-1000°C) sülfür tutma yeteneği gösterebilir (Slimane and Abbasian, 2001; Bakker et al., 2003; Meng et al., 2009; Meng et al., 2010). MnO, özellikle biokütle gazlaştırması ve tarım buhar dönüşümü reaksiyon şartlarında iyi bir desülfürizasyon aktivitesi gösterir.

Çinko Oksit (ZnO): Çinko oksit, yüksek H_2S tutma kabiliyetine sahiptir. Kükürt seviyesini 5000 ppmv'den 10 ppmv'e düşürebilir (Meng et al., 2009). ZnO'nun kükürt giderici olarak kullanımındaki engel ise elementel çinkonun oluşması, çinkonun düşük sıcaklıkta buharlaşması ve bu sebeple desülfürizasyon için maksimum sıcaklığın 600°C ile sınırlanması olarak ifade edilmiştir (Westmoreland and Harrison, 1976; Westmoreland et al., 1977; Atimtay et al., 1993; Garcia et al., 1997; Ko et al., 2005; Ko et al., 2007; Meng et al., 2009; Meng et al., 2010).

Demir Oksit (FeO): Demir oksitlerin kullanımına yönelik çalışmalar ise demirin kükürt tutma kabiliyetinin ancak düşük sıcaklıklarda mümkün olabileceğini göstermektedir (Westmoreland and Harrison, 1976; Meng et al., 2010). Bu durum demir oksitin kullanıldığı sülfür giderimi proseslerinde sıcaklığın maksimum 600°C’de sınırlandırılmasına neden olmaktadır.

Ayrıca 550°C’den yüksek sıcaklıklarda demir karpitin oluşması porlarda karbon birikmesine neden olacağından desülfürizasyon kabiliyetinde hızlı bir düşüş olacaktır (Gupta et al., 1992). Bu metal için rejenerasyon oldukça kolay olup (Atimtay et al., 1993), FeSO₄ oluşumu bu metal oksit için de bir problem oluşturmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; yukarıda özetlenen literatür ışığında kükürt tutma aktivitesi bilinen beş metal oksitin (CuO, ZnO, MnO, CaO ve FeO) ve daha önce kullanılmamış olan PbO’in sıcak baca gazı kükürt tutma becerilerinin hem termodinamik hem de deneysel olarak gösterimidir. Deneysel kısma geçmeden önce kullanılması planlanan altı metal oksit için termodinamik hesaplamalar yapılmış ve bu metal oksitlerin 1000 K’e kadar denge dönüş değerleri sıcaklığa karşı grafik edilmiştir. Şekil 1’den de görüleceği gibi metal oksitler içerisinde termodinamik olarak denge dönüşümü en yüksek olan metal oksitler CuO ve PbO’dür. ZnO, CaO, MnO ve FeO’in denge dönüşüm değerleri ise CuO ve PbO’i izlemektedir.



Şekil 1. Metal (Ca, Fe, Mn, Pb, Zn ve Cu) oksitlerin yüksek sıcaklık denge dönüşüm değerleri

Şekil 1’e bakıldığında en düşük denge dönüşüm değerine sahip olan FeO’in deneysel kısımda denenmesine gerek duyulmamıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışma sıcaklık aralığı 20–800°C olan ev yapımı borsal bir fırında gerçekleştirilmiştir.

Gaz akış sisteminin en önemli parçası olan ALICAT Scientific markalı iki adet kütle akış kontrol

cihazı, kükürt içeren gazların akış kontrolü için kalibre edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda baca gazından kükürt giderimi deneyleri, 0.64 cm çapında ve 60 cm uzunluğunda olan quartz malzemeden yapılan cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir.

Agilent 6890 model gaz kromatografi cihazı sürekli akış gaz sistemleri için valf sistemleri kullanılarak analize hazır hale getirilmiştir. Bahsi geçen gaz kromatografi cihazında, özellikle kükürt içeren gazların tanımlanması için dizayn edilen Flame Photometric Dedector (FPD) kullanılmıştır. Cihazın kükürt içeren

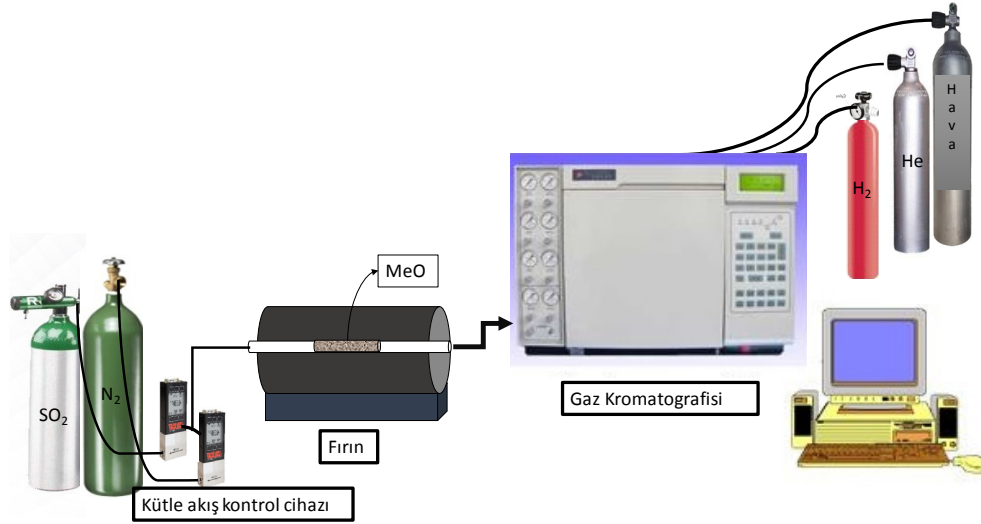
gazları analizi için gerekli kolon ise Agilent 125-10B5 tipi kolondur.

Sistemi oluşturan gazlar gaz kromatografi cihazı çalışması esnasında kullanılan He, H₂ ve kuru hava olup bu gazlar hem dedektörlerin çalışması için gerekli alevi oluşturan hem de gazları sisteme taşımak için kullanılan taşıyıcı gazlardır. Ayrıca kalibrasyonu gerçekleştirmek amacıyla %0.5 SO₂, %13 CO₂, %6.8 O₂ ve %79.7 N₂ içeren gaz karışımı ile desülfürizasyon gazlarını sisteme taşınması için nitrojen (N₂) gazı kullanılmıştır.

Bu çalışmada beş farklı ticari metal oksit; (bakır oksit (CuO), çinko oksit (ZnO), kurşun oksit (PbO),

kalsiyum oksit (CaO) ve mangan oksit (MnO₂)) yüksek sıcaklıkta yanma ürünü olan SO₂ ile piroliz ve gazlaştırma ürünü olan H₂S giderimi için kullanılmıştır. Sıcak baca gazı kükürt gideriminde bu metal oksitlerin kullanımının termodinamik açıdan uygun olduğu denge derişimine karşı sıcaklık grafiği çizilerek gösterilmiştir. Bu metal oksitler arasında ticari olarak MnO yerine MnO₂ kullanılmıştır.

Temsili kömür numunesi olarak %2.46 oranında kükürt içeren standart kömür numunesi kullanılmış ve bu numune Kimya Mühendisliği bölümü döner sermaye laboratuvarından temin edilmiştir. Deney sistemi ve kullanılan ekipmanlar Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Sistem ekipmanları

METOT

Kalibrasyon deneyleri

Deneyler için %0.5 oranında SO₂ içeren karışım gazı 5 farklı konsantrasyonda boş reaktörden geçirilmiştir. Konsantrasyon değerleri karışım gazının inert N₂ gazıyla karıştırılmasıyla belirlenmiştir. Kütle akış kontrol cihazları yardımıyla farklı akış hızları kullanılarak beş farklı SO₂ konsantrasyonu için gaz kromatografi cihazından veri alınmıştır. Deneyler tekrarlanabilirlik için üç kez tekrarlanmış ve ortalama pik alanı değerleri alınmıştır.

Alanlara karşılık SO₂ konsantrasyonları grafik edilerek SO₂ kalibrasyonu tamamlanmış ve pik alanı ile konsantrasyon arasında kalibrasyon eşitliği elde edilmiştir.

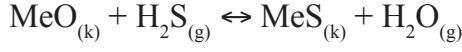
SO₂ uzaklaştırma deneyleri

SO₂ gazı, kükürt içeren katı ve sıvı yakıtların yanma ürünüdür. Bu gazın oluşumu, sebep olduğu hava kirliliğinden dolayı istenmemekte ve bu gazların atmosfere emisyonu için kanuni düzenlemelere gidilmektedir. Yanma prosesi sonucu oluşan SO₂ gazını temsilen %0.5 oranında SO₂ gazı içeren karışım gazı kullanılmıştır. Yanma sırasında oluşan baca gazlarının sıcaklığı 800°C olup sıcak SO₂ gazı kükürt giderimini temsilen metal oksit yüklü quartz reaktör silindirik fırında 800°C'ye ısıtılmıştır. Gaz kromatografi cihazı kullanılarak metal oksit varlığında ve metal oksit yokluğunda elde edilen pik alanları mukayese edilmiştir.

H₂S uzaklaştırma deneyleri

Bu çalışmanın en temel amacı kükürt içeren katı yakıtların (kömür ve biomass) gazlaştırılması

ve pirolizi esnasında açığa çıkan H_2S gazının uzaklaştırılması olup sıcak baca gazı kükürt gideriminde beş farklı metal oksitin gösterdiği kükürt giderme performansı izlenmiştir. Meydana gelecek reaksiyon aşağıdaki gibidir.



BULGULAR VE TARTIŞMA

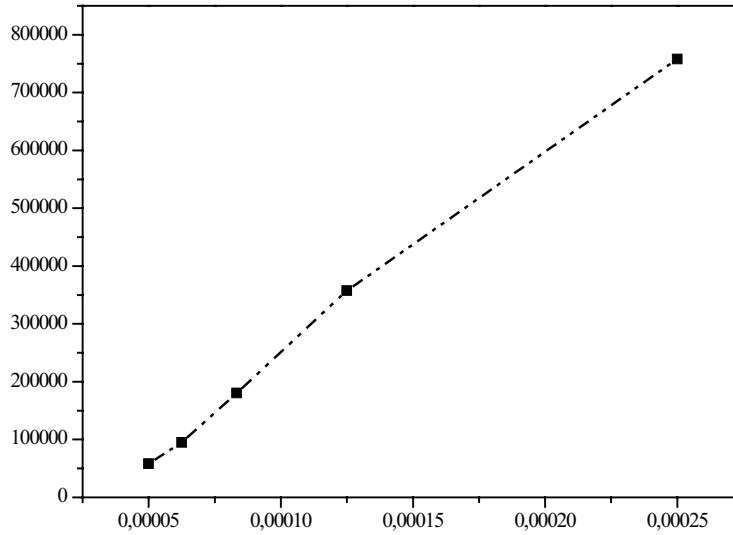
Kalibrasyon Denei Sonuçları

Kalibrasyon için %0.5 SO_2 içeren gaz karışımının konsantrasyonu azot gazıyla ayarlanmıştır. SO_2 gazı akış hızı toplam (SO_2+N_2) gaz akış hızına bölünmüştür. Farklı SO_2 konsantrasyonları için elde edilen ortalama pik alanları grafik edilmiştir. Çizelge 1’de konsantrasyon ve ortalama pik alanı değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 1. Konsantrasyon ve pik alanı değerleri

Konsantrasyon (sccm SO_2 /sccm toplam)	Pik alanı
0.0143	380 671.2
0.0167	497 463.7
0.02	629 640.7
0.025	753 770.5
0.033	896 213.0

Elde edilen datalar Şekil 3’te grafik edilmiştir.



Şekil 3. Kalibrasyon eğrisi

$y = 4 \times 10^9 x + 111\,926$ denklemi kalibrasyon denklemi olup takip eden deneylerde kükürt konsantrasyonu bu denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

SO_2 uzaklaştırma denei sonuçları

SO_2 uzaklaştırma deneyleri %0.5 oranında SO_2 içeren gaz karışımının azot gazıyla seyretilerek 1×10^{-4} (v/v) konsantrasyona ayarlanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Bunun için; CuO , ZnO , PbO , CaO ve MnO_2 yaklaşık 0.2 gram olarak quartz cam reaktöre yerleştirilmiştir. $800^\circ C$ ’ye ısıtılan fırına yerleştirilen metal oksitler üzerinden $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{dk}^{-1}$ karışım gazı ve $245 \text{ cm}^3 \cdot \text{dk}^{-1}$ azot olmak üzere dakikada 250 cm^3 gaz geçişi sağlanmıştır. Gaz konsantrasyonu aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$SO_2 \text{ konsantrasyonu } \left(\frac{v}{v}\right) = \frac{5 \text{ sccm karışım gazı akış hızı}}{250 \text{ sccm toplam gaz akış hızı}} \times \frac{0.5 \text{ sccm } SO_2 \text{ akış hızı}}{100 \text{ sccm karışım gazı akış hızı}} = 1 \times 10^{-4}$$

Metal oksitlerin SO_2 giderimi için göstermiş oldukları performansları kıyaslamak amacıyla boş reaktör deneyi ve metal oksit varlığında gerçekleştirilen deney dataları bir grafikte toplanmış ve elde edilen kromatogram Şekil 4'te gösterilmiştir. Kalma süresine karşın çizilen pik yoğunluğu grafiğinden de anlaşılacağı üzere SO_2 gazı için kolonda kalma süresi yaklaşık 15.5 saniyedir.

İlk deneyde boş reaktör içerisine 1×10^{-4} (v/v) konsantrasyonunda SO_2 içeren gaz karışımı gönderilmiş ve elde edilen kromatogram Şekil 4 (a)'da gösterilmiştir. Beş ölçümün ortalaması alınarak bulunan yaklaşık SO_2 pik alanı 645 498.9 olup, bu değer için hesaplanan konsantrasyon değeri 0.00011 (v/v)'dir.

Metal oksit varlığında SO_2 giderimi için yapılan deneylerin ilki ticari CuO kullanılarak gerçekleştirilmiş ve cam reaktöre 0.2 gram CuO yerleştirilmiştir. Şekil 4 (b)'de CuO varlığında elde edilen GC kromatogramı gösterilmektedir. Kromatograma göre elde edilen en düşük pik alanı 115 560.5 olup SO_2 konsantrasyonu 0.00000009 (v/v) (yaklaşık sıfır) olarak hesaplanmıştır. Yani SO_2 %100 uzaklaştırılmıştır.

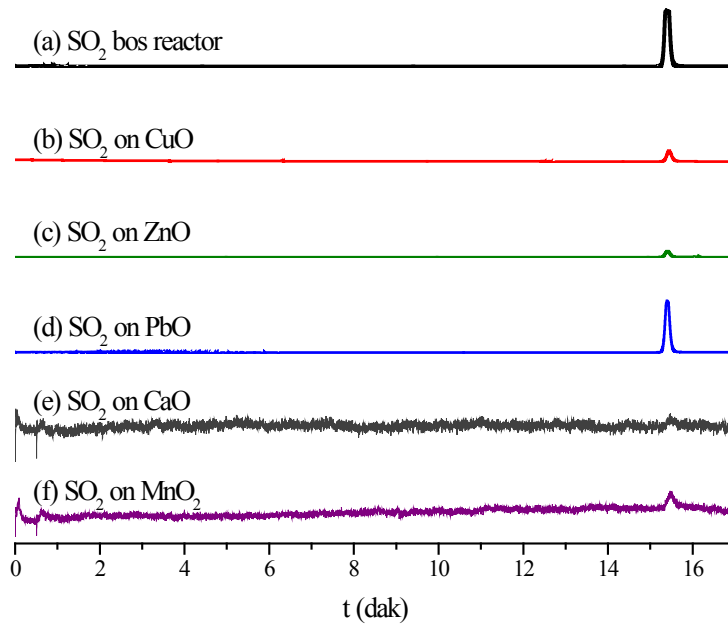
İkinci deney ZnO varlığında yapılmış ve quartz reaktöre bu kez 0.2 g ZnO yüklenmiştir. SO_2 gazı için

kromatogram Şekil 4 (c)'de gösterilmektedir. ZnO varlığında elde edilen SO_2 pikinin altında kalan alan 62 235.0'a düşmüş ve bu düşük değer için bir alan hesabı yapılamamıştır. Bu durum, ZnO varlığında da %100 SO_2 giderimini göstermektedir.

Üçüncü denemede ise PbO üzerinden geçirilen SO_2 gazı için elde edilen pik yoğunluğu boş reaktörden geçirilen SO_2 yoğunluğuna neredeyse eşit olarak kaydedilmiştir. Şekil 4 (d), PbO varlığında elde edilen GC kromatogramıdır. Kromatograma göre PbO varlığında elde edilen en düşük pik alanı 518 931.6 olup bu alana karşılık gelen konsantrasyon değeri 0.0001 (v/v) civarındadır. Bu durum ise PbO varlığında SO_2 gideriminin gerçekleşmemesi olarak yorumlanmıştır.

CaO varlığında yapılan deney sonuçları Şekil 4 (e)'de verilmiştir. Şekil 4 (e) CaO'in SO_2 gideriminde etken olduğunu göstermektedir. Elde edilen kromatograma göre kükürt içeren gaz ürüne ait bir pik oluşumu söz konusu değildir.

MnO_2 varlığında, SO_2 giderimini gösteren GC kromatogramı Şekil 4 (f)'de verilmiştir. Şekle göre MnO_2 'de etkili bir SO_2 tutma becerisi göstermiş ve bu metal oksit varlığında SO_2 piki için alan hesaplanamamıştır.



Şekil 4. (a) Boş reaktörde, (b) CuO, (c) ZnO, (d) PbO, (e) CaO ve (f) MnO_2 varlığında SO_2 için elde edilen GC kromatogramları

PbO varlığında gerçekleştirilen deney sonunda reaktörde meydana gelen değişiklik Şekil 5’de gösterilmiştir. PbO’nun metalik Pb’ye dönüşerek eriyik oluşturması kükürtün metal tarafından tutulmasını

engellemektedir. PbO’nun oksijenini kolaylıkla vermesi metalik Pb’ye dönüşümü sağlamakta ve düşük erime noktası ($\sim 325^\circ\text{C}$) kurşunun erimesine sebep olmaktadır.



Şekil 5. Deney sonrası oluşan Pb eriyiği

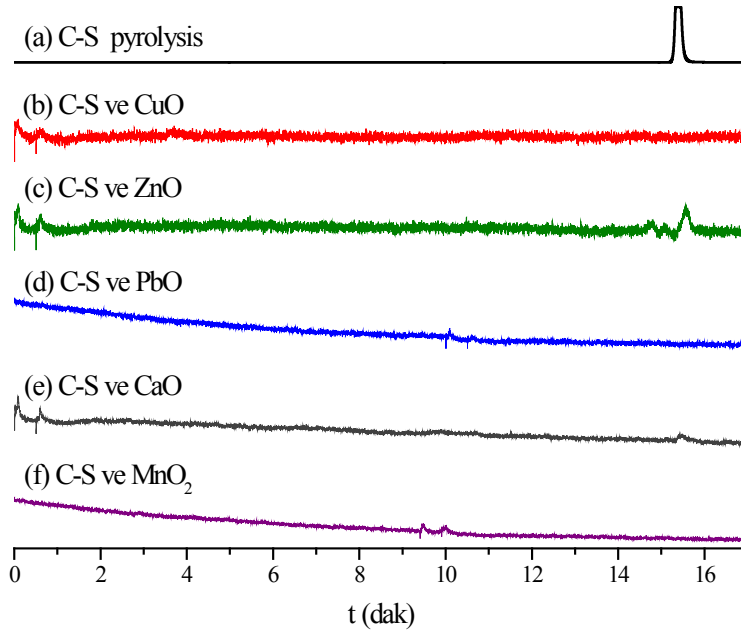
Bir yanma ürünü olan SO_2 ’nin metal oksitler varlığında giderimi deney datalarından elde edilen sonuçlar beş metal oksit içerisinde CaO, MnO_2 , ZnO ve CuO’ün etkin metal oksitler olduğu buna karşın PbO’ün ise SO_2 ’nin giderimi için uygun bir metal oksit olmadığı şeklinde özetlenebilir.

Bir sonraki aşama bir karbon kaynağı içerisinde bulunan kükürtün giderimini amaçlamaktadır. Bunun için %2.46 oranında “S” içerdiği bilinen bir kömür standart katısı kullanılmıştır. Deneyler kontrollü ısıtma ortamında sabit ısıtma hızında ve $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$ inert N_2 akış hızında gerçekleştirilmiştir. Kömür ve metal oksit

karışım oranı her bir metal oksit için sabit olup, bu oran kütleye 1/1.5 (g kömür/g metal oksit) olacak şekilde ayarlanmıştır.

H₂S uzaklaştırma deney sonuçları

Yüksek kükürt içeren kömürlerin yanma dışında piroliz edilmeleri ya da gazlaştırılmaları esnasında oluşması en muhtemel olan H_2S gazının proses sırasında yani yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılmasını amaçlayan bu çalışmada metal oksit varlığında ve metal oksit yokluğunda elde edilen tüm kromatogramlar Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. Standart kömür numunesi (a), Kömür-CuO (b), Kömür-ZnO (c), Kömür-PbO (d), Kömür-CaO (e) ve Kömür-MnO₂ (f) için elde edilen GC kromatogramları

Elde edilen ilk sonuç, metal oksit olmadan sadece temsili kömür numunesinin pirolizi sırasında GC'den elde edilen kromatogramdır. Şekil 6 (a)'da sunulan bu kromatograma göre oksijensiz ortamda oluşan kükürtlü bileşen H₂S olup bu bileşen için gaz kromatografisinde SO₂'de olduğu gibi yaklaşık 15.5 dakikada pik elde edilmiştir. Bu numune için elde edilen ortalama pik alanı cihaz tarafından 835 845.4 ve bu değere karşılık gelen konsantrasyon değeri ise kalibrasyon denkleminde 0.00018 (v/v) olarak hesaplanmıştır. Metal oksitler varlığında ve N₂ akışında 15.5 dakikada elde edilen pik yoğunluğundaki değişim, metal oksitlerin kükürt giderme kabiliyetlerini göstermektedir. Kömür/ metal oksit karışma oranı 1 g kömür/1.5 g metal oksit olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çalışmada denenen ilk metal oksit CuO olup, CuO varlığında elde edilen gaz kromatogramı Şekil 6 (b)'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 15.5 dakika'da bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Bu durum, karbon gibi bir indirgeyicinin bulunduğu ortamda CuO'nun oksijenini kaybederek CuS'a dönüştüğünün ve gaz fazında kükürt içeren bir bileşen oluşmadığının bir göstergesi olmaktadır.

ZnO varlığında elde edilen GC kromatogramı Şekil 6 (c)'de verilmiştir. Deneyde kömür/ZnO oranı 1/1.5 (g/g) olacak şekilde ayarlanmış ve yaklaşık olarak 0.25 gram toplam ağırlığında numune kullanılmıştır. Şekilden de anlaşılacağı üzere pik yoğunluğu çok küçük bir aralıkta değişmekte ve cihaz bu dar aralık için bir alan hesabı yapmamaktadır. Bu durum ZnO varlığında gaz faz kükürt oluşumunun olası olmadığını ve kömür içerisinde var olan C-S bileşeninin MeS'e dönüşümünün bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.

SONUÇ

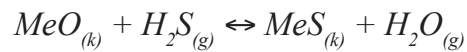
Bu çalışma, sıcak baca gazı kükürt giderimi prosesinde kullanılan beş metal oksit (CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO₂) içerisinde sadece PbO'nun SO₂ giderimi için kullanılmayacağını göstermektedir. PbO'nun indirgenmesi ve oluşan metalik Pb'nin düşük erime noktasından dolayı eriyik oluşturması PbO'nun SO₂ gideriminde kükürt tutucu özelliğini ortadan kaldırmaktadır. Öte yandan, reaksiyon ortamında karbon gibi indirgeyici bir kimyasalın bulunması (kömür gibi) durumunda ise PbO, kükürt tutucu olarak kullanılabilmekte ve oluşan gaz ürünler içerisinde H₂S'e rastlanmamaktadır.

Üçüncü sırada test edilen metal oksit PbO olup, bu metal oksit varlığının C ve S içeren kömür numunesinin pirolizi sırasında göstereceği kükürt tutma yeteneği incelenmiştir. PbO kömür proseslerinde daha önce kükürt tutucu olarak kullanılmamış ve buna ilaveten, bu çalışmada da SO₂'nin uzaklaştırılması sırasında SO₂ tutma becerisi göstermeyerek quartz reaktör içerisinde eriyik kurşun metaline dönüşmüştür (Şekil 5). SO₂'den farklı olarak bu kez oluşması beklenen gaz H₂S olup ortamda karbon ve hidrojenin de olması PbO'nun kükürt tutma becerisini etkileyecektir. Şekil 6 (d)'de PbO varlığında gerçekleştirilen piroliz deneyi esnasında elde edilen GC kromatografisi gösterilmiştir. Bu kromatograma göre, gaz fazda kükürt içeren gaza rastlanmamaktadır. Termodinamik hesaplamalarla da desteklendiği gibi PbO yapısında bulunan oksijeni ortama vermiş ve kendisi PbS'e dönüşmüştür.

CaO varlığında elde edilen deney sonuçları Şekil 6 (e)'de verilmiştir. Cu, Zn ve Pb gibi CaO'ın de gaz fazda kükürt içeren bileşenlerin oluşumuna engel olduğu gözlenmiştir.

Son olarak MnO₂ varlığında piroliz gerçekleştirilmiş ve gaz fazda kükürt içeren gaz takip edilmiştir. Şekil 6 (f)'de verilen kromatograma göre gaz fazda kükürt içeren bileşene rastlanmamıştır. Bu durum, MnO₂'in de kükürtle indirgenmediğinin ve MnS oluşumunun olası muhtemel bileşen olduğunun göstergesidir.

Sonuç olarak, seçilen tüm metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta kükürdü tutma becerisine sahip oldukları ifade edilebilir. Oluşan reaksiyon en genel haliyle



gibi olacaktır.

Elde edilen tüm verilerden faydalanarak, önerilen CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO₂ metal oksitlerin özellikle yüksek kükürt içeren linyit kaynaklarının piroliz ve gazlaştırma süreçlerinde kükürt giderimi için etkin malzemeler oldukları sonucu çıkarılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı gerçekleştirmeyi mümkün kılan Atatürk Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne 2014-190 numaralı projeye verdiği destek için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Abbasian J, Rehmat A, Leppin D, Banerjee DD, 1990. Desulfurization of fuels with calcium-based sorbents. *Fuel Processing Technology*, 25:1-15.
- Adanez J, Garcia-Labiano F, de Diego LF, Fierro V, 1999. Utilization of calcium acetate and calcium magnesium acetate for H₂S removal in coal gas cleaning at high temperatures. *Energy & Fuels*, 13: 440-448.
- Atimtay AT, Gaspergalvin LD, Poston JA, 1993. Novel supported sorbent for hot gas desulfurization. *Environmental Science & Technology*, 27: 1295-1303.
- Bakker WJW, Kapteijn F, Moulijn JA, 2003. A high capacity manganese-based sorbent for regenerative high temperature desulfurization with direct sulfur production: Conceptual process application to coal gas cleaning. *Chemical Engineering Journal*, 96: 223-235.
- Garcia E, Cilleruelo C, Ibarra JV, Pineda M, Palacios JM, 1997. Kinetic study of high-temperature removal of H₂S by novel metal oxide sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36: 846-853.
- Gupta R, Gangwal SK, Jain SC, 1992. Development of zinc ferrite sorbents for desulfurization of hot coal-gas in a fluid-bed reactor. *Energy & Fuels*, 6: 21-27.
- Ko TH, Chu H, Liou YJ, 2007. A study of Zn–Mn based sorbent for the high-temperature removal of H₂S from coal-derived gas. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 334-341.
- Ko TH, Chu H, Chaung LK, 2005. The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports. *Chemosphere*, 58: 467-474.
- Meng XM, De Jong W, Pal R, Verkooijen AHM, 2010. In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review. *Fuel Processing Technology*, 91: 964-981.
- Meng XM, De Jong W, Verkooijen AHM, 2009. Thermodynamic analysis and kinetics model of H₂S sorption using different sorbents. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28: 360-371.
- Slimane RB, Abbasian J, 2001. Utilization of metal oxide-containing waste materials for hot coal gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 70: 97-113.
- Westmoreland PR, Gibson JB, Harrison DP, 1977. Comparative kinetics of high-temperature reaction between H₂S and selected metal-oxides. *Environmental Science & Technology*, 11: 488-491.
- Westmoreland PR, Harrison DP, 1976. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-btu gases. *Environmental Science & Technology*, 10: 659-661.

Oxidative DNA Damage Protective Ability of *Punica granatum*

Bircan ÇEKEN TOPTANCI¹

ABSTRACT: Oxidative stress can cause harm to macromolecules such as lipid, protein and DNA. Therefore, there has been a huge attention to find out organic sources with antioxidant properties to prevent oxidative stress-induced damage. Literature data on this subject have suggested that consuming food which contain phenolic compounds decreases the risk of several diseases and protection against certain forms of cancer. *Punica granatum* L., known as pomegranate belongs to the family Punicaceae. It is one of the fundamental fruit, cultivated in Mediterranean countries. The present study was designed to investigate the total phenolic content of the Derik pomegranate peel and juice, and their protective ability against DNA damage induced by Fenton System. The result indicates that both juice and peel have a significant protective effect on oxidative DNA damage.

Keywords: DNA damage, phenolic compounds, *Punica granatum*.

Oksidatif DNA Hasarına Karşı *Punica granatum*'un Koruyucu Etkisi

ÖZET: Oksidatif stres lipid, protein ve DNA'ya zarar verebilir. Bundan dolayı antioksidant özellik gösteren organik kaynakların, oksidatif stres sonucu oluşan hasarları önleme özelliklerinin, ortaya çıkartılması oldukça dikkat çekmiştir. Yüksek fenolik bileşik içeren yiyeceklerin birçok hastalık riskini azalttığı ve bazı kanser türlerine karşı koruyucu etkilerinin olduğu literatürde yer almıştır. Nar olarak bilinen *Punica granatum* L. Punicaceae familyasına aittir. Oldukça önemli ve eskiden beri tüketilen bir meyve olan nar başlıca Akdeniz ülkelerinde üretilmektedir. Bu çalışmada ilk defa Derik nar suyu ve kabuğunun fenolik içeriği ve bunların fenton sistemi ile oluşturulan oksidatif DNA hasarına karşı koruma etkisi incelendi. Sonuç olarak, nar suyu ve kabuğunun DNA'da meydana gelen hasara karşı koruyucu etki gösterdiği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: DNA hasarı, fenolik bileşikler, *Punica granatum*.

¹ Bircan ÇEKEN TOPTANCI (0000-0002-9578-3786), Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya/Biyokimya, Diyarbakır, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Bircan ÇEKEN TOPTANCI, bircan@dicle.edu.tr

INTRODUCTION

Reactive oxygen species (ROS) react very fast with biomolecules such as lipid, carbohydrate, protein, RNA and DNA in the living organism, resulting in tissue injury, cell damage or gene mutation (Farber, 1994). The antioxidants contained in diets based on fruit and vegetables, such as vitamins, carotenoids, flavonoids and phenolic compounds mainly tannins, are believed to play a very great effect to provide protection against those oxidative damages (Macheix and Fleuriet, 1990). Therefore, the attention is now paid to the development of effective antioxidants, especially the wild type of natural plants used in folk medicine and food.

Pomegranate contains valuable antioxidant compounds and has been used broadly in the herbal remedies. This fruit cultivated in Mediterranean countries, Iran, Turkey, India, Afghanistan, United States, Russia, Japan and China (Patil and Karale, 1990). The fruit is used alone or processed into jam, wine and sauce. The fruit may also be used as decoration agent and as cattle feed due to their richness in fibre and antioxidants.

The chemical content of pomegranate depends on climate, cultivar type, growing region, cultural practice, storage and processing factors. Turkey is one of the endemic fields of the pomegranate, which has spread, and is grown in many areas. The total production of this product in Turkey was 376 000 tons in 2014 according to Turkish Statistical Institute 2015 (Kahramanoglu and Usanmaz, 2016).

In Turkey, various pomegranate cultivars are available with a different aroma, taste or color. Hicaz nar, Çekirdeksiz VI, Silifke Aşısı, Katırbaşı, Lefan, Ekşi, Kan, şerife, Dikenli incekabuk and Tatli are some of the most important varieties which are cultivated in the country (Gozlekci et al., 2011).

Derik pomegranate is another important variety cultivated in Turkey. This variety belongs to Derik, Mardin. It is rind and colour is pink. The taste is sour and the seed toughness is soft. Derik pomegranate juice also exhibits good phenolic and flavonoid contents and showed protective ability against carbon tetrachloride exposure in rats (Pirinccioglu et al., 2014). However, no studies have been reported on the protective ability

of pomegranate juice and peel extract on DNA damage. Therefore, current work was designed to identify the phenolic content of Derik pomegranate juice, peel extract and to test their ability against DNA damage caused by ROS.

MATERIALS AND METHODS

Plant Material

Pomegranate (*Punica granatum* L) was provided in Derik, Mardin, Turkey in November, 2012.

Preparation of pomegranate juice

The juice was prepared as described by Pirinccioglu et al (2014). The concentrated pomegranate juice was diluted 1:1, 1:2 and 1:3 (v v⁻¹) with water.

Preparation of pomegranate peel extract

Fruits (2 kg) were cleaned by tap water and then peeled. The peels were air dried in an oven at 40 °C for 48 h. Then, the material (233.57 g) ground to a powder. Powdered material (100 g) was extracted with ethanol (800 mL) for 24 h in shaking water bath at room temperature (Shan et al., 2009). Sample was then filtered, freeze-dried and stored in refrigerator at 4 °C.

Total Phenolics Contents

Folin-Ciocalteu method were used for determination of phenolic yields in both juice and peel samples (Singleton et al., 1999). Results were expressed as µg of gallic acid equivalents per 1 mg of peel extract or 1 ml of juice sample.

DNA Damage Protective Ability

The protective ability of pomegranate juice and peel extract against DNA damage induced by Fenton System was determined by agarose gel electrophoresis according to Kızıl et al (2009).

Densitometric analysis

Gel documentation system was used for scanning to the gel (Gel-Doc-XR; BioRad) and Quantity One programme was used for quantifying bands on the gels (version 4. 5. 2, BioRad).

Table. Total phenolics content of pomegranate juice and peel extract

Sample	Juice (µg GAE mL ⁻¹ juice)	Peel (µg GAE g ⁻¹ peel)
	3 170±188	430.0±22.0

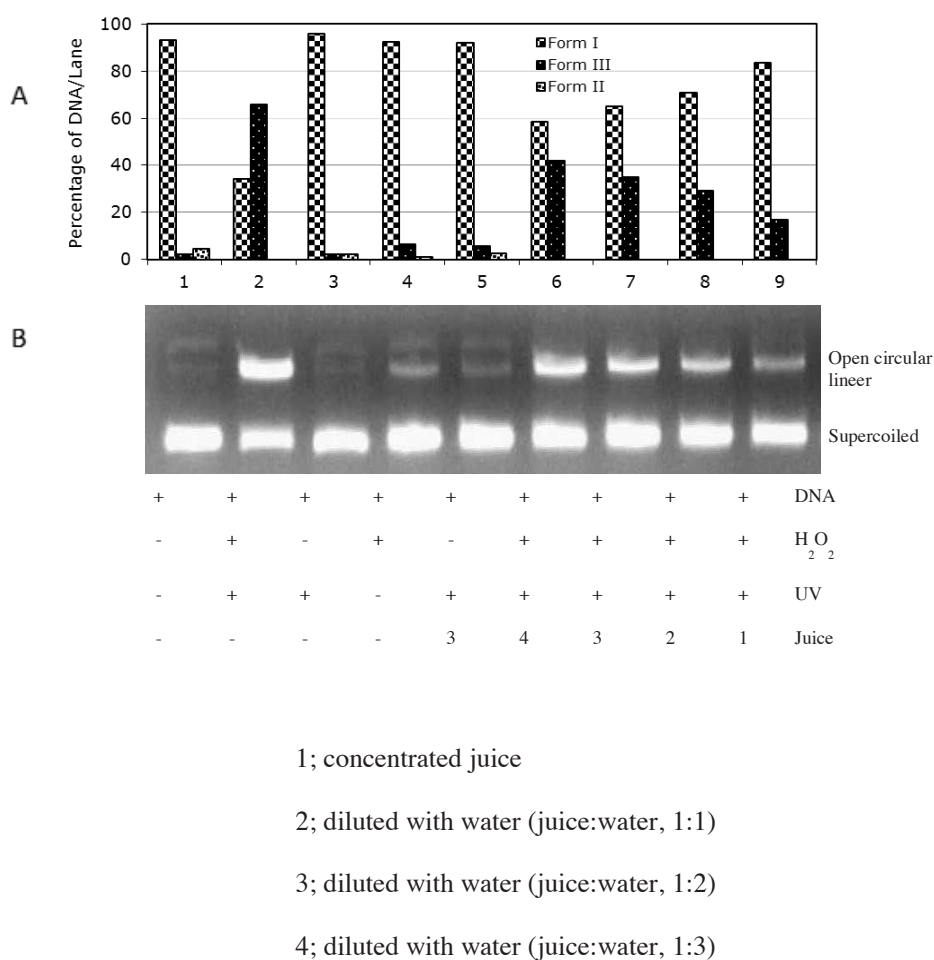


Figure 1. Intensity of the quantified band for the supercoiled, open circular and linear DNA (A). Gel electrophoresis diagram showing DNA damage protective ability of supercoiled DNA (3.2 kb, 200 ng) by pomegranate juice (B).

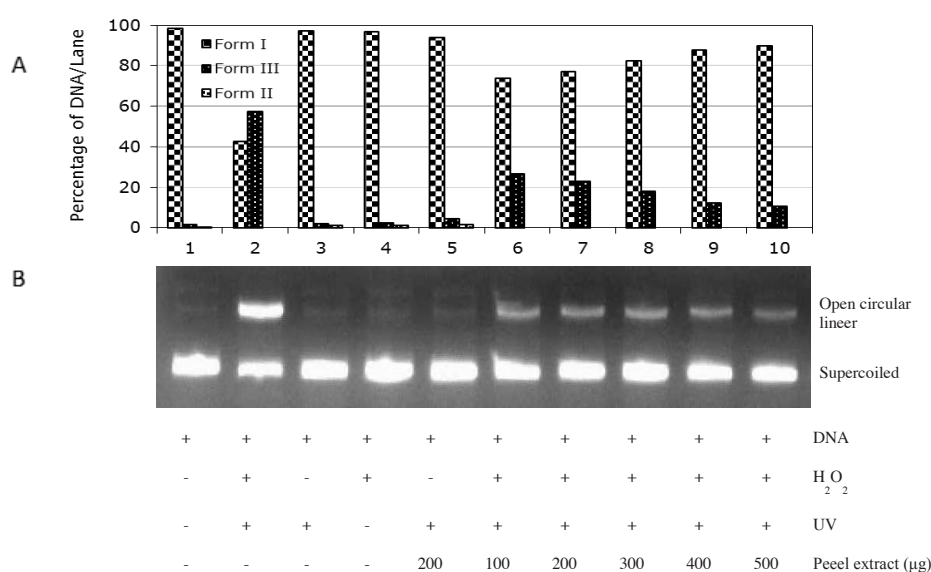


Figure 2. Intensity of the quantified band for the supercoiled, open circular and linear DNA (A). Gel electrophoresis diagram showing DNA damage protective ability of supercoiled DNA (3.2 kb, 200 ng) by pomegranate peel extract (B).

RESULTS AND DISCUSSION

Oxidative stress can cause multiple cellular disorders *via* lipid peroxidation, protein and DNA damage resulting several chronic human diseases (Uttara et al., 2009). Disorders can be delayed or prevented with plant derived natural antioxidants like polyphenolic compounds. Therefore, many scientific studies are focused on exploring cheap, safe, natural and effective plants or fruits with antioxidant potential (Lobo et al., 2010).

Pomegranate fruit has become more attractive because of the attribution of important biological actions. Researchers have showed that pomegranate and its derivatives have potent antioxidant activity (Gil et al., 2000; Vernet et al., 2004; Rosenblat et al., 2006).

In the literature, different Turkish pomegranate cultivars were investigated and their phenolic contents were identified (Çam et al., 2009). In this study Derik pomegranate cultivar also showed high phenolic content. Table 1 shows the total phenolic yield of pomegranate juice and peel extract. In the present work, the total phenolic yield of Derik pomegranate juice was found to be 3170 ± 188.0 $\mu\text{g GAE mL}^{-1}$ and peel extract was determined to be 430.0 ± 22.0 $\mu\text{g GAE mg}^{-1}$. In Our previous data, the amount of total phenolic of same fruit juice were detected as 3501 ± 282.4 $\mu\text{g GAE mL}^{-1}$ juice. There is not any significant difference between those tested samples in different years. This confirms that Derik pomegranate cultivars stable for phenolic content. It is known that in some fruits the discarded part can be a serious waste disposal problem. There are a several possibilities for use of some types of fruit wastes, because the outer skins of fruit and vegetables are filled with flavor and vitamins. Antioxidant activities of different fruit waste extracts were studied (Heber et al., 2006; Li et al., 2006; Okonogi et al., 2007). Pomegranate is contain polyphenols. Phenolics in fruits mainly responsible its antioxidant activity. This work suggested that freeze-dried Derik pomegranate peel may used as an antioxidant candidate for food and pharmaceutical industries.

Oxidative DNA damage in biological systems usually caused by hydroxyl radical. Phenolics and flavonoids from vegetables can scavenge hydroxyl

radicals. In this experiment, the capacity of the pomegranate juice and peel extracts for protection oxidative DNA damage was compared against DNA cleavage to pBluescript plasmid DNA by hydroxyl radical generated in the fenton reaction. Figure 1 and 2 shows the DNA damage protective ability of pomegranate juice and peel extract, respectively. The juice was diluted 1:1, 1:2 and 1:3 ($v v^{-1}$) to measure its DNA damage protective activity. It was reduced the formation of linear form of DNA (Figure 1; lane 6-9). Similar to juice, peel extract (Figure 2; lane 6-10; 100-500 $\mu\text{g mL}^{-1}$) was also found to be able to reduce the formation of linear form. Supercoiled DNA was partially protected by pomegranate in a concentration dependent manner. The result indicates that both juice and peel have a significant protective effect on supercoiled DNA.

When the level of DNA damage is high, this damage can exceed the cellular repair mechanisms and resulting in mutations and apoptosis. The findings suggested that the juice and peel extract of Derik pomegranate displayed protective effect against DNA damage.

CONCLUSION

Pomegranate, the member of the Punicaceae family, is an important fruit and has been known since antiquity, with mystical properties. In many religious books, pomegranate is shown as a symbol of luck, abundance and productivity. Pomegranate has been used as a healing tool for various diseases in ancient times. It is also known as 'pharmacy plant' in Ayurveda medicine, and used in the treatment of aphthae, diarrhea, ulcer and parasitosis.

The present study is carried out to investigate the total phenolic content of Derik pomegranate peel and juice, and their protective ability against DNA damage induced by Fenton System.

In conclusion pomegranate have a great potential as a food supplement to prevent some of the disorders caused by oxidative stress.

REFERENCES

- Çam M, Hışıl Y, Durmaz G, 2009. Classification of eight pomegranate juices based on antioxidant capacity measured by four methods. *Food Chemistry*, 112(3):721-726.
- Farber JL 1994. Mechanisms of cell injury by activated oxygen species. *Environmental health perspectives*, 102 (10):17-24.
- Gil MI, Tomás-Barberán FA, Hess-Pierce B, Holcroft DM, Kader AA, 2000. Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10):4581-4589.
- Gozlekci S, Saracoglu O, Onursal E, Ozgen M, 2011. Total phenolic distribution of juice, peel, and seed extracts of four pomegranate cultivars. *Pharmacognosy Magazine*, 7(26):161-164.
- Heber D, Schulman RN, Seeram NP, 2006. *Pomegranates: ancient roots to modern medicine*. CRC press/Taylor & Francis, Boca Raton, 244 p.
- Kahramanoglu I, Usanmaz S, 2016. *Pomegranate Production and Marketing*. CRC Press, Boca Raton, 148 p.
- Kızıl G, Kızıl M, Çeken B, 2009. Protective ability of ethanol extracts of *Hypericum scabroides* Robson & Poulter and *Hypericum triquetrifolium* Turra against protein oxidation and DNA damage. *Food Science and Biotechnology*, 18(1):130-136.
- Li Y, Guo C, Yang J, Wei J, Xu J, Cheng S, 2006. Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract. *Food Chemistry*, 96(2):254-260.
- Lobo V, Patil A, Phatak A, Chandra N, 2010. Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health. *Pharmacognosy Reviews*, 4(8):118.
- Macheix J-J, Fleuriet A, 1990. *Fruit Phenolics*. CRC press, Boca Raton, 378 p.
- Okonogi S, Duangrat C, Anuchpreeda S, Tachakittirungrod S, Chowwanapoonpohn S, 2007. Comparison of antioxidant capacities and cytotoxicities of certain fruit peels. *Food Chemistry* 103(3):839-846
- Patil A, Karale A, 1990. *Pomegranate*. Fruits: Tropical and subtropical, CRC press/Taylor & Francis, Boca Raton, 614 p.
- Pirinccioglu M, Kizil G, Kizil M, Kanay Z, Ketani A, 2014. The protective role of pomegranate juice against carbon tetrachloride-induced oxidative stress in rats. *Toxicology and Industrial Health*, 30(10):910-918.
- Rosenblat M, Hayek T, Aviram M, 2006. Anti-oxidative effects of pomegranate juice (PJ) consumption by diabetic patients on serum and on macrophages. *Atherosclerosis*, 187(2):363-371.
- Shan B, Cai YZ, Brooks JD, Corke H, 2009. Antibacterial and antioxidant effects of five spice and herb extracts as natural preservatives of raw pork. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(11):1879-1885.
- Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM, 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299:152-178.
- Uttara B, Singh AV, Zamboni P, Mahajan R, 2009. Oxidative stress and neurodegenerative diseases: a review of upstream and downstream antioxidant therapeutic options. *Current Neuropharmacology*, 7(1):65-74.
- Vernet P, Aitken R, Drevet J, 2004. Antioxidant strategies in the epididymis. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 216(1):31-39.

Hindi Karaciğerinden NADPH-Sitokrom P450 Redüktaz'ın Safaştırılması, Karakterizasyonu ve Bazı Metal İyonlarının Enzim Aktivitesi Üzerindeki Etkileri*

Ebru AKKEMİK¹, Mehmet ÇİFTÇİ²

ÖZET: NADPH-Sitokrom P450 redüktaz (CPR) enzimi, detoksifikasyon metabolizmasında elektron transferini katalizleyen anahtar bir enzimdir. Bu çalışmada, hindi karaciğer mikrozomlarından CPR enziminin safaştırılması için iki yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntemde, CPR enzimi ~114 safaştırma katsayısıyla ve ~%23 verimle 2', 5'-ADP Sefaroz 4B afinite kolonu kullanılarak safaştırılmıştır. İkinci yöntemde, CPR, DE-52 selüloz anyon değişim kolonu ve 2', 5'-ADP Sefaroz 4B afinite kolonu kullanılarak, ~124'lük safaştırma katsayısı ve %8 verimle safaştırılmıştır. Enzim saflığı her iki yöntemde de SDS-PAGE ile kontrol edilmiştir. Safaştırılmış enzimin karakteristik kinetik özellikleri belirlenmiştir. Bazı metal iyonlarının safaştırılmış CPR enzim aktivitesi üzerindeki etkileri *in vitro* şartlarda araştırılmıştır. Ag⁺, Hg²⁺ ve Cu²⁺ metal iyonlarının CPR enzim aktivitesi üzerinde inhibisyon etkisi gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hindi karaciğeri, inhibisyon, karakterizasyon, metal iyonları, sitokrom P450 redüktaz.



Purification, Characterization of NADPH-Cytochrome P450 Reductase from Turkey Liver and Effects of Some Metal Ions on Enzyme Activity

ABSTRACT: NADPH-Cytochrome P450 reductase (CPR) is a key enzyme catalyzing electron transfer in detoxification metabolism. In this study, two methods were employed to purify CPR enzyme from turkey liver microsomes. In the first method, NADPH-Cytochrome P450 reductase was purified using 2', 5'-ADP Sepharose 4B affinity column with ~114 purification fold and ~23% yield. In the second method, CPR was purified using DE-52 Cellulose anion exchange column and 2', 5'-ADP Sepharose 4B affinity column with 124 purification fold and 8% yield. Enzyme purity was checked in both methods with SDS-PAGE. Characteristics kinetic features of the purified enzyme were identified. The effects of some metal ions on purified PCR enzyme activity have been investigated *in vitro* conditions. It has been found that Ag⁺, Hg²⁺ and Cu²⁺ metal ions have an inhibitory effect on CPR enzyme activity.

Keywords: Characterization, cytochrome P450 reductase, inhibition, metal ions, turkey liver.

¹ Ebru AKKEMİK (0000-0002-4177-4884), Siirt Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği, Siirt, Türkiye

² Mehmet ÇİFTÇİ (0000-0003-4971-4242), Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bingöl, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehmet ÇİFTÇİ, mciftci@bingol.edu.tr

* Bu çalışmanın karakterizasyon kısmı 27 Haziran-02 Temmuz 2011 tarihinde Erzurum-Türkiye'de düzenlenen Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi'nde, Çalışmanın diğer bir bölümü olan metal inhibisyonu kısmı ise 19-22 Haziran 2013 tarihinde Bursa'da, Kromatografi 2013'te poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Günümüzde neredeyse artık yaşamın doğal bir parçası olarak birçok yabancı kimyasalın etkisine maruz kalmaktayız. Ancak vücudumuzun kendi savunma mekanizması sayesinde bu zararlıların etkisi bertaraf edilmektedir. Vücudumuzdaki bu mekanizmaya detoksifikasyon mekanizması denilmektedir (Murray et al., 2004). Bu mekanizmanın amacı kısaca kimyasalları daha polar bir hale getirerek vücuttan uzaklaştırmaktır. İki kısımdan oluşan mekanizmanın birinci ayağını Sitokrom P450 ailesi oluşturmaktadır (Özerol, 1996; Kayaalp, 2002).

Çalışma konusu olan NADPH-sitokrom P450 redüktaz (CPR; EC 1.6.2.4) elektronların NADPH'tan sitokrom P450'ye aktarılmasını katalizleyen bir flavoproteindir (Porter and Kasper, 1986). CPR yapısında FAD ve FMN flavoproteinlerini birlikte içeren dört memeli enziminden biridir (Porter and Kasper, 1986).

Aynı zamanda CPR direk elektron transferi yaparak bazı redüksiyon reaksiyonlarını da katalizlemektedir (Aoi et al., 1981; Kappus, 1986; Sinha, 1989; Çelik, 2002). Bu yüzden CPR üzerinde ilaç dizayn çalışmaları başta olmak üzere birçok biyokimyasal çalışma yapılmıştır. Söz konusu enzim bugüne kadar birçok canlının çeşitli dokularından saflaştırılmış, karakterize edilmiş ve amino asit sekans analizleri yapılmıştır (Dignam and Strobel, 1977; Klotz et al., 1983; Iscan and Arınç, 1986; Iscan and Arınç, 1988; Wang et al., 1997; Sen and Arınç, 1998; Çelik, 2002)

Biyosferde giderek artan metal kirliliği hayatı olumsuz etkileyerek canlı yapısında birikmeye başlamıştır.

Unutulmamalıdır ki metaller aynı zamanda vücudun normal fonksiyonunu sürdürebilmesi için bazı makro moleküllerin yapısına girmek zorundadır. Ancak fazlası birçok canlı için zararlı sonuçlar doğurabilir. Bazı ağır metaller belirlenen sınırların üzerinde vücuda alındığında, nörolojik bozukluklar, böbrek hasarı, kanser gibi çok ciddi hastalıklara sebep olmaktadır (Özbolat ve Tuli, 2016).

Çalışmamızda CPR'ın hindi karaciğer mikrozomlarından saflaştırılması, karakterizasyonu ve canlı organizmayla bir şekilde etkileştikten sonra tolere edilmesi veya uzaklaştırması çok zor olan metal iyonlarının, detoksifikasyon metabolizmasının önemli bir enzimi olan CPR üzerindeki etkileri *in vitro* şartlarda araştırılmak istenmiştir.

METARYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar

2', 5' ADP-sefaroze 4B'yi Pharmacia'dan, DE52'yi Whatman, Protein Marker V'i peqGOLD/peqlab, Protein Marker 0375'i BioRad'dan, Etilendiamintetraasetikası (EDTA) Fluka'dan, 2'-adenosin monofosfat (2'-AMP)'i, 6-amino kaproik asid (ϵ -ACA)'i, Bütil hidrositoluen (BHT), Emulgen (polyoksietilen nonylfeniler), Fenilmetilensülfonil florid (PMSF), Folin Reaktifi, Sitokrom c, nikotinamid adenin dinükleotid 2'-fosfat indirgenmiş form sodyum tuzu (NADPH) ve β -nikotinamid adenin dinükleotid fosfat sodyum tuzu (NADP⁺) sigma'dan temin edildi. Çalışmada kullanılan diğer bütün kimyasallar Sigma ya da Merc'ten temin edildi.

Enzimin Saflaştırılması

Enzimin hindi karaciğerinden saflaştırılması için ilk olarak hindi karaciğer dokusundan mikrozomlar Sen and Arınç, 1998'in yöntemi kullanılarak elde edildi. Mikrozomlar yaklaşık 20 g hindi karaciğerinden hazırlandı. Karaciğer önce 1 mM EDTA içeren %1.5'lik soğuk KCl çözeltisi ile yıkandı ardından küçük parçalara ayrıldı. Daha sonra 1 mM EDTA, 0.25 mM PMSF, 0.25 mM ϵ -ACA içeren %1.5'lik KCl çözeltisi içerisinde Ultra turrax vasıtasıyla 2 400 rpm'de homojenize edilip 10 500 rpm'de 40 dakika santrifüj edildi ve çökelek atıldı. Daha sonra süpernatant 110 000 rpm'de 60 dakika santrifüj edildi. Elde edilen mikrozomal pelet 1 mM EDTA içeren %10'luk gliserol çözeltisi içinde çözüldü. Mikrozomların çözüldürülerek CPR'ın çözelti ortamına alınmasında Sen and Arınç, 1998'in kullandığı Emulgen 913 ve Na-kolat kullanıldı. CPR'nin yüksek oranda çözünebilmesi için, 5 mg mL⁻¹ mikrozomal protein, %25 gliserol, 2 mM EDTA, 20 μ M BHT, 0.1 mM DTT, 0.25 mM PMSF, 0.25 mM ϵ -ACA, %0.5 Emulgen 913, %0.5 Na-kolat içeren 20 mM K-fosfat tamponu pH 7.5 kullanıldı. Daha sonra deterjanla parçalanmış mikrozomları içeren süspansiyon 110 000 rpm'de 40 dakika santrifüj edilerek oluşan pelet atıldı ve süpernatant alındı. İlk yöntemde elde edilen süpernatant (Tampon A:%20 gliserol, 0.1 mM EDTA, 0.1 mM DTT, 0.25 mM PMSF, 0.25 mM ϵ -ACA, %0.1 Emulgen 913 içeren 50 mM K-fosfat pH 7.7) tampon A ile dengelenmiş olan 2', 5'-ADP Sefaroz 4B afinite kolonuna yüklendi. Kolon hacminin 5 katı kadar 0.2 M K-fosfat içeren tampon A ile yıkandı. Daha sonra

0.5-2.5 mM 2'-AMP ihtiva eden tampon A çözeltisi ile elüsyon işlemi gerçekleştirilerek saf NADPH-Sitokrom P450 redüktaz elde edildi. İkinci yöntemde elde edilen süpernatant Tampon B (Tampon B: %20 gliserol, 2 mM EDTA, 0.1 mM DTT, 0.25 mM PMSF, 0.25 mM ϵ -ACA, %0.25 Emulgen 913, %0.2 Na-Kolat içeren 20 mM K-fosfat, pH 7.5) ile dengelenmiş olan DE-52 selüloz kolonuna yüklendi. Kolon, 5 kolon hacmine eşit hacimde tampon B ile 45 ml h⁻¹ akış hızında yıkandı. 50 mM-300 mM KCl içeren Tampon B ile enzim gradientli elüsyon ile elüe edildi. 150 mM KCl içeren Tampon B ile NADPH-sitokrom P450 redüktaz elüe edildi. Daha sonra iyon değişim kolonundan elde edilen protein çözeltisi birinci yöntemde kullanılan 2',5'-ADP Sepharoze 4B afinite klonuna yüklenerek aynı şekilde elüe edildi. Tüm çalışma 4°C'de gerçekleştirildi.

Enzim Aktivitesi ve Protein Tayinin Belirlenmesi

NADPH-sitokrom P450 redüktazın (CPR) aktivitesi Masters et al., 1967'nin uyguladığı prosedüre göre spektrofotometrik olarak belirlendi. Saffaştırılma sırasında kullanılan tüm basamaklarda elde edilen çözeltilerdeki protein miktarı Lowry yöntemiyle belirlendi (Nelson and Cox, 2005).

SDS-PAGE ile Enzim Safflığının Kontrolü

Enzim saffaştırıldıktan sonra Laemmli, 1970 metoduna göre %3-10 kesikli SDS-PAGE yapılarak enzimin saflık derecesi kontrol edildi. (Sigma M.W. 30 000-200 000), (BioRad 0375).

Karakterizasyon Çalışmaları

Enziminin optimum pH'sını belirlemek amacıyla pH'sı 6.6, 6.8, 7.0, 7.2, 7.4, 7.6, 7.7, 7.8 ve 8.0 olan 0.3 M K-fosfat tamponları hazırlandı. Uygun substrat çözeltisi ile her bir tamponda ayrı ayrı enzim aktivitesi bakıldı. Enzimin optimum iyonik şiddetinin belirlenmesi amacıyla optimum pH'da 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000 mM K-Fosfat tamponları kullanıldı. Her bir tampon konsantrasyonunda optimal şartlarda ayrı ayrı enzim aktivitesine bakıldı. Enzimin optimum sıcaklığının belirlenmesi amacıyla 0°C ile 70°C arasında 10°C aralıklarla aktivite ölçümü yapıldı. E_a ve Q₁₀ değerlerinin belirlenmesi amacıyla optimum sıcaklık çalışmasında elde edilen aktivite değerlerinin logaritmaları (log k) alındı. Sıcaklık değerleri Kelvine çevrilerek grafikte T⁻¹(1000K⁻¹) olarak ifade edildi (Danişan et al., 2004). Daha sonra bu grafikten

faýdalanılarak Arhenius eğrisi elde edildi ve bu eğrinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı. (Wilson, 1971; Segel et al., 1975; Soyut, 2006). Q₁₀ değeri, aralarında 10°C fark olan iki aktivite değerinden yüksek olanın düşük olan aktivite değerine bölünmesi ile hesaplandı (Keha ve Küfrevioğlu, 2009). Enzimin stabil olduğu pH'yı tespit etmek için pH'ları 6.6, 7.0, 7.4, 7.6 ve 7.8 olan 50 mM K-fosfat tamponları ayrıca pH'sı 8.2 olan 50 mM Tris-HCl tamponu kullanıldı. Belirtilen pH'lardaki tampon çözeltilerinin 1 mL'si ile 1 mL enzim çözeltisi karıştırılarak +4°C'de muhafaza edildi. 5 gün boyunca 24 saat arayla yapılan aktivite ölçümünde enzimin stabil olduğu pH belirlendi.

Kinetik Çalışmalar

CPR'ın sitokrom c ve NADPH substratları için K_M ve V_{max} değerleri Lineweaver-Burk grafiği yardımıyla belirlendi (Lineweaver and Burk, 1934).

Enzimin İnhibiyon Çalışmaları

Enzim aktivitesi üzerine Ag⁺ (0.227-4.54 μ M), Tl⁺ (0.045-18.2 mM), Cu²⁺ (0.191-0.25 mM), Zn²⁺ (0.091-0.454 mM), Cd²⁺(0.045-0.363 mM), Hg²⁺ (2.72-32.72 μ M), Co²⁺ (0.450-36.30 mM), Pb²⁺ (0.045-0.545 mM), Ni²⁺ (0.450-36.40 mM), Mn²⁺ (0.045-0.363 mM), Ca²⁺ (0.450-36.40 mM) ve Al³⁺ (0.23-45.45 mM) metal iyonlarının inhibisyon etkisi *in vitro* şartlarda araştırıldı. Öncelikle metal iyonlarının en az 5 farklı konsantrasyonunda enzim aktivitesine bakıldı. Çalışmalar hem fosfat tamponunda hem de HEPES tamponunda gerçekleştirildi. İnhibisyon etkisi gösteren metal iyonları için %Aktivite-[I] grafikleri çizilerek IC₅₀ değerleri hesaplandı. Ayrıca inhibisyon etkisi gösteren metallerin inhibisyon tipi ve K_i sabiti üç farklı inhibitör ve beş farklı substrat konsantrasyonunda Lineweaver-Burk grafikleri çizilerek belirlendi (Lineweaver and Burk, 1934).

BULGULAR VE TARTIŞMA

CPR detoksifikasyon metabolizmasının en önemli sistemlerinden biri olan sitokrom P450 ve ökaryotik hücrelerdeki birçok enzim için, elektron transferini (Porter and Kasper, 1986) sağlamanın yanı sıra içinde antibiyotikleri de barındıran çeşitli kimyasalların indirgenme reaksiyonlarını da katalizlemektedir (Aoi et al., 1981; Kappus, 1986; Sinha, 1989; Çelik, 2002). Belirtilen fonksiyonları yüzünden çalışmamızda CPR enzimi hindi karaciğer mikrozoamlarından saffaştırıldı

ve karakterize edildi. Enziminin saflaştırılmasında iki farklı yöntem kullanıldı. İlk yöntemde hindi karaciğer mikrozomlarından elde edilen NADPH sitokrom P450 redüktaz 2', 5'-ADP Sepharose 4B afinite kromatografisine uygulanarak tek basamakta ~%23 verimle ~114 kat saflaştırıldı. İkinci yöntemde hindi karaciğer mikrozomlarından elde edilen NADPH sitokrom P450 redüktaz DE52 anyon değişim

kromatografisi ve 2', 5'-ADP Sefaroz 4B afinite kromatografisi teknikleri kullanılarak %8 verimle 124 kat saflaştırıldı (Çizelge 1). Sonuçlar incelendiğinde her iki yöntemde de saflaştırma kat sayılarının birbirine yakın olduğunu ancak birinci yöntemde daha iyi bir verim elde edildiği tespit edildi. Bu yüzden ekibimiz tarafından elde edilen verim nedeniyle birinci yöntemin daha avantajlı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 1. Hindi karaciğer mikrozomlarından CPR'ın saflaştırılma sonuçları

	Saflaştırma Basamakları	Toplam Hacim (ml)	Toplam Protein (mg)	Toplam Aktivite (EU)	Spesifik Aktivite (EU mg ⁻¹)	Verim %	Saflaştırma Katsayısı
Yöntem I	Çözündürülmüş Mikrozom	20	177.4	0.64	0.0036	100	1
	2', 5'-ADP Sefaroz 4B	5	0.365	0.15	0.410	23.43	114.15
Yöntem II	Çözündürülmüş Mikrozom	20	79.2	1.12	0.014	100	1
	DE52-Selüloz	10	1.26	0.28	0.222	25	15.86
	2', 5'-ADP Sefaroz 4B	5	0.049	0.085	1.73	8	124

Enziminin saflık kontrolü SDS-PAGE ile yapıldı. Enzimin monomer molekül kütlesi SDS-PAGE ile ~81 kDa olarak belirlendi. Hindi karaciğer CPR gen sekansının yapıldığı bir çalışmada CPR enziminin 670 amino asitten oluştuğu ve enzimin alt birim molekül kütlesinin yaklaşık 76 kDa olduğu belirtilmiştir (Dalloul et al., 2010). Koala CPR amino asit sekansı sonucu hesaplanan molekül kütlesinin 77 kDa olduğu fakat SDS-PAGE'de molekül kütlesinin 82 kDa olarak bulunduğu ifade edilmiştir (Kong et al., 2009). Bu durum maş fasulyesi CPR içinde geçerlidir (Shet et al., 1993). Aradaki 4 kDa fark glikozidasyon ile açıklanmaktadır. Benzer bir durumun hindi karaciğer CPR içinde geçerli olduğunu düşünmekteyiz. Hindi karaciğer mikrozomlarından saflaştırılan CPR'ın aktivitesinin en yüksek olduğu pH değeri K-fosfat tamponunda 7.6 olarak belirlendi. Benzer şekilde petunya CPR (Menting et al., 1994), sıçrayan kefal (İlanya) balığı karaciğer dokusundan saflaştırılan CPR (Sen and Arınç, 1998) ve sığır karaciğer CPR (Çelik, 2002), enziminin optimum pH değerleri pH 7.4-7.8 arasındadır. Sonuçlar dikkatle incelendiğinde bulduğumuz verilerin literatürle uyum içinde olduğu görülmektedir. Hindi karaciğer

mikrozomal CPR K-fosfat tamponunda pH 7.0'de beş günün sonunda aktivitesinin ~%56 oranında koruduğu belirlendi.

Literatürle benzer şekilde (Sen and Arınç, 1998, Çelik, 2002) CPR'ın aktivitesinin en yüksek olduğu iyonik şiddet değeri 400 mM (K-fosfat tamponunda) olarak tespit edildi. CPR'ın yüksek tuz konsantrasyonunda FMN'nin bir miktarını kaybedebileceği ve bunun aktivitesinin azalmasına yol açacağı (Klotz et al., 1983) farklı çalışmalarla da ortaya konulmuştur. Optimum şartlarda 0°C ile 70°C arasında aktivite ölçümleri yapılarak, enzim aktivitesinin en yüksek olduğu sıcaklık 50°C olarak tespit edildi.

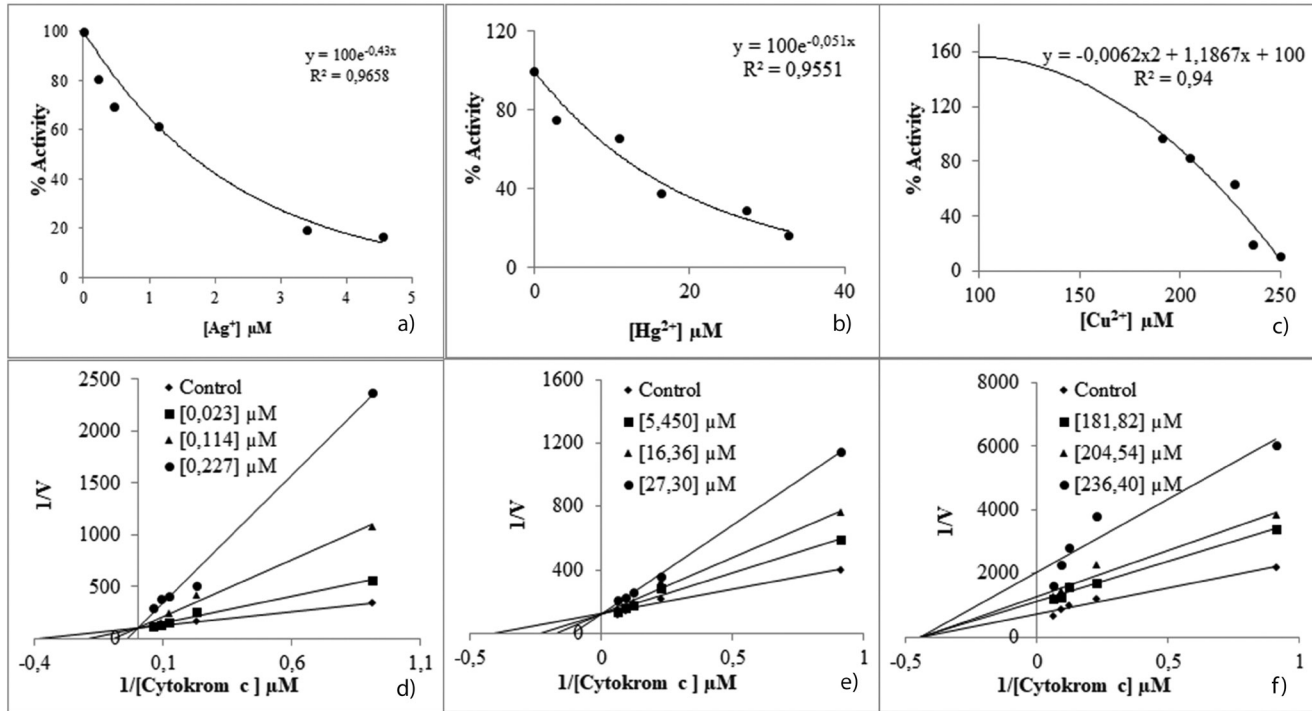
Optimum sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak enzim için E_a : 3.505 cal mol⁻¹ ve Q_{10} : 1.56 olarak tespit edildi. Yapılan bir çalışmada turtıl sürüsünün midgut membranından saflaştırılan CPR enzimin aktivasyon enerjisinin 31.65 kJ mol⁻¹ bulunduğu sıçan karaciğerinde ise bu değer 60.16 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu farklılıkların enzimlerin aktif bölgelerinin de türlere göre farklı olduğu düşüncesini desteklemektedir (Crankshaw et al., 1979). Enzimin substratlarından

NADPH için K_M değeri 3.44; sitokrom c için ise, 7.44 μM olarak hesaplandı. Bu durum enzimin NADPH'a olan ilgisinin sitokrom c'ye göre daha büyük olduğunu göstermektedir. Domuz karaciğeri, tırtıl sürüsü midgut ve koyun akciğeri CPR enzimleri için de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Crankshaw et al., 1979; Master, 1980; Iscan and Arınç, 1986). Enzim aktivitesi üzerine bazı metal iyonlarının (Ag^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ve Al^{3+}) inhibisyon etkileri *in vitro* şartlarda araştırıldı. Ag^+ , Hg^{2+} ve Cu^{2+}

metal iyonlarının enzim aktivitesi üzerinde inhibisyon etkisi gösterdikleri belirlendi (Çizelge 2, Şekil 1). İnhibisyon etkisi gösteren Ag^+ , Hg^{2+} ve Cu^{2+} metal iyonları için IC_{50} değerleri sırasıyla 1.60, 13.52 ve 227 μM ; K_i sabitleri ve inhibisyon tipleri ise sırasıyla 0.029 ± 0.0067 μM (yarışmalı), 10.37 ± 2.24350 μM (yarışmalı) ve 251 ± 108.6247 μM (yarışmasız) olarak tespit edildi (Çizelge 2, Şekil 1). Bu sonuçlara göre iyonların inhibisyon güçlerinin büyükten küçüğe doğru sıralaması $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ şeklindedir.

Çizelge 2. CPR enzim aktivitesi üzerinde inhibisyon etkisi gösteren metal iyonlarının IC_{50} değeri, K_i sabiti ve İnhibisyon tipi

İnhibitör	IC_{50} (μM)	R^2	K_i (μM)	İnhibisyon Tipi
Ag^+	1.60	0.9658	0.029 ± 0.0067	Yarışmalı
Hg^{2+}	13.52	0.9551	10.37 ± 2.2435	Yarışmalı
Cu^{2+}	227	0.9400	251 ± 108.6247	Yarışmasız



Şekil 1. CPR enzim aktivitesi üzerinde inhibisyon etkisi gösteren (a) Ag^+ ; (b) Hg^{2+} ve (c) Cu^{2+} iyonlarının %Aktivite-[I] grafiği ile K_i sabitinin hesaplanması için çizilen Lineweaver and Burk grafiği [(d) Ag^+ ; (e) Hg^{2+} (f) Cu^{2+}]

Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının *in vitro* şartlarda sığır karaciğeri CPR enzimini inhibe ettiği (Bozcaarmutlu et al., 2011), Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} iyonlarının sıçrayan

kefal balığının karaciğerinden saflaştırılan CPR enzimini inhibe ettiği, Zn^{2+} 'nin ise etki etmediği, (Bozcaarmutlu and Arınç, 2007), Cu^{2+} sıçan karaciğer

CPR enzimini inhibe ettiği, Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} ve Co^{2+} metal iyonlarının etki etmediği, (Kim et al., 2002) tespit edilmiştir. Bu sonuçlarla benzer şekilde Hg^{2+} ve Cu^{2+} hindi karaciğer CPR enziminde inhibisyon etkisi göstermiştir. Ancak Zn^{2+} , Tl^{+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Ca^{2+} metal iyonları enzim aktivitesi üzerinde herhangi bir etki göstermemiştir. Buradan türlere özgü olarak enzimin daha dayanıklı bir profil çizebileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda günlük hayatta oldukça sıklıkla karşımıza çıkan Ag^{+} metal iyonunun hindi karaciğer CPR aktivitesi üzerinde en yüksek inhibisyona sahip olması oldukça şaşırtıcıdır. Çalışmamızda Co^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının enzim üzerinde aktivasyon etkisi gösterdikleri tespit edildi. Bu durum son derece tehlikelidir. Çünkü literatürde NADPH bağlı indirgenme reaksiyonlarında reaktif oksijen türleri, karbon merkezli serbest radikaller ve reaktif metabolitler oluşturulabildikleri belirtilmiştir (Kappus, 1986; Halliwell and Auroma, 1991; Lu,

1991; Çelik, 2002). Bu nedenle enzimin aktivasyonu radikal üretimine yol açabileceği ve bununda DNA, hücre bütünlüğü ve protein yapısı gibi hayati fonksiyon taşıyan kısımlarda tehlikelere yol açabileceğini düşünmekteyiz.

SONUÇ

Sonuç olarak bu çalışmayla CPR'nın saflaştırılmasında iki farklı yöntem kullanıldı. Enzimin monomer molekül kütlesi SDS-PAGE ile 81 kDa olarak belirlendi. Enzimin karakterizasyon çalışmaları kapsamında optimum sıcaklık, pH, iyonik şiddet, E_a ve Q_{10} değerleri tespit edildi. Kinetik çalışmalar kapsamında ise sitokrom c ve NADPH substratları için K_M ve V_{max} değerleri tespit edildi. Son olarak Ag^{+} , Hg^{2+} ve Cu^{2+} metal iyonlarının enzim aktivitesi üzerinde inhibisyon etkisi gösterdiği belirlendi.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Prof. Dr. Mehmet ÇİFTÇİ danışmanlığında Ebru AKKEMİK tarafından doktora tez çalışması olarak hazırlanmıştır.

2011/94'nolu "Hindi Karaciğerinden NADPH-Sitokrom P450 Redüktaz Enziminin Saflaştırılması,

Karakterizasyonu ve Bazı İlaç ve Kimyasalların Enzim Aktivitesi Üzerine İn Vitro Etkilerinin İncelenmesi" adlı proje Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aoi K, Fujii-Kuryama Y, Tashiro Y, 1981. Intracellular Distribution of NADPH- Cytochrome C Reductase İn Rat Hepatocytes Studied By Direct Ferritin-Immunoelectro Microscopy. Journal of Cell Science, 50: 181-198.
- Bozcaarmutlu A, Arinc E, 2007. Effect of mercury, cadmium, nickel, chromium and zinc on kinetic properties of NADPH-cytochrome P450 reductase purified from leaping mullet (*Liza saliens*). Toxicology in Vitro, 21: 408–416.
- Bozcaarmutlu A, Celik H, Arinc E, 2011. Inhibition mechanisms of lead, cadmium and nickel for the purified bovine liver NADPH-cytochrome P450 reductase. Toxicology Letters, 205: 192-192.
- Crankshaw DL, Hetnarski K, Wilkinson CF, 1979. Purification and Characterization of NADPH-Cytochrome c Reductase from the Midgut of the Southern Armyworm (*Spodoptera eridania*). Biochem Journal, 181: 593-605.
- Çelik H, 2002. Biochemical and Immunological Characterization of Beef Liver NADPH-cytochrome P450 Reductase, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Degree of Master. 136s.
- Dalloul RA, Long JA., Zimin VA, Aslam L, Bea K, et al, 2010. Multi-Platform Next-Generation Sequencing of the Domestic Turkey (*Meleagris gallopavo*): Genome Assembly and Analysis. PLOS Biology, 9: e1000475.
- Danişan A, Ceyhan D, Ögüs, İH. Özer N, 2004. Purification and Characterization of Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase from Rat Small Intestine. Protein Journal, 23: 317-324.
- Dignam JD, Strobel HW, 1977. NADPH-Cytochrome P-450 reductase from rat liver: Purification by affinity chromatography and characterization. Biochemistry, 16: 1116-1123.
- Halliwell B, Auroma OI, 1991. DNA damage by oxygen-derived species. Its mechanism and measurement in mammalian systems. FEBS Letters, 281: 9–19.
- Iscan MY, Arinc E, 1986. Kinetic and structural properties of biocatalytically active sheep lung microsomal NADPH-cytochrome c reductase. International Journal of Biochemistry, 18: 731-741.
- Iscan MY, Arinc E, 1988. Comparison of highly purified sheep liver and lung NADPH-cytochrome P450 reductases by the analysis of kinetic and catalytic properties. International Journal of Biochemistry, 20: 1189–1196.

- Kappus H, 1986. Overview of enzyme systems involved in bioreduction of drugs and in redox cycling. *Biochemical Pharmacology*, 35: 1-6
- Kayaalp O, 2002. İlaçların biyotransformasyonu; Tıbbi Farmakoloji, Feryal Matbaacılık San. ve Tic. Ltd. Şti, Ankara, Yedinci baskı, İstanbul, Türkiye, 1: 92-129.
- Keha E, Küfrevioğlu Öİ, 2009. *Biyokimya*. Aktif yayınevi, Dokuzuncu baskı, Erzurum, Türkiye, 653s
- Kim JS, Ahn T, Yim SK, Yun CH, 2002. Differential Effect of Copper (II) on the Cytochrome P450 Enzymes and NADPH-Cytochrome P450 Reductase: Inhibition of Cytochrome P450-Catalyzed Reactions by Copper (II) Ion. *Biochemistry*, 41: 9438-9447.
- Klotz AV, Stegeman JJ, Walsh C, 1983. An aryl hydrocarbon hydroxylating hepatic cytochrome P450 from the marine fish *Stenotomus chrysops*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 226: 578-592.
- Kong S, Ngo SNT, McKinnon RA, Stupans I, 2009. Cloning and expression of koala (*Phascolarctos cinereus*) liver cytochrome P450 reductase. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 150: 1-9.
- Laemmli DK, 1970. Cleavage of structural proteins during in assembly of the heat of bacteriophage T4. *Nature*, 227: 680-685.
- Lineweaver H, Burk D, 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American Chemical Society*, 57: 658-666.
- Lu AYH, 1991. NADPH-Dependent Cytochrome P450 Reductase. In: Arinç E., Schenkman J.B., Hodgson E. (eds) *Molecular Aspects of Monooxygenases and Bioactivation of Toxic Compounds*. NATO ASI Series Advanced Science Institutes Series (Series A: Life Sciences), Springer, Boston, MA, 202: 135-147p.
- Masters BSS, 1980. In *Enzymatic Basis of Detoxication* (Jakoby, W. B., Ed.), Academic Press, New York. 1: 183-200p
- Masters BSS, Williams CH, Kamin H, 1967. The preparation and properties of microsomal TPNH-cytochrome c reductase from pig liver. In *Methods in Enzymology* (Edited by Colowick S. P. And Kaplan N. O.), Academic Press, New York. 10: 565-573p.
- Menting JGT, Cornish E, Scopes RK, 1994. Purification and partial characterization of NADPH-cytochrome c reductase from *Petunia hybrida* flowers. *Plant Physiology*, 106: 643-650.
- Murray RK, Granner DK, Mayes PA, Rodwell VW, 2004. Harper'ın *Biyokimyası*, Nobel Tıp Kitapevleri, Yirmibeşinci baskı. İstanbul, Türkiye, 816s
- Nelson DL, Cox MM, 2005. *Lehninger Biyokimyanın İlkeleri*. (Çeviren: N. KILIÇ), Palme Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 243-293s.
- Özbolat G, Tuli A, 2016. Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25: 502-521
- Özerol E, 1996. Cytochrom P 450 containing monooxygenase enzim systems, *Journal of Tugut Özal Medical Center*, 33: 257-275.
- Porter TD, Kasper CB, 1986. NADPHcytochrome P-450 oxidoreductase: Flavin mononucleotide and flavin adenine dinucleotide domains evolved from different flavoproteins. *Biochemistry*, 25: 1682-1687.
- Segel IH, 1968. *Biochemical Calculations*, Inc, New York, 403p.
- Sen A, Arinc E, 1998. Purification Characterization of Cytochrome P450 Reductase from Liver Microsomes of Feral Leaping Mullet (*Liza saliens*), *J. Biochem Molecular Toxicology*, 12: 103-113.
- Shet, MS, Sathasiva K, Arlotto MA, Mehdy MC, Estabrook RW, 1993. Purification, characterization and cDNA cloning of an NADPH-cytochrome P450 reductase from mung bean, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 90: 2890-2894.
- Sinha BK, 1989. Free radicals in anticancer drug pharmacology. *Chemico-Biological Interactions*, 69: 293-317.
- Soyut H, 2006. Purification And Characterization of Carbonic Anhydrase from Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*) Tissues And Inhibition Effects of Some Antibiotics on Enzyme Activity. Ph. D. Thesis, Graduate School of Science and Arts Faculty, Department of Chemistry, Atatürk University, Erzurum, 174p.
- Wang M, Roberts DL, Paschke R, Shea, TM, Masters BSS, Kim JJP, 1997. Three-Dimensional Structure of NADPH-Cytochrome P450 Reductase: Prototype For FMN-And FAD-Containing Enzymes. *Biochemistry*, 94: 8411-8416.
- Wilson TG, Hodgson E, 1971. Microsomal NADPH-cytochrome c reductase from the house fly, *Musca domestica*: properties of the purified enzyme, *Insect Biochemistry*. 1: 171-180.

Dereotundan (*Anethum graveolens*) Saflaştırılan Polifenol Oksidaz (PFO) Enziminin Bazı Killerle İmmobilizasyonu*

Nuran AKBULUT¹, Halis ŞAKİROĞLU²

ÖZET: Bu çalışmada dereotundan (*Anethum graveolens*) Polifenol oksidaz enzimi (PFO) kısmi saflaştırılarak bazı killere immobilize edilerek bazı özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla önce dört farklı substrat için, optimum pH, optimum sıcaklık, optimum iyonik şiddet belirlendi. Daha sonra belirlenen optimum şartlarda bu substratlar için K_M ve V_{max} değerleri tespit edildi. İmmobilizasyon işlemi için farklı miktarlarda killer alınıp, 1 ml tampon çözelti içerisine 0.5 ml enzim ilave edilerek bir karışım oluşturulmuş daha sonra vortexlenerek immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. PFO enzim aktivitesi, katekol substratı varlığında 420 nm de spektrofotometrik yöntem kullanılarak ölçülmüştür. Bu aktivitelerden yararlanarak IC_{50} değerleri ve K_i sabitleri hesaplanmıştır.

Konsantrasyona bağlı olarak kil içindeki enzimin inhibisyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Buna göre; 0.066 g mL⁻¹; 0.040 g mL⁻¹; 0.020 g mL⁻¹; 0.0133 g mL⁻¹; 0.0066 g mL⁻¹ ve 0.0033 g mL⁻¹ konsantrasyonlarında üç farklı kilden numuneler hazırlanmıştır. Immobilize edilen enzim aktiviteleri, serbest enzim aktivitelerine göre yukarıdaki kil konsantrasyonlarında yeşil kil ile sırasıyla; %92, %86, %80, %75, %70 ve %68, sarı kil ile sırasıyla; %80, %79, %76, %75, %70 ve %69 kırmızı kil ile sırasıyla; %84, %81, %77, %72, %66 ve %65 inhibisyona uğradıkları ve yeşil kilin dereotu PFO enzimini diğer kırmızı ve sarı killere göre daha kuvvetle immobilize olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Dereotu, polifenol oksidaz, katekol, immobilizasyon, saflaştırma.

Purification and immobilization by certain clays of Poliphenol Oxidase (PFO) from Dill (*Anethum graveolens*)

ABSTRACT: In this study, certain properties of Poliphenol oxidase enzyme (PFO) was investigated after the enzyme was purified from dill and immobilized by certain clays. Optimum pH, temperature and ionic strength for four different substrates were determined. K_M ve V_{max} values for the substrates at optimum conditions were established. Immobilization was achieved by vortex after adding 0.5 mL enzyme to different amounts of clay and 1 mL buffer. PFO activity was measured spectrophotometrically at 420 nm using chatecol as the substrate. From the measurements the IC_{50} ve K_i values for the activity was calculated.

The percentage inhibition of the enzyme isolated from dill was calculated from various concentrations. The concentrations for three different clay samples were as follow: 0.066 g mL⁻¹; 0.040 g mL⁻¹; 0.020 g mL⁻¹; 0.0133 g mL⁻¹; 0.0066 g mL⁻¹ ve 0.0033 g mL⁻¹. Activity for the immobilized enzyme for the selected concentrations of the three various clays are as follow: green clay; 92%, 86%, 80%, 75%, 70%, 68% yellow clay; 80%, 79%, 76%, 75%, 70%, 69% ve red clay; 84%, 81%, 77%, 72%, 66%, 65%. These results suggest that PFO from dill are stronger immobilized by green clay compared to PFO immobilized by red and yellow clay.

Keywords: Dill, poliphenol oxidase, chatecol, immobilization, purification.

¹ Nuran AKBULUT (0000-0002-2250-9663), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

² Halis ŞAKİROĞLU (0000-0002-5742-5953), Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ağrı, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Halis ŞAKİROĞLU, hsakiroglu@agri.edu.tr

* Bu çalışma Nuran AKBULUT'un Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

GİRİŞ

Polifenol oksidaz; meyve ve sebzelerin zedemeleri, hasar görmeleri sırasında kararmalarından sorumlu önemli bir enzimdir. Bu enzim, moleküler oksijeni içeren ortamlarda monofenollerin o-hidroksilasyonu ve o-difenollerin; o-kinonlara oksidasyonunu katalizler (Shi ve ark., 2002). Bitki dokularının renklerinin esmerleşmesi ve koyu renkler alması meyve ve sebzelerin albenisini kaybetmekte bu durum ise üreticiler ve tüketiciler için önemli bir sorun oluşturmaktadır (Yang ve ark., 2008; Aydemir, 2010). Enzimatik esmerleşme olarak bilinen bu reaksiyonlar genellikle gıda endüstrisi için arzu edilmez. Zarar gören bitki dokularında meydana gelen kararma PFO enzimi katalizörlüğü eşliğinde gerçekleşen kimyasal bir reaksiyondur ve fenolik bileşiklerin oksijen varlığında kinonlara yükseltgenmesidir (Lee ve Withaker, 1995; Halim ve Montgomery, 1978; Heimdal ve ark., 1997; Hermann, 1974). PFO enzimi bitkilerde, kabuklu deniz hayvanlarında, mikroorganizmalarda ve funguslarda yaygın olarak bulunmaktadır (Pomerantz, 1963; Whitaker, 1972; Simpson ve ark., 1988).

Bitki hücrelerindeki PFO enzimi bulunduğu yerlere göre farklılık göstermekle birlikte genellikle hücrelerde renk maddelerini taşıyan plastitlerinde bulunur. Bu yüzden fenolik substratlar vakuollerde yer alır (Vaughn ve ark., 1988; Aydemir, 2010).

Günümüzde meyve ve sebzelerin raf ömrünün uzatılması ve esmerleşmelerinin engellenmesi konusunda PFO inhibisyonu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Demirbaş, 2006). Ancak inhibitör olarak kullanılan kimyasalların zararlı etkileri oldukça tehlikelidir. Bu yüzden zararlı kimyasalları inhibitör olarak kullanmanın yerine enzimin immobilize edilmesi ve enzimlerden maksimum şekilde yararlanmak için immobilizasyon çalışmaları yapılmaktadır. Enzimlerin çözünmeyen destek görevi gören materyaller (matriksler) yardımıyla suda çözünmeyen hale getirilmeleri immobilizasyondur (Telefoncu, 1997). Enzim immobilizasyonunda; adsorbsiyon, kovalent bağlanma, çapraz bağlanma ile tutuklama yöntemleri kullanılan metotlardan bazılarıdır. Enzimler kimyasal olarak kovalent bağlarla selüloz, sefadeks, agaroz, poliakrilamid, porlu seramik gibi suda çözünmeyen taşıyıcılara bağlanırlar. Doğada en yaygın bulunan kil grupları kaolin, illit ve montmorollit (semektit) kil mineralleridir (Alkan, 1999).

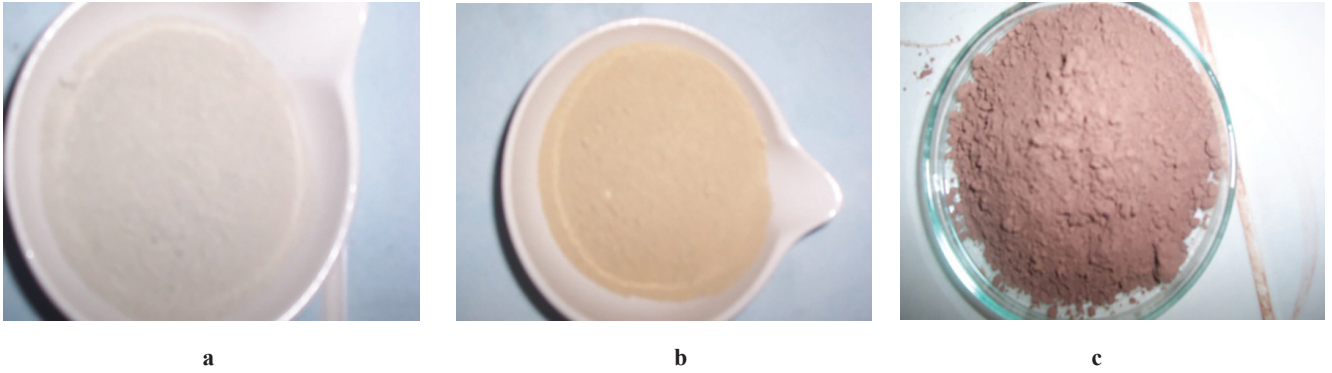
Khan ve arkadaşları (2006), amonyum sülfatla çöktürdükleri patates proteinlerinden bir adsorbant olan celite 545 üzerinde PFO'yu direkt immobilize etmişlerdir. Uruç (2007) tarafından katalaz enziminin lifli yapıda olmayan montmorillonit analsim kili üzerine immobilizasyonu araştırılmıştır. Yağar ve Sağiroğlu (2001), ayvadan elde ettikleri PFO enzimini Bentonit kiline immobilize etmişlerdir. Çalışmada termal ve depo kararlılığı araştırılmıştır. Bir yıllık zaman süresinde depo kararlılığı tespit edilmiş fakat yeniden kullanıma sahip olmadığını gözlemişlerdir. Demir ve arkadaşları (2007), Iğdır kayısısından Aktifleşmiş Sepharose 4-B-L Tirozin p-Amino Benzoik asit afinite kromatografisi kullanılarak saflaştırılmış PFO enzimini kile immobilize etmişlerdir.

Bu çalışma kapsamında PFO enzimi açısından zengin ve dört mevsim kullanılan dereotu, çadır ve allium sp. gibi otlu peynir yapımında kullanılır (Arslan, 1997; Erat ve ark., 1998; Şakiroğlu ve ark., 2008). Özellikle dereotunun fosfor, bakır, magnezyum, A ve C vitaminleri ile potasyum, kalsiyum, demir ve çinko yönünden çok zengin olması; ayrıca mide bulantısı, karın ağrılarının giderilmesi, sindirimi düzenleme, balgam çözücü ve idrar söktürücü olma, gaz sancılarının giderilmesi, süt artışı ve genel düzenleyici özelliklerine ek olarak zengin antioksidan kaynağı (Zheng ve ark., 1992; Al-Ismael ve Aburjai, 2004; Lisiewska ve ark., 2006) olması bakımından dereotu bitkisinden izole edilen PFO enziminin bazı kinetik özellikleri incelenerek kil immobilizasyonu amaçlanmıştır. Immobilizasyon montmorillonit killerle gerçekleştirilerek, immobilize enzimin inhibisyon türü, K_i sabitleri, IC_{50} değerleri ve depo kararlılığı gibi bazı biyokimyasal özellikleri incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmalarımızda kullanılan dereotu (*Anethum Graveolens*) taze olarak manavdan temin edildi. Kullanım anına kadar +4°C de muhafaza edildi. Kimyasallar ticari olarak Sigma Chemical Comp'dan, killer ise Anka Nano Teknoloji firmasından temin edildi. Deneysel çalışmalarda kullanmak üzere üç farklı kil numunesi (Yeşil, Kırmızı ve Sarı renkte) (Şekil 1.). Firmadan temin edilen kil (nanokil) örnekleri ($d < 0.002$ mm) etüvde (105 °C de) kurutulmuş ve daha sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 1. (a) yeşil, (b) sarı ve (c) kırmızı kil örnekleri (Anka nanoteknoloji firmasından alınan kil örnekleri)

Kil numuneler bünyelerinde farklı kil mineraller (montmorillonit, kaolin, illit ve klorit) bulundurmaktadır. Kırmızı, yeşil ve sarı renkte doğal kil numunelerin kil mineral içerikleri analiz sonuçlarından kil numunelerinde en fazla Semektit minerali (%60 Sarı Kilde, %45 Kırmızı Kilde, % 34 Yeşil Kilde), sonra sırası ile Klorit minerali (Kırmızı Kilde %27, Yeşil Kilde % 26), İllit minerali (Kırmızı Kilde %10, Yeşil Kilde % 22, Sarı Kilde %3) ve Kaolin minerali (Sarı Kilde %37, Kırmızı Kilde %18, Yeşil Kilde % 18) olduğu görülmektedir.

Yöntem

Homojenatın hazırlanması ve amonyum sülfat çöktürmesi

Ham ekstra hazırlamak amacıyla yaprak kısımlarından alınan 12 g dereotu parçalandı ve sıvı azot ile muamele edilerek toz haline getirildi. 25 ml % 0.05 PEG ihtiva eden 0.5 M fosfat tamponu (pH=6.3) içine alındı. Homojenat iki kat tülbentten süzülerek süzüntü +4° C, 13.500×g'de 30 dakika süre ile soğutmalı santrifüjde santrifüj edildi. Elde edilen süpernatant diğer saflaştırma basamaklarında kullanılmak üzere ayrıldı. Amonyum sülfat ile %70 doygunluğa getirildi. 13.500×g de +4°C de 50 dakika santrifüj edildi.

Çökelek (yaklaşık 6 ml kadar) pH=6.5 olan 0.2 M fosfat tamponunda çözüldü ve bu çözeltiden 100 µl kullanılarak aktivite ölçümü yapıldı. Amonyum sülfat çöktürmesi sonucu elde edilen enzim çözeltisi diyaliz torbasına yerleştirildi, enzimin içinde bulunduğu tampona karşı iki defa değiştirilmek suretiyle 24 saat süreyle diyaliz edildi. Diyaliz işlemi buzdolabı içinde (+4°C), magnetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirildi.

PFO'nun killerle immobilizasyonu

Belli miktarlarda (0.10, 0.06, 0.05, 0.03, 0.025, 0.02, 0.01, 0.0125, 0.006 ve 0.005 gram) killer (yeşil, sarı ve kırmızı) alınarak 1.0 ml fosfat tampon (pH=6.5, 0.2 M) çözeltisi ilave edilerek 30 dakika vortex ile karıştırıldı (Coşkun, 2007).

Bu tamponlu kil çözeltisi üzerine 0.5 ml enzim çözeltisi ilave edildi ve 10 dakika daha karıştırıldı. PPO enzimi ile kil immobilizasyonu bu şekilde gerçekleştirildi.

PFO enzim aktivitesi tayini

PFO enziminin aktivite ölçümlerinde spektrofotometrik metot kullanıldı ve absorbans ölçümleri 420 nm dalga boyunda yapıldı (Ponting ve ark., 1976). Aktivite ölçümü için 0.1 ml enzim + 2.8 ml tampon + 0.1 ml substrat (+ inhibitör) çözeltisi ilave edildi. Substratların en az yedi farklı konsantrasyonunda çalışıldı.

Tampon olarak 0.2 M pH= 5.5-9.0 aralığında fosfat tamponu ve pH= 3.5-5.0 aralığında 0.1 M sitrat / 0.2 M fosfat tamponu kullanıldı. Aktivite birimi olarak "1 ml enzim çözeltisi başına 1 dakikada absorbansta meydana gelen 0.001 birimlik değişim" kullanıldı.

Dereotu PFO enzimi ile ilgili kinetik çalışmalar

Dereotu polifenol oksidaz enziminin kinetik özelliklerini araştırmak üzere önce dört farklı substrat için, optimum pH, optimum sıcaklık, optimum iyonik şiddet ve katekol substratı için stabil pH belirlendi.

Daha sonra belirlenen optimum şartlarda bu substratlar için K_M ve V_{max} değerleri tespit edildi. Üç farklı kil çeşidi için katekol substratı ile inhibisyon türü, K_i sabitleri ve IC_{50} değerleri tespit edildi.

Optimum pH çalışmaları

Optimum pH çalışması, katekol, klorogenik asit, 3,4 dihidroksi fenil alanin ve gallik asit substratları kullanılarak yapıldı, pH=3.5-9.0 aralığındaki değerler için sitrat/fosfat, fosfat ve Tris/HCl tamponlarından oluşan bir dizi tampon çözelti hazırlandı. Enzimin gösterdiği aktiviteler spektrofotometrik olarak ölçüldü ve optimum pH değerleri Çizelge 1. de verildi.

Optimum sıcaklık çalışması

Optimum sıcaklık çalışmaları yine aynı substratlarla gerçekleştirildi. Substratların optimum pH'larında 5°C - 85°C sıcaklık aralığında çalışıldı. Tespit edilen optimum sıcaklık değerleri Çizelge 1.'de verildi.

İyonik şiddet etkisi çalışmaları

İyonik şiddet etkisi çalışmaları; katekol, klorogenik asit, 3,4 dihidroksi fenil alanin ve gallik asit substratlarıyla 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5 ve 1.0 M seri fosfat tamponlarıyla yapıldı. Bu esnada her substratın kendi optimal pH'sında çalışıldı. 2.8 ml tampon + 0.1 ml substrat küvete konulduktan sonra 0.1ml enzim çözeltisi pipetlenerek aktivite ölçümleri yapıldı.

Enzimin stabil olduğu pH'sının belirlenmesi çalışmaları

Enzimin stabil olduğu pH'yı belirlemek için 0.1 M sitrat / 0.2 M fosfat (pH=5.0-8.0) tamponları hazırlandı. Bu tamponların her birinden 0.6 ml alındı ve üzerlerine 0.4 ml enzim çözeltisi ilave edilerek 4 °C'de muhafaza edildi. Aktivite ölçümleri katekol substratı ile optimum şartlarda üç hafta boyunca ölçüldü. Sonuçlar inkübasyon süresine karşılık % Aktivite grafiği halinde verildi.

Farklı substratlar için optimal şartlarda K_M ve V_{max} değerlerinin bulunması

K_M ve V_{max} değerlerinin tespit edilmesi amacıyla; optimum şartlar (pH, sıcaklık ve iyonik şiddet)'da katekol ve klorogenik asit substratları için 0.41; 0.83; 1.67; 2.50; 3.33; 5.00 ve 6.66 mM, dopamin için 3.33; 6.67; 8.33; 10.00; 11.67; 13.33; 15.00 ve 16.67 mM ve gallik asit için 3.33; 6.67; 10.00; 11.67; 13.33; 15.00; 16.67 ve 18.33 mM substrat konsantrasyonlarında enzim aktivitesi ölçümleri yapıldı.

420 nm'de ölçülen aktivite değerleri reaksiyon hızı ($E.Ü \text{ mL}^{-1} \times \text{dak}^{-1}$) olarak alındı. $1/V-1/[S]$ değerleri bulunarak her bir substrat için Lineweaver-Burk

grafikleri çizildi. Çizilen grafiklerin doğru değerleri yardımıyla K_M ve V_{max} değerleri hesaplandı ve Çizelge 1. de verildi.

Farklı killer için K_i sabitleri ve IC_{50} değerlerinin bulunması

Killerin polifenol oksidaz enzimi üzerine inhibisyon etkisinin incelenmesi amacıyla üç farklı kil çeşidiyle altı farklı konsantrasyonda iki ayrı grup numuneler hazırlandı. 1. Grup numuneler de saptanan oranlarda kil tartılarak 1 ml tampon (0.2 M fosfat tamponu) ile iyice karıştırıldı, daha sonra 0.5 ml enzim çözeltisi ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Üstte kalan süpernatant ile aktivite ölçümü yapıldı. 2. Grup numuneler içine enzim konulmayıp ölçüm sırasında küvete ilave edildi. IC_{50} değerleri hesaplanırken 0.1 M katekol substratında çalışıldı. Kil konsantrasyonlarına karşılık absorban 420 nm'de köre karşı okundu (Kör olarak enzimin içinde bulunduğu 2.9 ml 0.2 M fosfat tamponu +0,1ml katekol kullanıldı).

Elde edilen absorban değerlerinden % Aktivite hesaplandı. % Aktivite-[I] grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak inhibisyonun %50 civarında olduğu üç farklı konsantrasyon değerleri tespit edildi. Bu grafik ve denklemlerden yararlanılarak her bir kil için IC_{50} değerleri hesaplandı.

Kil konsantrasyonlarından $1/V$ ve $1/[S]$ değerleri belirlenerek Lineweaver Burk grafikleri çizildi. Bu grafikler kullanılarak K_i değerleri tespit edildi. Enzim-kil adsorbsiyonunun depolama süresini belirlemek için; her üç kil içinde üç hafta boyunca aktivite tayin miktarları belirlendi.

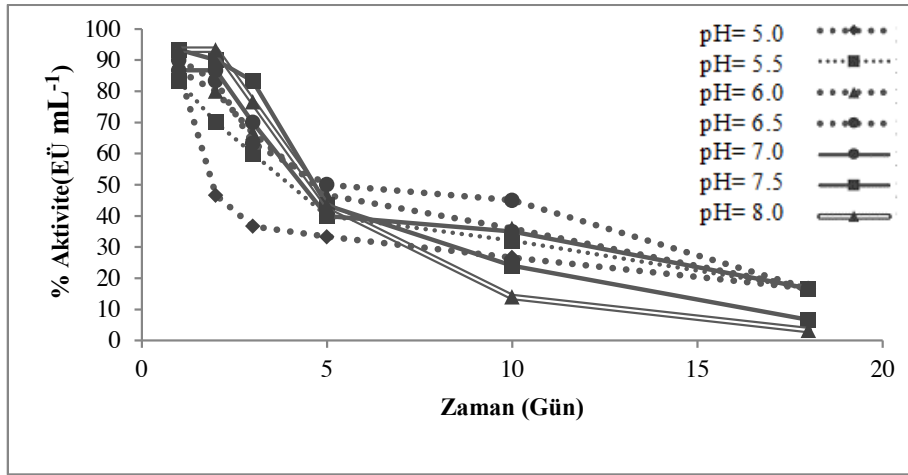
BULGULAR VE TARTIŞMA

Dereotu PFO Enzimi İçin Kinetik Çalışmalar

Dereotu PFO enziminin kinetik özelliklerini araştırmak üzere önce dört farklı substrat için, optimum pH, optimum sıcaklık, optimum iyonik şiddet belirlendi. Daha sonra belirlenen optimum şartlarda bu substratlar için K_M ve V_{max} değerleri tespit edildi. Çizelge 1'de gösterildi. Enzimin stabil olduğu pH çalışması sonuçları belirli zaman aralıklarında (1. ,2., 3. ,5. ,10. ve 18. günlerde) 0.1 M katekol substratı ile optimum şartlarda (0.2 M fosfat tamponu pH=6.5 ve 10 °C de) belirlendi. Elde edilen değerler Şekil 2. de grafik halinde gösterildi ve stabil pH'nın 6.5 olduğu bulundu.

Çizelge 1. Dereotu PFO enziminin substrat spesifitesi ile ilgili bulunan sonuçlar

Substrat	Optimum pH	Optimum sıcaklık °C	K_M (M)	V_{max} (EÜ mL ⁻¹ ×dak ⁻¹)	V_{max}/K_M (EÜ mmol ⁻¹ .s ⁻¹)
Katekol	6.5	10	1.57×10^{-3}	526.31	5 587.15
Klorojenik asit	5.5	10	2.91×10^{-4}	416.66	23 863.68
3,4 dihidroksi fenil alanin	5.0	55	$6,10 \times 10^{-2}$	204.08	55.76
Gallik asit	9.0	45	7.10×10^{-2}	70.92	16.64



Şekil 2. Dereotu PFO enzimi için 0.1 M katekol substratı ile elde edilen stabil pH grafiği

IC_{50} değerleri hesaplanırken 0.1 M katekol substratında çalışıldı. Kil konsantrasyonlarına karşılık absorbans 420 nm'de köre karşı okundu (Kör olarak enzimin içinde bulunduğu 2.9 ml 0.2 M fosfat tamponu +0,1ml katekol kullanıldı). Elde edilen absorbans değerlerinden % Aktivite hesaplandı. % Aktivite-[I] grafikleri çizildi. % 50 inhibisyona sebep olan kil konsantrasyonları belirlenmiştir.

Elde edilen IC_{50} değerleri Çizelge 2-3'de verildi. Farklı killerin K_i sabitinin bulunmasına yönelik çalışmalarda katekol substratı kullanıldı. Önce kilsiz ortamda farklı substrat konsantrasyonlarında aktivite ölçümleri yapıldı. Daha sonra aynı substrat konsantrasyonlarıyla üç farklı sabit kil konsantrasyonlarında çalışıldı

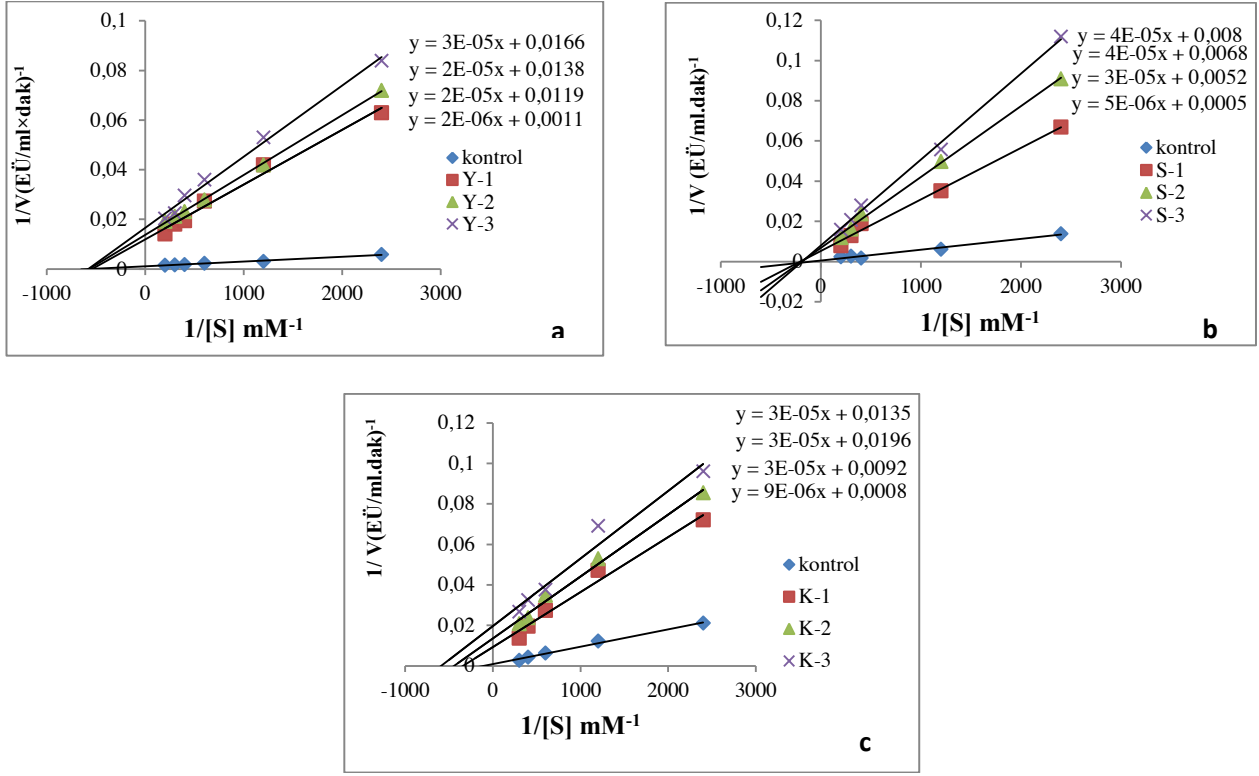
Elde edilen sonuçlardan $1/V$ ve $1/[S]$ değerleri hesaplanarak Lineweaver-Burk grafikleri çizildi. bu grafiklerden yararlanarak K_i değerleri ve inhibisyon

türleri belirlendi. Elde edilen değerler Çizelge 2. de verildi.

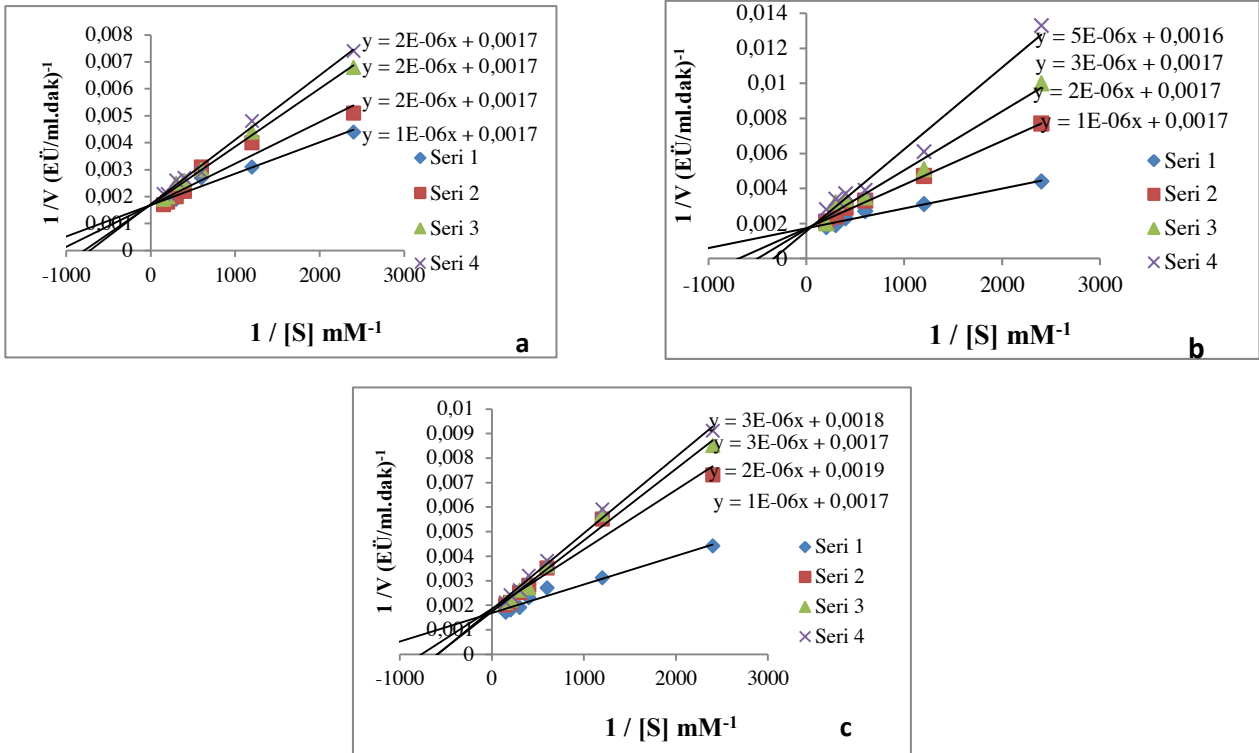
Aynı işlemler enzimi ölçüm sırasında katılan tampon içinde bulunan kil çözeltisi içinde uygulandı. İmmobilize killerin K_i sabitlerini bulmak için; substrat konsantrasyonlarına bağlı olarak aktiviteler belirlendi.

Aktivite değerlerine bağlı olarak %50 inhibisyona sebep olan kil İmmobilize edilen PFO enziminin K_i sabitlerinin bulunması amacıyla; immobilize olmayan serbest enzim ortamında farklı substrat konsantrasyonlarında aktivite ölçümleri yapıldı.

Aynı substrat konsantrasyonlarıyla üç farklı sabit immobilize kil konsantrasyonlarında çalışıldı. Elde edilen sonuçlardan $1/V$ ve $1/[S]$ değerleri hesaplanarak Lineweaver-Burk grafikleri çizildi. Hesaplanan K_i değerleri ve inhibisyon türleri Çizelge 3'de verildi.



Şekil 3. a)Yeşil, b)Sarı, c)Kırmızı kil ile immobilize edilen dereotu PFO enzimi aktivitesi üzerine inhibisyon etkisi



Şekil 4. a)Yeşil, b)Sarı, c)Kırmızı kil ile Dereotu PFO enzimi ölçüm sırasında katılan killer için inhibisyon etkisi

Çizelge 2. Dereotu PFO enziminin kil immobilizasyonu sonucu elde edilen IC_{50} ve Lineweaver-Burk grafiklerinden bulunan ortalama K_i değerleri

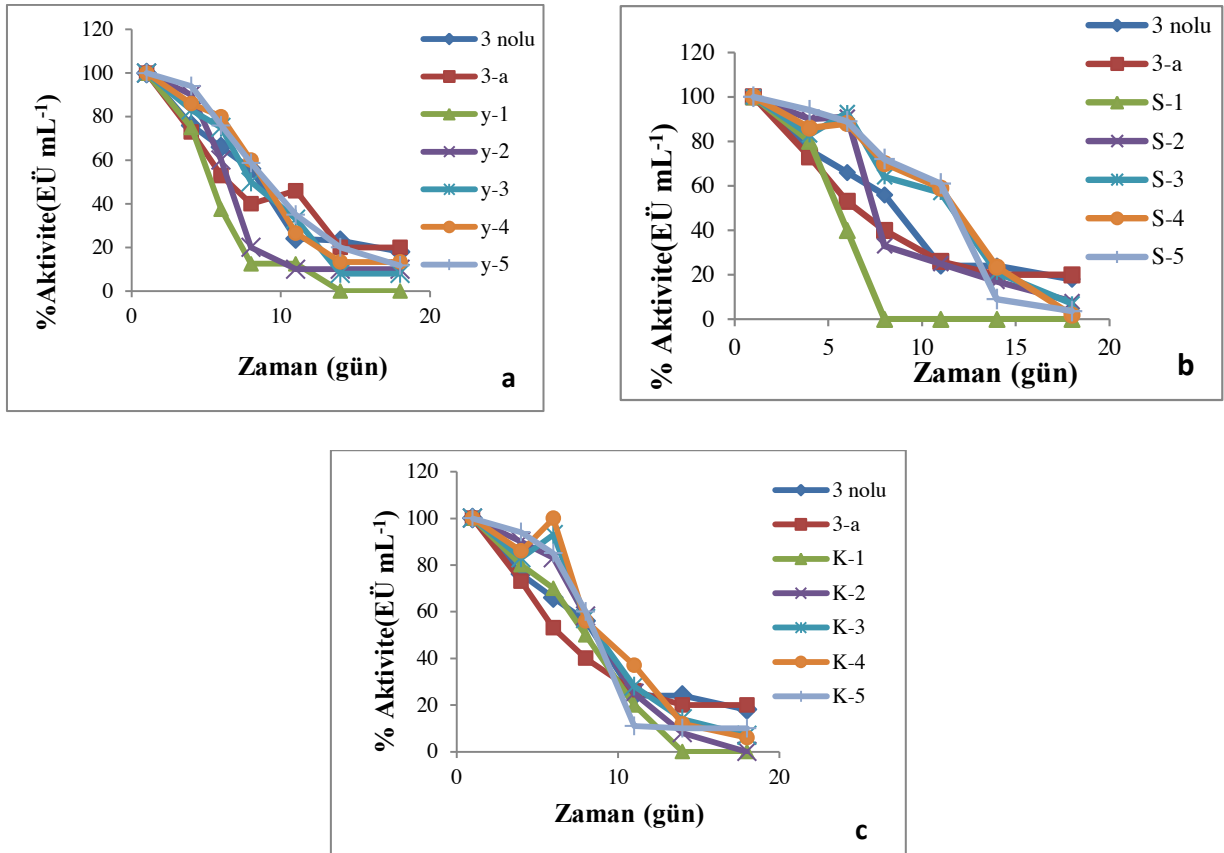
Kil Cinsi	İmmobilize enzim için $[I]_{50}$ değerleri (M)	K_i Ortalama Değerleri	İnhibisyon Türü
Yeşil kil	2.9×10^{-2}	1.46×10^{-2}	Yarışmasız
Sarı kil	7.2×10^{-2}	8.9×10^{-4}	Yarışmasız
Kırmızı kil	4.9×10^{-2}	7.57×10^{-4}	Yarı yarışmalı

Çizelge 3. Dereotu PFO enziminin immobilize olmamış durumu için elde edilen IC_{50} ve Lineweaver-Burk grafiklerinden bulunan K_i değerleri

Kil Cinsi	İmmobilize olmamış enzim için $[I]_{50}$ değerleri (M)	Ortalama K_i Değerleri (M)	İnhibisyon Türü
Yeşil kil	6.04×10^{-1}	4.83×10^{-3}	Yarışmalı
Sarı kil	2.32×10^{-1}	2.76×10^{-3}	Yarışmalı
Kırmızı kil	2.63×10^{-1}	2.27×10^{-3}	Yarışmalı

Depolama kararlılığı için; yine üç farklı kil çeşidi farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak askorbik asit katılan(3-a) ve normal hazırlanan numune(3 nolu) ile üç hafta boyunca aktivite ölçümü yapıldı.

Grafikler Şekil 5’de gösterildi. İmmobilize enziminin killerle inhibisyon dereceleri hesaplanarak Çizelge 4’te verildi.

**Şekil 5.** a) Yeşil, b) Sarı, c) Kırmızı kil ile immobilize edilen dereotu PFO enziminin %Aktivite-zaman (depo kararlılığı) grafiği

Çizelge 4. İmmobilize enzimin üç farklı kildeki inhibisyon dereceleri

Kil konsantrasyonu (g.L ⁻¹)	İnhibisyon Derecesi (%)				
	0.066	0.040	0.020	0.0133	0.0066
Yeşil kil	92	86	80	75	70
Sarı kil	80	79	75	75	70
Kırmızı kil	84	81	77	72	66

SONUÇ

Dereotu her mevsim soframızda bulunan tadı ve kokusu ile tercih edilen antioksidan kaynağı bir sebzedir. Bunun yanında PFO enzimi açısından oldukça zengindir. PFO enzimi herhangi bir sebeple zarar gören dokulardaki esmerleşmenin kaynağı olarak bilinmektedir. Dereotundaki hızlı kararına, istenmeyen renk değişimi bizi bu konuda çalışmaya sevk etmiştir. Çalışmamızda dereotundan elde ettiğimiz PFO enziminin belirlediğimiz bazı özellikleri incelenerek, kil ile immobilizasyonunu gerçekleştirildi. Dereotu PFO enzimi ile ilgili kinetik çalışmalardan önce uygun bir substrat ve bu substrat için optimum şartların belirlenmesi gerekiyordu. Bu amaçla pH, sıcaklık ve iyonik şiddetin etkisi incelendi.

Optimum pH çalışması, optimum pH değerlerini belirlemek amacıyla katekol, klorojenik asit, 3,4 dihidroksi fenil alanin ve gallik asit substratları kullanılarak yapıldı.

İmmobilize kil çalışmalarında ise; yeşil, sarı ve kırmızı kil numuneleri kullanıldı. Bu immobilize enzimler için elde edilen Ki değerleri sırasıyla 1.46×10^{-2} , 8.9×10^{-4} , 7.57×10^{-5} M olarak bulundu. İmmobilize enzimlerden yeşil kil ve sarı kil ile yapılan immobilizasyonların yarışmasız, kırmızı kil ile yapılan immobilizasyonun ise yarı yarışmalı inhibisyon etkisi gösterdiği belirlendi (Çizelge 2,3). Elde edilen değerlere göre immobilizasyon sonucu dereotundan elde edilen PFO enzimi için en etkili inhibitör etkisini kırmızı kilin gösterdiği belirlendi. Dereotundan elde edilen PFO enzimi için 10 mM katekol substratı ile %50 inhibisyona sebep olan immobilize enzim

konsantrasyonları Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelgede verilen IC_{50} değerleri, sırasıyla yeşil kil için 2.99×10^{-2} M, kırmızı kil için 4.90×10^{-2} M, sarı kil için 7.2×10^{-2} M’dir. İmmobilize olmamış enzim çözeltilerinde ise, PFO enzimi spektrofotometrik ölçüm esnasında kil çözeltilisine karıştırıldı. Burada da yine substrat olarak katekol kullanıldı. %50 inhibisyona sebep olan enzim konsantrasyonları Çizelge 2’de verilmiştir. Buna göre IC_{50} değerleri yeşil kil için 6.04×10^{-1} M, sarı kil için 2.32×10^{-1} M ve kırmızı kil için 2.63×10^{-1} M’dir. İmmobilize olmayan enzimler için elde edilen Ki değerleri sırasıyla (yeşil, sarı ve kırmızı kil) 4.83×10^{-3} , 2.76×10^{-3} , 2.27×10^{-3} M olarak bulundu. İnhibisyon etkileri her üç tür içinde yarışmalıdır. (Çizelge 3.). Elde edilen değerlere göre kırmızı kilin diğer killere oranla daha fazla inhibisyon etkisi gösterdiği belirlendi.

Sonuç olarak; Enzimin optimum pH’sı katekol substratı için pH=6.5, Optimum sıcaklık çalışması katekol substratı için 10°C bulunmuştur. Optimum şartlarda yapılan kinetik çalışmalar; en etkili substrat olarak klorojenik asit olarak bulunmasına rağmen katekol substratı ile yapılmış ve daha etkili sonuçlar alınmıştır.

İmmobilizasyon çalışmalarında ise; kırmızı kil ile yapılan immobilizasyonun diğer killere yapılan immobilizasyona göre daha fazla inhibitör etkisi gösterdiği anlaşılmıştır. İmmobilizasyon çalışmaları sonucuna göre; immobilize edilen enzimin aktiviteyi korumadığı gözlemlendi. Ancak inhibitör görevi gördüğü, sebze ve meyvelerin killere muhafaza edilerek daha uzun süre kullanılabilceği ve kimyasal işlemlere oranla insan sağlığı açısından daha uygun olacağı kanaatine varıldı.

KAYNAKLAR

- Al-Ismael KM, ve Aburjai T, 2004. Antioxidant activity of water ve alcohol extracts of chamomile flowers, anise seeds ve dill seeds. *Journal of Food Science and Technology*, 84 (2): 173-178.
- Alkan S, 1999. Katalaz enziminin sepiolit, bentonit ve kaolin killeri üzerine adsorpsiyonu ve kinetiğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van
- Arslan O, Temur A, Tozlu I, 1997. Polyphenol Oxidase from *Allium* sp. *Journal of Agriculture ve Food Chemistry*, 45: 2861-2863.
- Aydemir T, 2010. Selected kinetic properties of polyphenol oxidase extracted from *Rosmarinus Officinalis* L. *International Journal of Food Properties*, 13: 475-485.
- Coşkun G, 2007. Glutatifon-S-Transferaz enziminin farklı taşıyıcılarda immobilizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi. Ege Üniversitesi Doktora Tezi, İzmir, 118s
- Demir H, Gür A, Yıldız, Gür T, 2007. Iğdır Kayısısından Polifenol Oksidaz Enziminin Kil İmmobilizasyonu ve Karakterizasyonu. 21. Ulusal Kimya Kongresi. BIY0 24 P, Malatya
- Demirbaş Ö, 2006. Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomakromoleküllerinin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
- Erat M, Sakiroglu H, Kufrevioglu O. I, 2006. Purification ve Characterization of Polyphenol Oxidase from *Ferula* sp., *Food Chemistry*, 95: 503-508.
- Halim DH ve Montgomery MW, 1978. Polyphenol oxidase of d'anjou pears (*Pyrus communis*, L.). *J. Food Sci.*, 43: 603-606.
- Heimdal, H, Bro, R, Larsen, LM ve PFO II, L, 1997. *J. Agric. Food Chem.*, 45: 2399-2406.
- Hermann K, 1974. Über die Phenolischen Inhaltsstoffe des Obstes. *Erwerbsastbau*, 16: 1.
- Khan, AA, Akhtar S, Husain, Q, 2006. Direct immobilization of polyphenol oxidases on Celite 545 from ammonium sulphate fractionated proteins of potato (*Solanum tuberosum*), *Journal of Molecular Catalysis*, 40: 58-63.
- Lee C, Yve Withaker JR, 1995. Enzymatic Browning ve Its Prevention. American Chemical Society, Washington, DC.
- Lisiewska Z, Kmiecik W, Korus A, 2006; Content of vitamin C, carotenoids, chlorophylls ve polyphenols in green parts of dill (*Anethum graveolens* L.) depending on plant height. *Journal of Food Composition ve Analysis*, 19: 134-140
- Pomerantz, SH, 1963. Separation, purification ve properties of two tyrosinases from Hamster Mclanoma. *J. Biol. Chem.*, 238: 2351.
- Ponting JD, 1960. The control of enzymatic browning of fruits, food enzymes. H.W., Schultz, ed., Avi Publ. Co., Inc, Westport, c.t.
- Shi, C, Liu Q, Dai Y, Xie Y, Xu X, 2002. The mechanism of azide activation of polyphenol oxidase II from tobacco. *Acta Biochimica Polonica*, 49 (4): 1029-1035.
- Simpson BK, Marshall MR, Otwell SW, 1988. Polyphenol oxidases from pink ve white shrimp: kinetic ve other properties. *J. Food Biochem.*, 12: 205-217.
- Şakiroğlu H, Öztürk AE, Pepe AE, Erat M, 2008. Some Kinetic Properties of Polyphenol Oxidase Obtained from dill (*Anethum Graveolens*) J.O. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23 (3): 380-385.
- Telefoncu A, Ed., 1997. Enzimoloji, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir
- Uruç H, 2007. Katalaz Enziminin (E.C.1.11.1.6) Montmorilonit Analsim Kili Üzerine İmmobilizasyonu ve Kinetiğinin İncelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van
- Vaughn KC, Lax AR, Duke SO, 1988. Polyphenol oxidase: the chloroplast oxidase with no established function. *Physiol Plant*, 72: 659-665.
- Whitaker J R, 1972. Principles of Enzymology for the Food Sciences, Marcel Dekker. New York, Chapters, 22-24.
- Yağar H, Sağıroğlu A, 2002. Non-Covalent İmmobilization Of Quince (*Cydonia oblonga*) Polyphenol Oxidase on Alumina. *Acta Chim. Slov.*, 49: 893-902
- Yang CP, Fujita S, Ashrafuzzaman MD, Nakamura N, Hayashi N, 2008. Purification ve characterization of polyphenol oxidase from banana (*Musa sapientum* L.) pulp. *Journal of Agriculture ve Food Chemistry*. 48: 2732-2735.
- Zheng GQ, Kenney PM, Lam LK. 1992, Anethofuran, carvone, ve limonene: potential cancer chemopreventive agents from dill weed oil ve caraway oil *Planta Medica*, 58(4): 338-41.

Fotovoltaik İnce Film Olarak Elektrokimyasal Depozit Edilmiş Cu-Grafen ve Cu₂O-Grafen Nanokompozitler*

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN¹, Tuba ÖZNÜLÜER², Ümit DEMİR²

ÖZET: Bu çalışmada, Au ve indiyum kalay oksit (ITO) elektrotlarda bakır iyonlarının ve grafen oksitin sulu süspansiyonlarından eş zamanlı olarak indirgemesine dayanan Cu-grafen ve Cu₂O-grafen nano yapılarının elektrokimyasal büyümesine yeni bir yaklaşım sunulmaktadır. Elde edilen kompozit nano yapılar, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD), fotoluminesans spektroskopi (PL) ve foto-akım ölçümleri ile karakterize edildi. Deney sonuçları, Cu-grafen ve Cu₂O-grafen kompozit film yapılarının, uygulanan potansiyel ve deney ortamı ile kolayca kontrol edilebildiğini göstermektedir. Sentezlenen Cu-grafen ve Cu₂O-grafen nanokompozit fotoelektrotlar; iyi fotovoltaik özellikler sergilerler ve güneş enerjisi dönüşümündeki uygulamalar için kullanılabilirler.

Anahtar Kelimeler: Bakır oksit, Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit, grafen temelli nanokompozit, fotovoltaik elektrot.

Electrochemically Deposited Cu-Graphene and Cu₂O-Graphene Nanocomposites for Thin Film Photovoltaics

ABSTRACT: In this study, we present a new approach to electrochemical growth of Cu-graphene and Cu₂O-graphene nanostructures that are based on simultaneous reduction of copper ions and graphene oxide from an aqueous suspension on Au and indium tin oxide (ITO) electrodes. The obtained composite nanostructures were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectroscopy (PL), and photocurrent measurements. The experimental results show that structures of Cu-graphene and Cu₂O-graphene composite films can be easily controlled by application potential and experimental media. The resulting Cu-graphene and Cu₂O-graphene nanocomposites photoelectrodes exhibits good photovoltaic properties and could be used for applications in solar energy conversion.

Keywords: Copper oxide, Electrochemically reduced graphene oxide, graphene based nanocomposite, photovoltaic electrode.

¹ Hülya ÖZTÜRK DOĞAN (0000-0002-4072-7744), Atatürk Üniversitesi, Erzurum M.Y.O., Kimya, Erzurum, Türkiye

² Tuba ÖZNÜLÜER (0000-0002-4072-7744), Ümit DEMİR (0000-0002-4072-7744), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hülya Öztürk DOĞAN, hdogan@atauni.edu.tr

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

GİRİŞ

Son yıllarda araştırmacılar özellikle petrol, kömür ve benzeri fosil yakıtların rezervlerinin gün geçtikçe azalması ve çevreye verdikleri zararlı atıklar nedeniyle yenilenebilir, temiz enerji teknolojilerine ve bunların kullanılması ile ilgili çalışmalara yoğunlaşmışlardır (Sun et al., 2011). Yenilenebilir enerji elde etme yöntemleri arasında, belki de en ilgi çekici olanı, sınırsız kullanım potansiyeline sahip ve yenilenebilir güneş ışığından yararlanarak elektrik üreten fotovoltaik enerji teknolojisidir. Fotoelektrokimyasal hücre sisteminde TiO_2 esaslı malzemeler, çevresel zararlarının düşük olması nedeniyle en çok kullanılan yarıiletken oksit fotokatalizörlerdir (Nakata and Fujishima, 2012; Fujishima et al., 2008). Bununla birlikte, düşük adsorpsiyon kabiliyetleri, yük taşıyıcılarının yüksek rekombinasyon hızları ve ışık kullanımı gibi fotokatalitik aktivitenin artmasını engelleyen sayısız dezavantajlara sahiptirler (Chen and Mao, 2007). TiO_2 'e güçlü bir alternatif oluşturacak bakır oksit (Cu_2O) ise nispeten daha az ilgi çekmiştir. Cu_2O bir p-tipi yarıiletkenidir ve güneş pili uygulamaları için uygun olmasını sağlayan 2 eV'luk direkt enerji aralığına sahiptir (Jongh et al., 2000). Cu_2O , uygun bir elektrolit çözeltisinde metal iyonlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucunda hazırlanabilecek birkaç p-tipi yarıiletkeninden biridir. Tek kristal Cu_2O 'in fotokatodik şartlar altında bakıra indirgenebileceği bilinmektedir. Ancak son yıllarda Hara ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışmada; UV ışığı ile aydınlatılmış Cu_2O partiküllerinin suyun ayrıştırılmasında bir katalizör olarak çalışırken uzun süreli denge gösterdiği belirlenmiştir. Düşük maliyetli, su ortamında korozyona uğramayan ve yüksek katalitik aktivite gösteren fotoelektrotların gelişimi için bu malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Yarı metal veya sıfır bant enerjili yarıiletken olmasının yanı sıra grafen, yüksek elektrik ve termal iletkenlik, kuantum hall etkisi, transparanlık, esneklik, hafiflik ve çok yüksek mukavemetlik gibi özelliklere sahiptir (Rao et al., 2009). Grafitin oksitleyicilerle etkileştirilmesi ile üretilen grafen oksitin (GO) kimyasal, elektrokimyasal ya da termal indirgenmesi grafen üretmede en popüler yöntemlerden biri olarak düşünülmektedir. Grafen esaslı malzemeler, şeffaf iletken elektrotlar, süperkapasitörler, optoelektronik

cihazlar, kompozitler ve katalizörler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Stankovich et al., 2006). Işıklı çalışan CO_2 redüksiyon katalizörleri olarak Cu_2O /indirgenmiş grafen oksit (RGO) kompozitlerinin, tek başına Cu_2O veya RGO'ya göre çok daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdikleri ve güneş enerjisi uygulamalarında kullanılabilecek kalitede oldukları belirlenmiştir. Bu durum, sentezlenen kompozitin kendisini oluşturan bileşenlere kıyasla hem daha büyük yüzey alanına sahip olması ve hem de Cu_2O ve RGO tabakaları arasındaki sinerjik etkiyle açıklanabilir (An et al. 2014). Literatürde Cu /RGO ve Cu_2O /RGO kompozitlerinin sentez metotları için genellikle, basit çözelti metodu, kimyasal buhar depozisyonu ve tabaka-tabaka depozisyon tekniği gibi ön depozit edilen grafen oksit (GO) kaplamalarının kimyasal veya elektrokimyasal redüksiyonundan sonra, metal iyonlarının elektrokimyasal depozisyonunu içeren yöntemler rapor edilmiştir (Xie et al., 2014). Grubumuz tarafından ise son yıllarda GO'nin sulu süspansiyonuna sabit bir redüksiyon potansiyelinin uygulanmasıyla GO'nin iletken grafene elektrokimyasal olarak indirgenmesinin sağlanabileceği gösterilmiştir (Öztürk Doğan et al., 2013). Diğer sentez yöntemlerinden farklı olarak bu metotta grafen tabakaları, hidrazin gibi herhangi zararlı bir kimyasal, pahalı kalıp ajanları veya yorucu hidrotermal işlemleri içermeyen bir elektrokimyasal yöntem ile sentezlendi. Bu çalışmada, ilk kez oda şartlarında Au ve ITO elektrotlar üzerinde Cu^{2+} ve GO içeren sulu çözelti içerisinde Cu /grafen ve Cu_2O /grafen kompozitlerinin tek basamaklı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar

Grafen oksit süspansiyonu ile $CuSO_4$, H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve KNO_3 gibi deneydeki tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Nanokompozit Elektrotların Hazırlanışı

Nanokompozit elektrotların elektrokimyasal sentezi 3 elektrotlu hücre sisteminde gerçekleştirildi. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar için çalışma elektrodu olarak Au ve fotoakım performans ölçümleri

için de indiyum kalay oksit (ITO) elektrot kullanıldı. ITO elektrodun temizliği için öncelikle ITO sabunlu suyla temizlenip yıkandıktan sonra, 10 dakika aseton ve 10 dakika etanol içerisinde ultrasonik banyoda temizlenerek destile su ile yıkanmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt ve referans olarak da Ag/AgCl (doygun KCl) referans elektrodu tercih edildi.

Bu çalışmada, ilk kez oda şartlarında Au ve ITO elektrotlar üzerinde Cu/grafen ve Cu₂O/grafen kompozitlerinin aynı çözelti içerisinde tek basamaklı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi. Katodik elektrokimyasal depozisyon ile Cu ve Cu₂O nanoyapılarının oluşumu esnasında grafen oksitin de eş zamanlı olarak grafene elektrokimyasal indirgenmesi sağlandı. Bu doğrultuda ilk olarak, elektrokimyasal ko-depozisyonda önemli bir parametre olan ortak depozisyon potansiyelinin belirlenmesi için her bir bileşenin ayrı ayrı çözeltilerinde voltametri çalışmaları yapıldı. Gerek literatürde ve gerekse kendi grubumuz tarafından elektrokimyasal davranışı oldukça iyi bilinen bakırın adsorpsiyon ve sıyrılma özellikleri, daha önce grubumuz tarafından GO için optimize edilen şartlar altında oksijensiz ve oksijenli ortamlarda incelendi.

Cu/grafen nanokompozit elektrotlarının elektrokimyasal sentezinde; 1 mM CuSO₄ ve 0.05 M H₂SO₄ içeren çözelti ile 1 mg GO/10 mL 0.1 M KNO₃ süspansiyonu eşit hacimlerde olacak şekilde karıştırılarak kullanıldı. Bu karışımda hem Cu²⁺ iyonlarının hem de GO'nin elektrokimyasal indirgenebilmesini sağlamak için potansiyel değeri olarak -600 mV değeri belirlenmiştir. -600 mV sabit bir potansiyelin 1 saatlik süre ile uygulanması sonucunda nanokompozit modifiye elektrotlar (Cu/grafen/Au ve Cu/grafen/ITO) elde edilmiştir. Cu₂O/grafen/Au veya Cu₂O/grafen/ITO elektrotları ise; 2 mM CuSO₄ ve 0.1 M Na₂SO₄ içeren elektrolit ortamından 1 saatlik süre boyunca 3 mL/dak. akış hızında oksijen gazı geçirildiği bir ortamdan -500 mV'ta sabit potansiyelli elektroliz ile elde edilmiştir.

Makine ve Teçhizat

Elektrokimyasal depozisyon için BAS 100B tipi işlemsel yükselteçli bir potansiyostat kullanıldı. Kristal yapı analiz çalışmaları, Cu-K α ($\lambda=1,5405$ Å) kaynaklı, Rigaku-2200 D/Max marka X-ışınları difraktometresi ile yapıldı. Raman spektroskopik

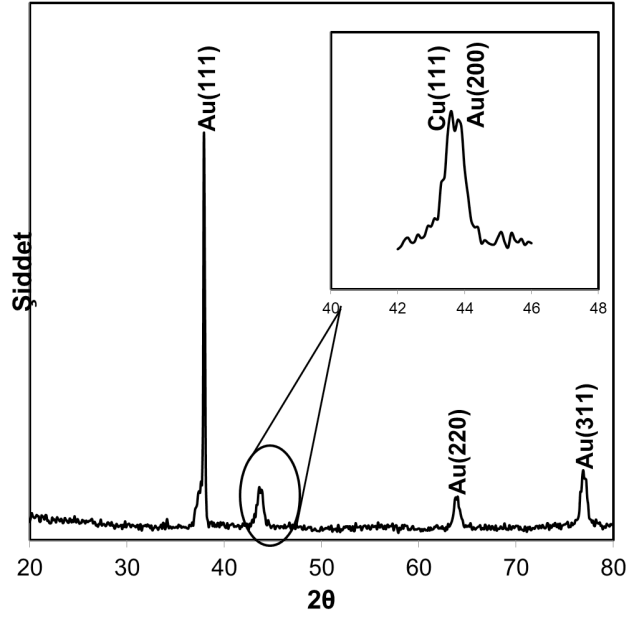
ölçümleri Horiba Jobin Yvon marka geri saçılma geometrisinde ayna odaklı mikroraman sistemi kullanılarak ölçüldü. 532 nm diyot lazer uyarma kaynağı kullanılarak Raman sinyali soğutmalı CCD kamera ile toplanmıştır. Fotoelektrokimyasal ölçümler için ITO üzerinde oluşturulan nanoboyuttaki metal oksit-grafen kompozit filmlerin fotoakım performansları, üç elektrotlu sistemde temsili oluşturulmuş güneş ışığı altında değerlendirildi. Fotoakım yoğunluğu bir Solar Light-16S marka solar simülatör kullanılarak AM 1.5 G'lik (100 mW.cm⁻²) bir ışınım altında kaydedildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

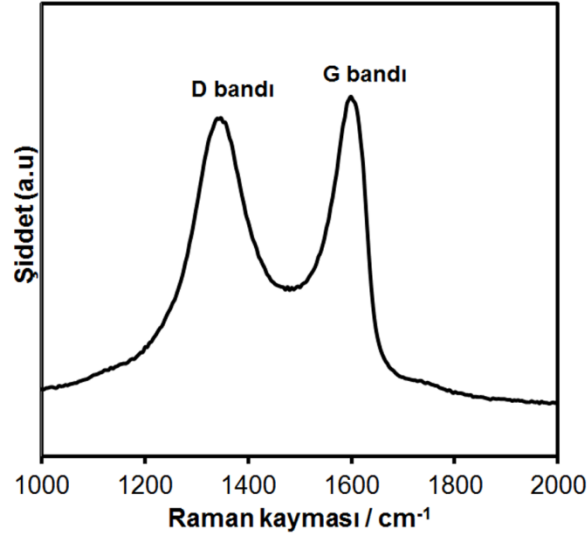
Nanokompozit Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen nanokompozit elektrotların yapısal incelemelerinde XRD, XPS, Raman ve EDS teknikleri, morfolojik karakterizasyonlarında ise SEM tekniği kullanılmıştır. Cu-grafen kompoziti için alınan XRD spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. Spektrum üzerinde substrat olarak kullanılan Au elektroda ait kırınım pikleri haricindeki 43.3°'de gözlenen yansıma ise metalik Cu'nin (111) kristal yönelimine aittir ve JCPDS-4-0836 kart numarası ile uyumludur. Elde edilen XRD spektrumunun bu bölgesinde 42.3°'de herhangi bir yarılmamanın olmaması saf metal Cu depozisyonunu desteklemektedir. Grafen-metal kompozitlerde metal parçacıklarının depozisyonu ile grafen tabakalarının birbirlerinden uzaklaşması ve sınırlı miktarından dolayı metale ait pik şiddetlerine kıyasla grafene ait XRD kırınım pik şiddeti daha küçük olmakta (Chen et al., 2011) ve hatta XRD spektrumunda görülmeyebilmektedir (Wang et al., 2016). Literatürdekine benzer davranış tarafımızdan Cu-grafen kompoziti için de gözlenmiştir.

Cu-grafen kompozitine ait alınan Raman spektrumunda; D bandı 1330 cm⁻¹ ve G bandı 1590 cm⁻¹ frekans değerlerinde gözlenmiştir (Şekil 2). Çıplak Au elektrot üzerinde daha önce grubumuz tarafından sentezlenen elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit yapısı ile karşılaştırıldığında; D ve G bantlarına ait frekans değerlerinin kaydığı görülür (ÖztürkDoğan et al., 2013). Bu kaymanın kompozit malzemedeki metal parçacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gao et al., 2010).



Şekil 1. Au elektrot üzerinde elektrodepozit edilen Cu-grafen kompozitine ait XRD spektrumu



Şekil 2. Cu-grafen nanokompozitine ait Raman spektrumu

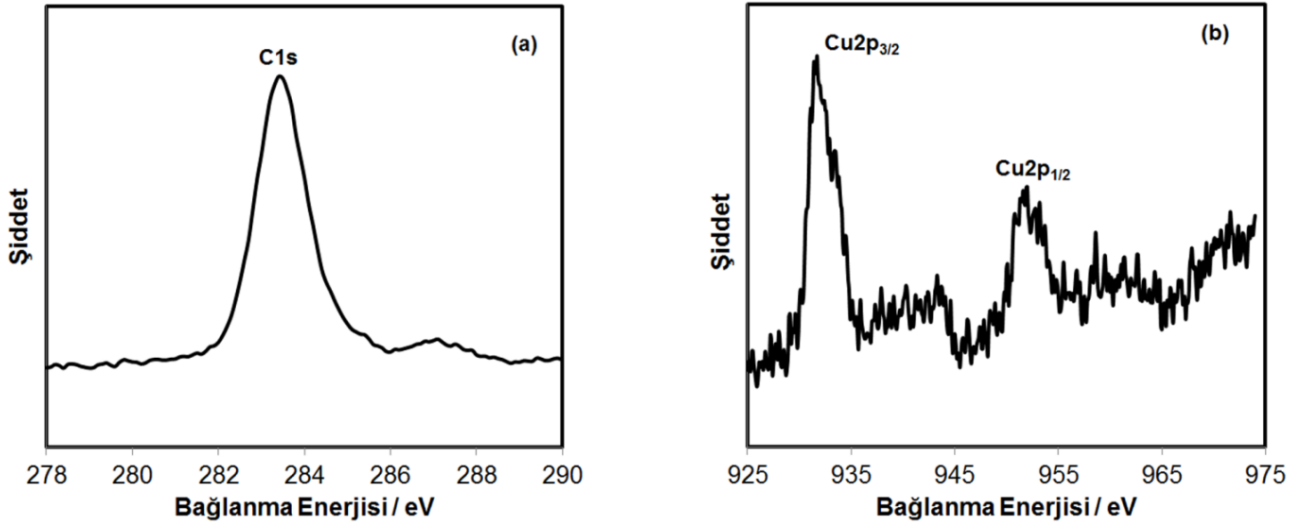
Ayrıca XPS ölçümleri kullanılarak kompozit malzemedeki metal ve karbon yapılarına ait bağ enerjileri ölçülmüş ve metal/metal oksit veya karbon/karbonil gibi yapısal farklılıklar belirlenmiştir. Cu-grafen kompoziti için alınan XPS spektrumu (Şekil 3a) incelendiğinde Cu elementinin 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} orbitallerinde bulunan elektronlardan kaynaklanan farklı enerji seviyelerine ait 2 pik göze çarpmaktadır (Gao et al., 2010). 932 ve 954 eV'larda yerleşik bu piklerin pozisyonları,

şekilleri ve şiddetlerine bakılarak değerlendirildiğinde metal bakır yapısına karşılık geldiği anlaşılır. Metalik Cu'nun oksit yapısında olması yani Cu'nun (+1) veya (+2) oksidasyon basamağında bulunması halinde Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2}'ye ait ana piklere eşlik eden uydu piklerinin olduğu literatürde oldukça iyi bilinmektedir. Ayrıca bakırın oksit yapısında Cu'a ait bu kabuklarda bulunan elektronların bağlanma enerjileri de daha farklı bölgelere kaymaktadır. Şekil 3b, aromatik halkalara

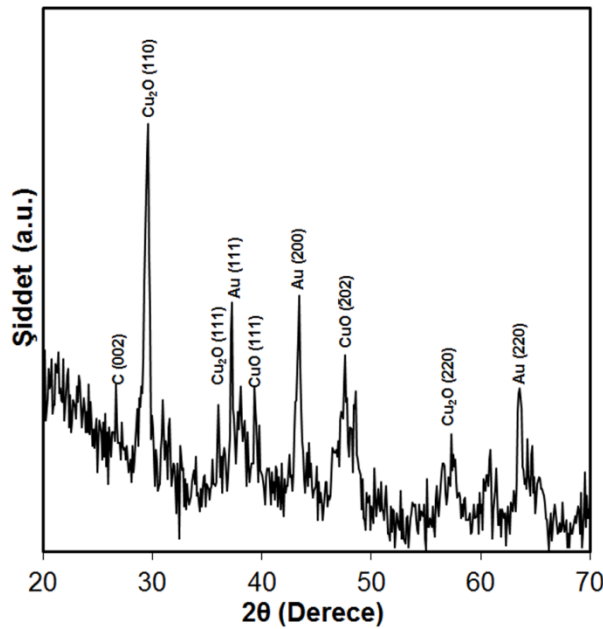
(C=C) ait yaklaşık 284 eV'da oldukça şiddetli bir pik ile 287 eV'da karboksil grupların (O=C-H) varlığına karşılık gelen oldukça zayıf iki bileşenli C1s orbitalinin yüksek rezölüsyonlu XPS spektrumunu göstermektedir.

Grafen temelli kompozit için elde edilen bu spektrumda karboksil grubuna ait oldukça düşük şiddetteki bu pikin varlığı GO'in elektrokimyasal olarak yüksek bir oranda indirgenebildiğinin bir kanıtıdır (Ma et al., 2014).

Bakır oksit doğada iki formda bulunabilmektedir; bunlardan birincisi Cu(I) iyonlarından oluşan Cu₂O ve diğeri de Cu(II) iyonlarından oluşan CuO'tir. Bu ince ayırım XRD spektrumunda gözlenen kırınım pikleri ile yapılabilmektedir. Şekil 4'te Cu₂O-grafen kompoziti için alınan XRD spektrumundan yaklaşık 2θ=36°'de gözlenen kırınım piki Cu₂O'in (111) kristal yapısında karşılık gelmektedir (JCDs kart no: 78-2076, Zhang et al., 2011).



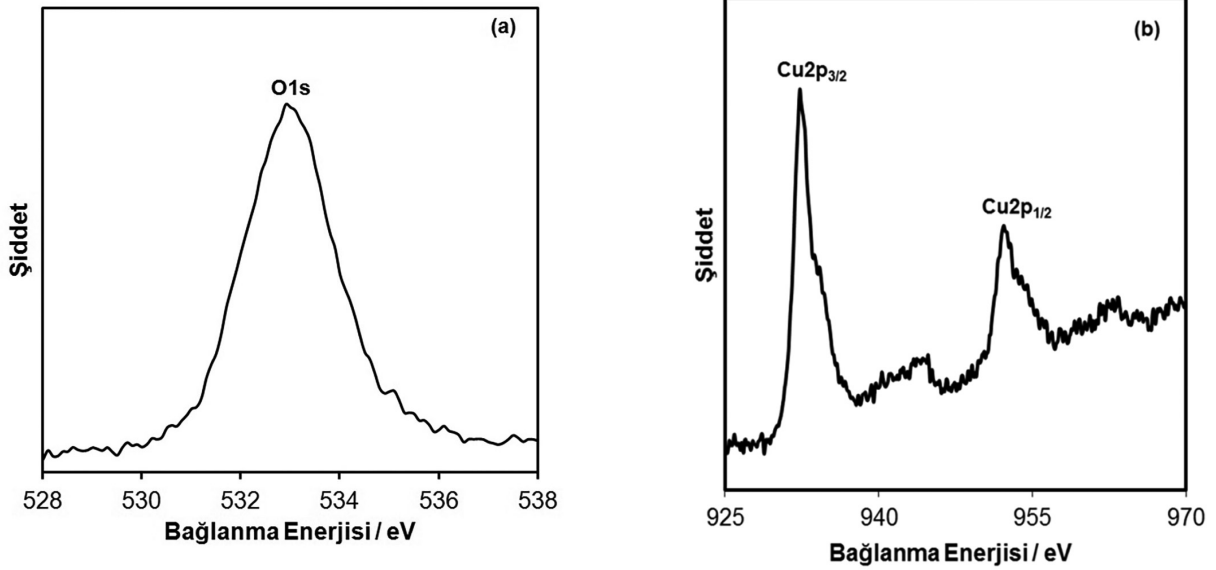
Şekil 3. Cu-grafen ince filmine ait a) C 1s'nin b) Cu 2p'nin XPS spektrumları



Şekil 4. Cu₂O-grafen kompozitine ait XRD spektrumu

Özellikle metal oksit-grafen kompozitlerinin karakterizasyonunda XPS tekniği oldukça önemlidir. XPS spektrumları sayesinde metalik yapılara ait pik kaymalarından ve O atomuna ait 1s pikinden faydalanılarak oksitlenme olup olmadığı hakkında fikir edinilebilmektedir (Gao et al., 2010). Cu^{+2} çözeltisinden sabit akış hızında O_2 gazı geçirilmesi ile elde edilmesi planlanan Cu_2O yapısına ait XPS spektrumları Şekil 5'te verilmiştir. O 1s bölgesine ait pik O^{2-} formunda 528

eV değerinde gözlenirken oksit oluşumunda bağlanma derecesine göre 533 eV değerine kadar kayma gösterebilmektedir (Şekil 5a). Benzer davranış metalik Cu'a ait spesifik pikler için de geçerlidir. Saf metal yapısına ait pikler oksidasyon derecesine bağlı olarak daha büyük eV değerlerine kayabilmektedir (Desimoni and Brunetti, 2015). Sentezlenen Cu_2O -grafen kompozitine ait Cu2p bölgesinin XPS spektrumunda bu durum daha net tespit edilmiştir (Şekil 5b).

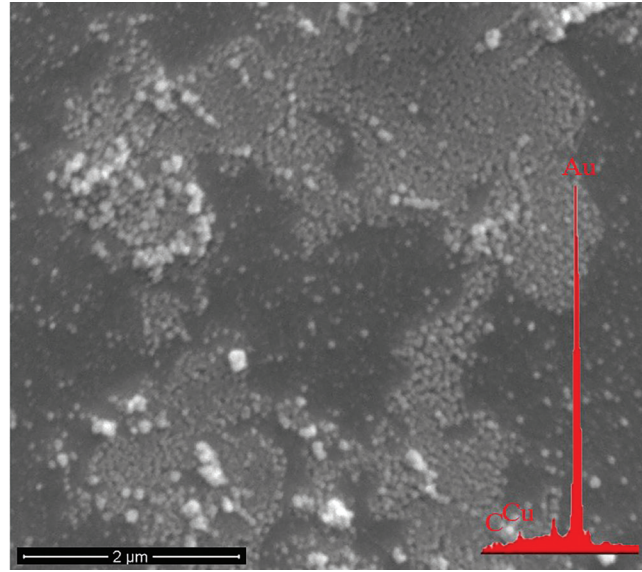


Şekil 5. Cu_2O -grafen kompozitinin a) Cu2p ve b) O1s bölgelerine ait XPS spektrumları

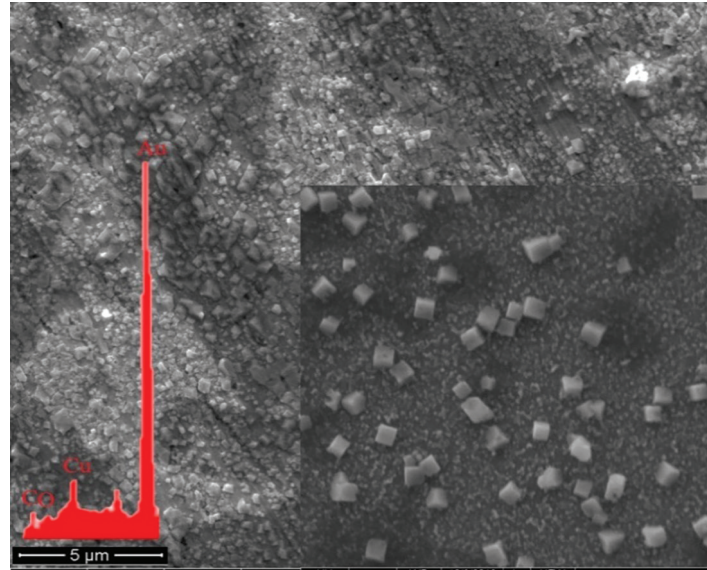
Nanokompozit Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu

Au(111) elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak oluşturulan kompozit malzemelerin morfolojik karakterizasyonu SEM tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 6'da verilen Cu-grafen kompozitine ait SEM görüntüsünden, atomik boyutta düz olan elektrot üzerinde homojen olarak dağılan Cu nanoparçacıkları ve indirgenmiş grafen oksit tabakasının varlığı açık bir şekilde gözlenmektedir. Ayrıca kompozit filmin elementel kompozisyonu hakkında bilgi edinilebilmesi amacıyla alınan EDS spektrumunda da hem C ve hem de Cu'a ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 6'da iç kısımdaki resim). Bu EDS spektrumunda Cu/grafen kompozitini oluşturan bileşenler ve aynı zamanda substrat olarak kullanılan Au'a ait piklerden başka herhangi başka bir pike rastlanmaması da sentezlenen kompozit filminin saf yapıda olduğunu göstermektedir. Cu_2O -grafen kompozitinin de yüzey morfolojisi SEM görüntüsü

ile incelenmiştir (Şekil 7). Cu-grafen filminden farklı olarak Cu nanoparçacıklarının oksitlenmesi ile parçacıklar büyüyebilmekte ve metal tek tabaka görüntüsünden farklı görülebilmektedir. Yani metal nanoparçacıklarının oksitlenmesi durumunda metal oksitler oluşmakta ve metal oksit yapıları karakteristik kristal yapılara dönüşmektedir. Özellikle Cu gibi farklı değerlikler alabilen metaller ile elde edilen oksitlerde farklı şekiller oluşabilmektedir. Cu(I) oksit küp şeklinde görülürken Cu(II) oksit çiçek şeklinde olabilmektedir. Metal oksitlerin sentezinde elektrokimyasal hücre sisteminden sabit akış hızında O_2 gazı geçirilmiştir. Deneyler esnasında geçirilen bu gaz grafen yapısının kıvrımlı ve düz yapısına zarar verebilmekte; bu durumun sonucunda grafen katmanının parçalanmasına ve/veya daha porlu yapıların oluşmasına sebep olabilmektedir. Cu_2O -grafen kompoziti için alınan EDS spektrumunda Cu, O ve C yapısına ait pikler incelenmiştir (Şekil 7'de iç kısımdaki resim). Cu_2O -grafen kompozitinde bu piklerin gözlenmesi metal oksit oluşumunu ve grafen ile kompozit elde edilebildiğini ifade etmektedir.



Şekil 6. Cu-grafen kompozitine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu



Şekil 7. Cu₂O-grafen kompozitine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu

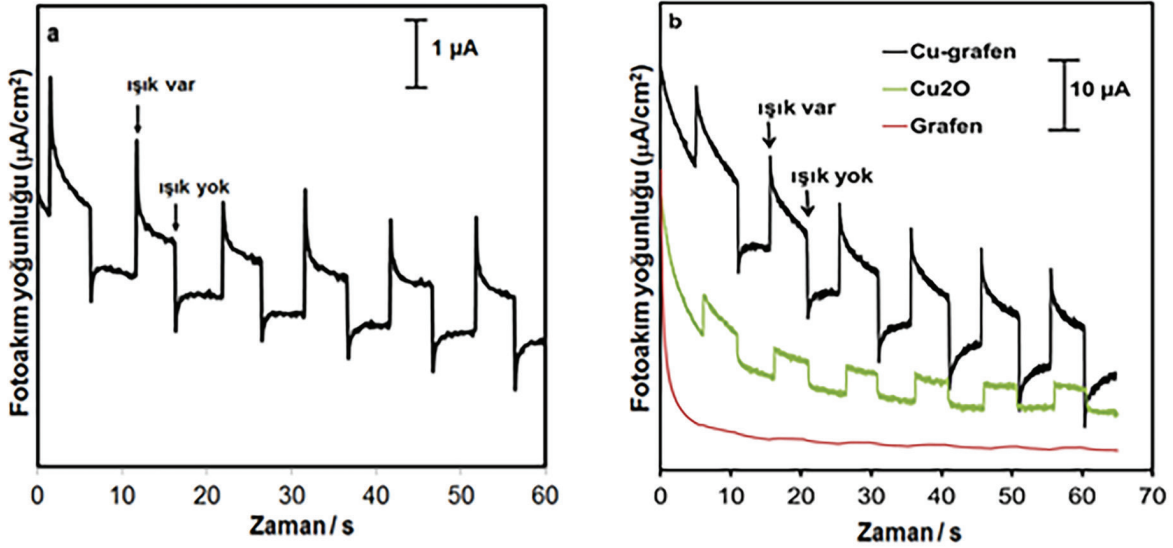
Cu-Grafen ve Cu₂O-Grafen Nanokompozitlerinin Fotoakım Performans Özelliklerinin İncelenmesi

Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen kompozit ince filmlerinin, fotokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılması incelenmiştir. Bu amaçla indiyum kalay oksit (indium tin oxide, ITO) yüzeyinde grafen, Cu₂O, Cu-grafen ve Cu₂O-grafen kompozitlerinin depozisyonları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan fotoanot kompozit filmlerinin fotoelektrokimyasal performansı

bir potansiyostat ve AM 1.5 G'lik (100 mW.cm⁻²) bir ışınım kaynağına sahip solar simülatörle bağlantılı üç elektrotlu kuartz pencereye sahip bir cam hücre içerisinde ölçüldü. Bu ölçümlerde modifiye elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel ve Ag/AgCl elektrotlar da sırasıyla karşı ve referans elektrot olarak kullanıldı. Şekil 8.a, Cu-grafen kompozit filmiyle kaplı ITO-kuartz elektrotunun kesikli olarak yapay güneş ışığı ile aydınlatılması sonucunda elde edilen fotoakım-zaman diyagramını göstermektedir. Cu-grafen ince filmiyle kaplı ITO elektrotun fotoakım cevabı herhangi bir

reaktif veya kataliz içermeyen 0.1 M Na₂SO₄ içerisinde 0 V'luk sabit bir potansiyelde toplam 60 saniyelik bir zaman diliminde belirlendi. Her bir karanlık ve aydınlık geçişler arasındaki süre beş saniye olarak ayarlandı. Alınan fotoakım ölçümlerinde ışık açıldığında sivri uçlu göze çarpan bir katodik fotoakım hızlı bir şekilde oluşur. Işık kapatıldığında bu defa keskin şekilli bir

anodik fotoakım üretimi gerçekleşir. Böylece anodik ve katodik fotoakım cevapları birbirlerini dengeler. Işık kapandığı durumda fotoakım cevabı beklenmez. Bu durum, grafenin Cu veya Cu₂O nanoparçacıklarına kıyasla daha hızlı fotoakım oluşturarak kompozit içerisinde elektron ve hollerin yüksek rekombinasyon hızına neden olmasıyla açıklanabilir (Tian et al., 2012).



Şekil 8. a) Cu-grafen b) Cu₂O-grafen kompozitlerinin fotoakım cevapları

Benzer deneyler yüksek katalitik etkiye sahip Cu₂O-grafen ince filmiyle kaplı ITO elektrot için de gerçekleştirildi. Herhangi bir reaktif veya kataliz içermeyen 0.1 M Na₂SO₄ içerisinde 0 V'luk sabit bir potansiyelde toplam 60 saniyelik bir zaman diliminde yapılan ölçümler sonucunda elde edilen fotoelektrokimyasal davranışların Cu-grafen modifiye edilen elektrotlarınkilere oldukça yakınlık gösterdiği bulunmuştur (Şekil 8.b). Grafen ve Cu₂O modifiye elektrotlar ile karşılaştırıldığında kompozit modifiye elektrot yaklaşık grafenin 55 katı, Cu₂O'ün ise 4 katı daha fazla akım yoğunluğu sergilemiştir. Cu₂O-grafen kompozit filmi için hem katalitik ve hem de fotoakım spektrumlarının daha büyük şiddete sahip olmasının nedeni olarak Au elektrotta olduğu gibi ITO kaplı kuartz elektrotunda daha büyük yüzey alanına sahip kübik yapıdaki Cu₂O nanoparçacıklarıyla kaplanması gösterilebilir.

SONUÇ

Sonuç olarak; Cu⁺² iyonlarını ve grafen oksiti içeren bir ortamdan elektrokimyasal yöntem ile tek basamakta

Cu-grafen nanokompozitleri başarı ile sentezlenmiştir. Aynı çözelti içerisinde O₂ gazı geçirildiğinde ise Cu₂O-grafen yapıları elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen yapısal karakterizasyon işlemlerinde Cu-grafen ince filmleri için C ve metalik Cu; Cu₂O-grafen ince filmleri için ise substrattan kaynaklanan element haricinde sadece C, Cu ve O türlerinin varlığı tespit edilmiştir.

Morfolojik karakterizasyonda elektrot yüzeyinin kompozit filmler ile homojen olarak kaplandığı açık bir şekilde gözlenmiştir. Sentezlenen kompozit filmlerin fotokorozyondan bağımsız tekrarlanabilir fotoakım cevabı sergilemesi bu kompozitlerinin fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112T791 proje numarası ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- An X, Li K, Tang J, 2014. Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO₂. *ChemSusChem*, 7: 1086–1093.
- Chen X, Mao SS, 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.*, 107: 2891–2959.
- Chen M, Park C, Choi J, Oh W, 2011. Synthesis and characterization of metal (Pt, Pd and Fe)-graphene composites. *J.Korean Ceramic Soc.*, 48 (2): 147-151.
- Desimoni E, Brunetti B, 2015. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Chemically Modified Electrodes Used as Chemical Sensors and Biosensors: A Review. *Chemosensors*, 3: 70-117.
- Fujishima A, Honda K, 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238: 37–38.
- Fujishima A, Zhang X, Tryk DA, 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63: 515–582.
- Gao D, Zhang J, Zhu J, Qi J, Zhang Z, Sui W, Shi H, Xue D, 2010. Vacancy-mediated magnetism in pure copper oxide nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.*, 5: 769–772.
- Gao L, Guest JR, Guisinger NP, 2010. Epitaxial graphene on Cu (111). *Nano Lett.*, 10: 3512-3516.
- Grosvenor AP, Biesinger MC, Smart RSC, McIntyre NS, 2006. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Sci.*, 600, 1771-1779.
- Hara M, Kondo T, Komoda M, Ikeda S, Shinohara K, Tanaka A, Kondo J N, Domen K, 1998. Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chem. Commun.*, 357-358.
- Jongh PE, Vanmaekelbergh D, Kelly JJ, 2000. Photoelectrochemistry of electrodeposited Cu₂O. *J.Electrochem.Soc.*, 147(2): 486-489.
- Ma J, Yuan T, He Y, Wang J, Zhang W, Yang D, Liao X, Ma Z, 2014. A novel graphene sheet-wrapped Co₂(OH)₃Cl composite as a long-life anode material for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2:16925-16930.
- Nakata K, Fujishima A, 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, 13: 169–189.
- Öztürk Doğan H, Ekinçi D, Demir Ü, 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611: 54–59.
- Pendashteh A, Mousavi MF, Rahmanifar MS, 2013. Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor. *Electrochim.Acta*, 88: 347-357.
- Qian Y, Ye F, Xu J, Le Z, 2012. Synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles/graphene composite with an excellent electrocatalytic activity towards glucose. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7: 10063 – 10073.
- Rao CNR, Sood AK, Subrahmanyam KS, Govindaraj A, 2009. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48: 7752-7777.
- Sreeprasad TS, Samal AK, Pradeep T, 2009. Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures. *J.Phys.Chem C*, 113 (5): 1727-1737.
- Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB., Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS, 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442: 282–286.
- Sun Y, Wu Q, Shi G, 2011. Graphene based new energy materials. *Energy Environ. Sci.*, 4: 1113-1132.
- Tian J, Li H, Xing Z, Wang L, Luo Y, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun X, 2012. One-pot green hydrothermal synthesis of CuO–Cu₂O–Cu nanorod-decorated reduced graphene oxide composites and their application in photocurrent generation. *Catal. Sci. Technol.*, 2: 2227–2230.
- Wang Y, Wen Z, Zhang H, Cao G, Sun Q, Cao J, 2016. CuO Nanorods-Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocatalysts for Catalytic Oxidation of CO. *Catalysts*, 6(12): 214-222.
- Xie G, Forslund M, Pan J, 2014. Direct Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide (rGO)/Copper Composite Films and Their Electrical/Electroactive Properties. *Appl. Mater. Interfaces*, 6 (10): 7444–7455.
- Zhang F, Li Y, Gu Y, Wang Z, Wang C, 2011. One-pot solvothermal synthesis of a Cu₂O/Graphene nanocomposite and its application in an electrochemical sensor for dopamine. *Microchim Acta*, 173: 103-109.

Investigation of Some Pesticides' Effects on Activities of Glutathione Reductase and Glutathione S-Transferase Purified from Turkey Liver under in Vitro Conditions*

Pınar GÜLLER¹, Ebru AKKEMİK², Sevil KÖR³, Mehmet ÇİFTÇİ⁴

ABSTRACT: Whereas a very small amount of pesticides which are used for elimination of undesirable species and for a more fertile agriculture reach the target organism, majority of pesticides reach to nontarget organisms. It is foreseen by our team that the pesticides used for various purposes may negatively affect the glutathione mechanism of the organisms. However, determination of effective dosage range is the objective of our study subjects. For this reason, the in vitro effects of widely used pesticides (lambda-cyhalothrin, cypermethrin, chlorpyrifos, dichlorvos, glyphosate isopropylamine) on the activities of glutathione reductase (GR) and glutathione S-transferase (GST) which are two important enzymes of the glutathione system have been investigated in this study. It has been determined that when lambda-cyhalothrin does not affect the GR enzyme purified from the turkey liver, chlorpyrifos, glyphosate isopropylamine, dichlorvos and cypermethrin cause inhibition. When the effects of pesticides on GST enzyme purified from turkey liver were investigated in in vitro conditions, it was determined that all examined pesticides had inhibitory effects. In this context, the potential doses which can create a risk for live life, of pesticides that are commonly used, have been identified.

Keywords: Glutathione S-transferase; glutathione reductase; pesticides.

Hindi Karaciğerinden Safılaştırılan Glutasyon Redüktaz ve Glutasyon S-Transferaz Aktiviteleri Üzerine Bazı Pestisitlerin Etkilerinin in Vitro Şartlarda İncelenmesi*

ÖZET: İstenmeyen türlerin ortadan kaldırılması ve daha verimli bir tarım için kullanılan pestisitlerin, çok küçük bir kısmı hedef organizmaya ulaşırken oldukça büyük bir kısmı da hedef olmayan organizmalara ulaşmaktadır. Çeşitli amaçlarla kullanılan pestisitlerin söz konusu organizmaların glutasyon mekanizmasını olumsuz şekilde etkileyebileceği ekibimiz tarafından öngörülmüştür. Ancak etkili dozaj aralığının tespit edilmesi çalışma konumuzun amacını oluşturmaktadır. Bu nedenle belirtilen çalışmada glutasyon sisteminin iki önemli enzimi olan glutasyon redüktaz (GR) ve glutasyon S-transferazın (GST) aktiviteleri üzerine oldukça yaygın kullanılan pestisitlerin (lambda-sihalotrin, sipermetrin, klorpirifos, diklorvos, glifosat izopropilamin) in vitro etkileri araştırılmıştır. Hindi karaciğerinden saflaştırılan GR enzim aktivitesi üzerine lambda-sihalotrin'nin etki etmediği, klorpirifos, glifosat izopropilaminin, diklorvos ve sipermetrinin ise inhibisyona sebep olduğu tespit edilmiştir. Hindi karaciğerinden saflaştırılan GST enzim aktivitesi üzerine söz konusu pestisitlerin etkileri in vitro şartlarda araştırıldığında ise çalışma kapsamında incelenen tüm pestisitlerin inhibisyon etkisine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda yaygın olarak kullanılan zirai ilaçların canlı yaşam için risk oluşturabilecek potansiyel dozajları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Glutasyon redüktaz, glutasyon S-transferaz, pestisit.

¹ Pınar GÜLLER (0000-0001-8482-7889), Atatürk University, Science Faculty, Department of Chemistry, Erzurum, Türkiye

² Ebru AKKEMİK (0000-0002-4177-4884), Siirt University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Food Engineering, Siirt, Türkiye

³ Sevil KÖR (0000-0001-6935-2889), Karadeniz Technical University, Faculty of Medicine, Department of Clinical Biochemistry, Trabzon, Türkiye

⁴ Mehmet ÇİFTÇİ (0000-0002-1748-3729), Bingöl University, Faculty of Science and Arts, Department of Chemistry, Bingöl, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehmet ÇİFTÇİ, mciftci@bingol.edu.tr

* Some part of this work was presented in Chromatography 2011 Congress on 7-10 September 2011 and in Chromatography 2013 Congress on 19-22 June 2013, and it was published in the congress abstract book.

INTRODUCTION

In agriculture, several agricultural methods and different components used in this field are required in order to obtain quality products with high efficiency. Pesticide is one of the plant protection products used in this field (Tiryaki et al., 2010). When we reviewed literatures, pesticides are generally described as substances or mixtures which are used in order to prevent and control of harmful organisms or decrease harms of them. It is frequently preferred because of that it affects in a short time and due to ease of use. Whereas pesticide production is about 3.2 million tons annually, cost of pesticide trade is about 44 billion dollars worldwide (Tiryaki et al., 2010; Burçak, 2012). When pesticides are not used in accordance with instructions by unconscious consumers, it causes negative effects on human health and environment (Tiryaki et al., 2010). Whereas 0.015-6.0% of pesticides that are used as agrochemicals affects through reaching the organism, a part of 94-99.9% reaches to nontarget organisms in agroecosystem and to the soil or mixes with water as a chemical pollutant through dragging into natural ecosystems in the environment (Yıldız ve ark., 2005; Tiryaki et al., 2010). Pesticide which is taken by living creatures other than the target organism via different routes leads to oxidative stress (Alaa et al., 2011). Oxidative stress is impairment of the balance between reactive oxygen species and antioxidants on behalf of reactive oxidants (Halliwell., 2007; Kovesdy and Kalantar-Zadeh, 2009; Wildburger et al., 2009; Sabuncuoğlu ve Özgüneş, 2011). Reactive oxygen species affects by causing pathological changes in cellular membrane, cellular organelles and DNAs through oxidation of proteins, lipids, carbohydrates and DNA. As a result of these, functional impairment or cell death may develop or tumor may develop by gaining them mutant features (Dilek, 2003). It is known that oxidative stress triggers many diseases. The leading ones are health problems such as cancer, parkinson, diabetes and premature aging (Bhuvaramurthy et al., 1979; Romero et al., 1998; Halliwell, 2007; Kovesdy and Kalantar-Zadeh, 2009; Wildburger et al., 2009). In contrary to this, organism has antioxidant mechanisms to protect itself against free radicals it produces and toxic effects of normal oxygen metabolism (Fridovich, 1976). As well as antioxidants can be synthesized in the body, they can be received from diet. Antioxidant defense system in living creatures is divided into two main groups as endogenous and exogenous (Keha

ve Küfrevioğlu, 2009). The endogenous antioxidant system also includes antioxidant enzymes. In enzymatic defense systems, enzymes such as superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT), glutathione peroxidase (GPx), glutathione reductase (GR) and glutathione S-transferase (GST) play roles (Keha ve Küfrevioğlu, 2009).

GR (E.C.1.8.1.7), one of the enzymes we work with, catalyzes electron transfer among low- or high-molecular weight disulphide substrates and reduced pyrimidine nucleotides (NADPH) (Keha ve Küfrevioğlu, 2009). The most important targets of the reaction catalyzed by GR is to preserve GSH/GSSG (reduced glutathione/oxidized glutathione) rate in cellular media. -SH groups contained in glutathione protects the cell against destructive effects of oxidizing agents. Therefore, some metabolic impairments may occur in low concentration of glutathione (Keha ve Küfrevioğlu, 2009).

Glutathione-S transferases, the other enzyme we work with, is a multifunctional enzyme family involved in detoxification processes via many different mechanisms. These enzymes may catalyze conjugation of electrophilic xenobiotics with GSH and may keep toxic compounds from the cycle via covalent and non-covalent bonds (Hayes and Pulford, 1995). In addition to detoxification of exogenous chemicals, it was observed that they protected the cellular integrity against endogenous oxidative stress through expressing GPx activity via selenium-dependant organic hydroperoxides (Armstrong, 1997).

Agrochemicals which promote development of herbal production by taking undesirable species under control are known to have harmful effects. In this study, we aimed investigation of inhibitory effect of pesticides on activities of two important enzymes (GR and GST) of antioxidant defense system which are purified from turkey liver under in vitro conditions.

MATERIAL AND METHODS

Materials

β -nicotine amide adenine dinucleotide phosphate (reduced form) (NADPH), β -nicotine amide adenine dinucleotide phosphate (oxidized form) (NADP⁺), oxidized glutathione (GSSG), reduced glutathione (GSH), 1-kloro 2,4 dinitrobenzene (CDNB) was procured from Sigma Chem. Co., 2',5' ADP-Sepharose

from 4B Pharmacia, Glutathione Agarose from Sigma-Aldrich and all other chemicals from Sigma and Fluka. Pesticides were procured from the market commercially.

Activity Assays

Activity assay of GR was performed as described in Carlberg and Mannervik and activity of GST was measured as described in Habig et al., 1974 (Habig et al., 1974; Carlberg and Mannervik, 1975).

Purification of GR and GST from Turkey Liver

Livers obtained from adult turkeys were washed with an isotonic saline solution containing 1 mM EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), 1mM DTT (1,4-dithiothreitol) and 1mM PMSF before they were used and kept at -80°C.

preparation of homogenates

After the liver which would be used for purification was chopped into small pieces its cellular membranes were decomposed with liquid nitrogen. After that, it was suspended in a 50 mM Potassium phosphate (pH 7.5) buffer of about 3-fold volume containing 1mM DTT, 1mM EDTA and 1 mM PMSF. Suspension was centrifuged at 13 000xg and the precipitate was separated. Thus, homogenate was obtained.

purification of GR from turkey liver affinity chromatography

The purification process was performed as described in Taşer and Ciftci, 2012 by using 2',5'-ADP Sepharose 4B affinity column (Taşer and Ciftci, 2012).

purification of GST from turkey liver by affinity chromatography

The purification process was performed as described in Akkemik et al., 2012 by using Glutathione Agarose affinity column (Akkemik et al., 2012).

In Vitro Inhibition Studies

Inhibitory effects of cypermethrin, chlorpyrifos, glyphosate isopropylamin, dichlorvos and lambda cyhalotrin pesticides were examined on both enzymes. For this purpose, firstly, activity assays in varying concentrations of 5 different inhibitors were done and half maximal inhibitory concentrations (IC_{50}) were calculated by drawing [I]-% activity graphs. For each pesticide exhibiting inhibitory effect, activity assays were made in three different inhibitory concentrations at five different substrate concentrations in order to determine inhibition types and K_i coefficients, Lineweaver-Burk graphs were drawn (Lineweaver and Burk, 1934). All graphs were created with Microsoft Excel program.

RESULTS AND DISCUSSION

In this study inhibitory effects of cypermethrin, chlorpyrifos, glyphosate isopropylamin, dichlorvos and lambda-cyhalotrin pesticides on activities of GR and GST purified from turkey liver were examined. For this propose firstly GR and GST were purified from turkey liver (Table 1 and Figure 1).

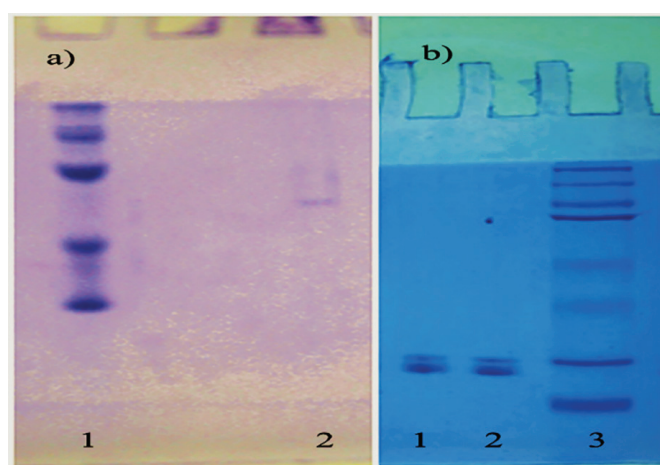


Figure 1 a) SDS-PAGE photo of GR, Line 1: standart proteins (200 kDa, 97 kDa, 66 kDa, 45 kDa, 29 kDa), line 2: GR from affinity column b) SDS-PAGE photo of GST, Line 1 and 2: GST from affinity column, line 3: standart proteins (20 kDa, 25 kDa, 37 kDa, 50 kDa, 75 kDa, 100 kDa, 150 kDa, and 250 kDa)

Table 1. Purification steps of glutathione reductase and glutathione S-transferase enzymes from turkey liver

Enzymes	Sample Type	Total Volume (mL)	Activity (EU mL ⁻¹)	Protein (mg mL ⁻¹)	Total Protein (mg)	Total Activity (EU)	Specific Activity (EU mg ⁻¹)	Yield %	Purification Coefficient
GR	Homogenates	38	0.680	2.8	106.4	25.84	0.243	100	1
	Affinity Chromatography	16	0.188	0.0003	0.0048	3.008	626.67	11.64	2 167.3
GST	Homogenates	21	5.152	10.32	216.72	108.192	0.499	100	1
	Affinity Chromatography	5	5.17	0.111	0.555	25.85	46.57	23.89	93.32

GRs of different origins have similar molecular weights as follows; 55 kDa (homodimer) and 66 kDa (homodimer) from mouse liver and human

erythrocytes by SDS-PAGE respectively (Douglas, 1987; Tekman et al., 2008).

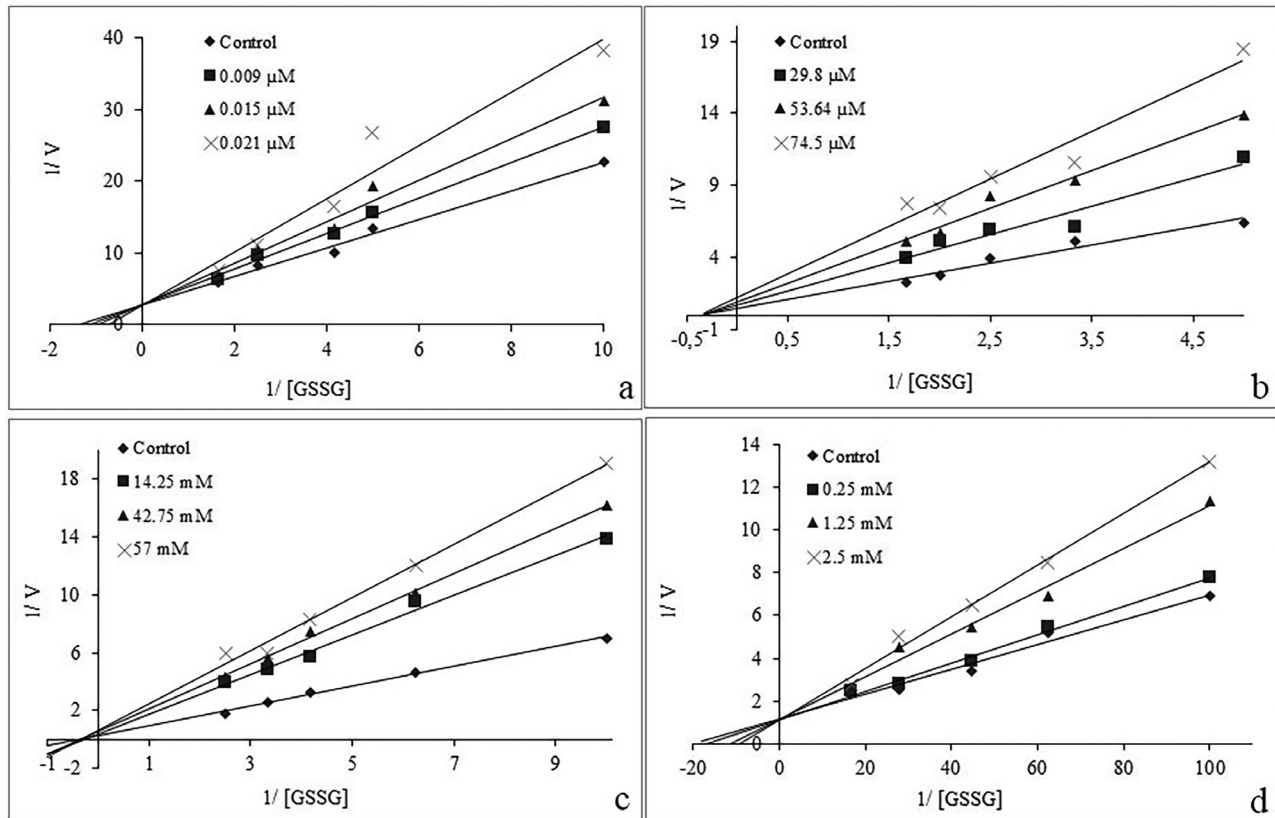


Figure 2. Lineweaver-Burk graphs in 5 different substrate (GSSG) concentrations and in 3 different pesticide concentrations [a] Cypermethrin b) Chlorpyrifos c) Glyphosate isopropylamin d) Dichlorvos] for determination of K_i for pesticides on turkey liver GR activity

For turkey liver GR, it was observed that lambda-cyhalotrin did not influence the activity. When particular concentrations of cypermethrin, chlorpyrifos, dichlorvos and glyphosate isopropylamin pesticides were given to the enzyme, half maximal

inhibitory concentrations (IC_{50} values), K_i coefficients and inhibition types (they were found from Lineweaver Burk graphs (Figure 2)) were determined as shown in Table 2.

Table 2. The inhibitory effects of the pesticides on turkey liver GR and GSTenzyme activity

Enzyme	Pesticide	IC ₅₀	K _i	Inhibition Type
GR	Cypermethrin	1.79 μM	0.022±0.002 μM	Competitive
	Chlorpyrifos	40.59 μM	52.303±2.95 μM	Noncompetitive
	Dichlorvos	1.79 mM	2.04±0.338 mM	Competitive
	Glyphosate isopropylamin	32.86 mM	27.78±11.5 mM	Noncompetitive
GST	Lambda-cyhalotrin	0.128 mM	0.122±0.036 mM	Noncompetitive
	Cypermethrin	0.163 mM	0.22±0.118 mM	Noncompetitive
	Chlorpyrifos	0.715 mM	0.556±0.11 mM	Noncompetitive
	Dichlorvos	2.16 mM	2.098±0.073 mM	Noncompetitive
	Glyphosate isopropylamin	43.12 mM	15.37±6.88 mM	Competitive

For turkey liver GST, it was found that all pesticides caused inhibition on the enzyme GST purified from turkey liver. IC₅₀ values of pesticides, K_i coefficients

and inhibition types (they were found from Lineweaver Burk graphs (Figure 3) were determined as shown in Table 2.

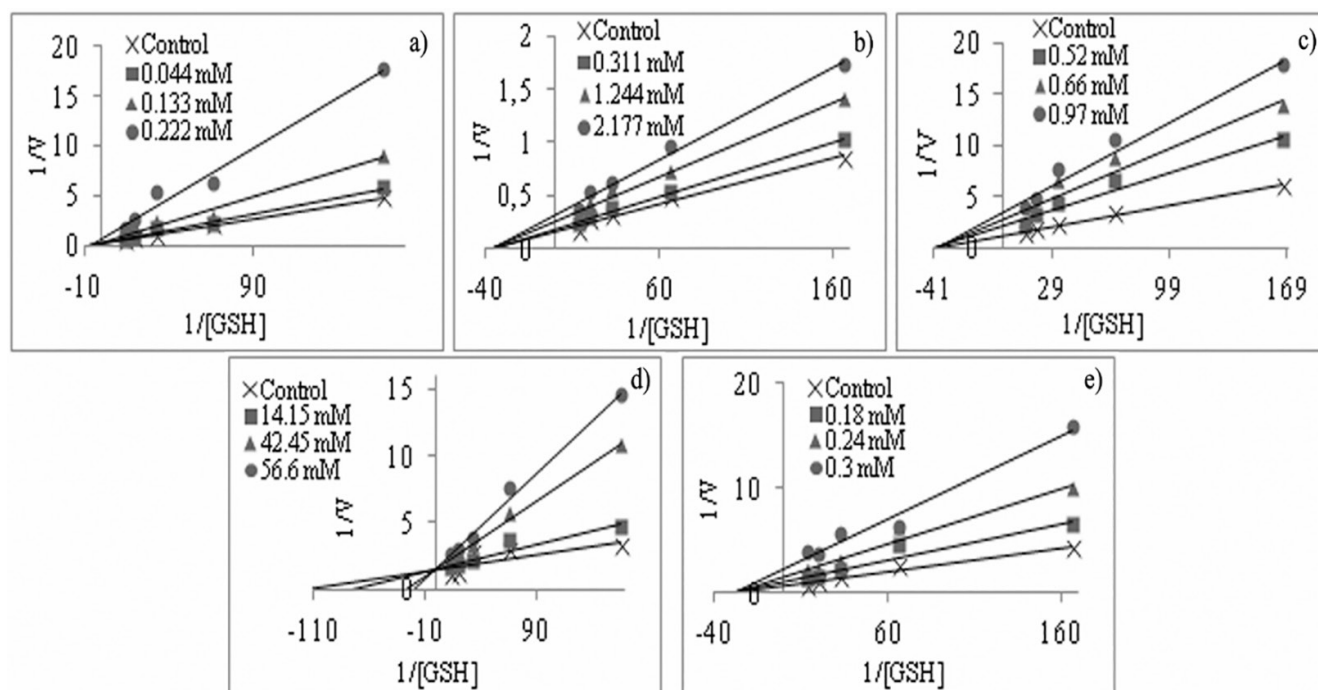


Figure 3. Lineweaver-Burk graph in 5 different substrate (GSH) concentrations and in 3 different pesticide concentrations [a) Lambda-sihalotrin b) Dichlorvos c) Chlorpyrifos d) Glyphosate isopropylamin e) Cypermethrin] for determination of K_i for pesticide on turkey liver GST enzyme activity

While use of agrochemicals increase agricultural fertility, its unconscious and misuse causes human and environmental health problems. When pesticides are used in dosages over the recommended dosages, when

they are used with mixing it more than one chemical unless necessary or when the time between the last disinfection and harvest season is not obeyed, it may leave remnants in large amounts in food products. In

people and other living creatures who are nourished with these foods, it may cause acute or chronic poisonings, as well as flavour and quality changes may occur especially in some products (Henning et al., 1954). Additionally, existence parameters of pesticides and total pesticides in waters according to “Provisions Concerning Drinking-Tap Water” of “Regulation Concerning Water Intended For Human Consumption” were determined to be $0.1 \mu\text{gL}^{-1}$ and $0.5 \mu\text{gL}^{-1}$, respectively (<http://www.resmigazete.gov.tr/>).

When the literature was examined, it was observed that the inhibition effect of pesticides, metal ions and anions as environmental pollutants were investigated on some enzymes. Especially, the inhibition effects of metal ions have been investigated on GST, an important enzyme of detoxification metabolism, after purification from various sources (Güller et al., 2014; Özaslan et al., 2017; Aksoy et al., 2017).

Gultekin et al. have shown the *in vitro* inhibition effect of chlorpyrifos-ethyl on the antioxidant enzymes; catalase (CAT), glutathione peroxidase (GPx) and superoxide dismutase (SOD) and they observed that the activity of all three enzymes was affected significantly (Gultekin et al., 2000). The inhibitory effects of organotin compounds; tributyltin (TBT), triphenyltin (TPT) and dibutyltin (DBT) on tropical marine fish tissues GST activity were investigated in a study conducted by Al-Ghais and Ali 1999 and they found that the enzyme inhibitory potency of organotins was in the order of TBT > TPT > DBT (Al-Ghais and Ali 1999). In another study conducted by Şentürk et al., 2009, the inhibitory effects of deltamethrin, cypermethrin and propoxur pesticides on glucose-6-phosphate dehydrogenase enzyme were investigated and K_i constants were found to be 1.84 ± 0.33 , 2.63 ± 0.18 and 16.55 ± 0.35 mM, respectively, while the inhibition types were found to be noncompetitive and uncompetitive (Şentürk et al., 2009). In another study, the effects of deltamethrin, diazinon, propoxur and cypermethrin pesticides on human erythrocyte carbonic anhydrase activity were investigated and IC_{50} values were found to be 0.137, 0.267, 0.420 and 0.460 μM , respectively. Cypermethrin has been found to have the least effect (Ceyhun et al., 2010). In another *in vitro* study, the effects of ethidium, chlorpyrifos, dimethoate and monocrotophos pesticides were studied, and it was observed that GR and GST activities were increased but

G6PD activity was decreased (Singh et al., 2006). As in previous studies, pesticides in our study inhibited two important enzymes in question. However, there was shown significant differences in dosage. The reason for this is thought to be due to differences in amino acid structure between species in enzyme.

Inhibition occurring in GR activity means that transformation of GSSG into GSH will be interrupted. This situation also affects GPx and GST activities which use GSH. As a result of being unable to inactivate free radicals and xenobiotics, structures of cellular membrane and organelles may be damaged due to structures of proteins, lipids and carbohydrates. As a result of this, cell death or development of tumor may arise. Additionally, GSSG not to be able to be reduced also leads to hemolysis of erythrocytes. In our country, some studies have been focused especially on foods intended for consumption. In researches conducted in regions in which pesticide use is extensive, pesticide remnants were encountered in majority of obtained milk samples, the obtained amounts were determined to be obviously over the tolerance margins. Worse is that it has been thought that these pesticide remnants in the milk may lead to more serious dangers in terms of human health by being condensed during processing of milk to concentrated products such as cream, cheese and butter (Ceylan, 1977). Similarly, in researches in which pesticide remnants in fruits and vegetables were examined, it was determined that some fungicides had negative effects on flavour of the product and fermentation and hence lactic acid formation was prevented in pickles to which pesticide was applied. In bread obtained from wheat to which pesticide was applied, it was observed that pesticide remnant did not completely removed (Durmusoglu, 2003).

CONCLUSION

In this study GR enzyme was purified having a specific activity of 626.67 EU mg⁻¹ proteins, with a yield of 11.64% and 2 167.3 fold and GST enzyme was purified having a specific activity of 46.57 EU mg⁻¹ proteins, with a yield of 23.89% and 93.32 fold. While cypermethrin was the most effective inhibitor for GR, GST was inhibited strongly by lambda-cyhalotrin. This study showed that dichlorvos, chlorpyrifos, glyphosate isopropylamin, cypermethrin pesticides are potent inhibitors for turkey liver GR and GST enzymes.

REFERENCES

- Akkemik E, Taser P, Bayindir A, Budak H, Ciftci M, 2012. Purification and characterization of glutathione S-transferase from turkey liver and inhibition effects of some metal ions on enzyme activity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 34: 888-894.
- Aksoy M, Özasan MS, Küfrevioğlu OI, 2016. Purification of glutathione S-transferase from Van Lake fish (*Chalcalburnus tarichii* Pallas) muscle and investigation of some metal ions effect on enzyme activity *J Enzyme Inhib Med Chem*, 31(4): 546-550.
- Alaa AM, Manal HA, Manal EA, Halwagy E, Mostafa M, Afify M, 2011. A study on oxidative stress biomarkers and immunomodulatory effects of pesticides in pesticide-sprayers. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 1: 93-98.
- Al-Ghais, SM, Ali B, 1999. Inhibition of Glutathione S-Transferase Catalyzed Xenobiotic Detoxication by Organotin Compounds in Tropical Marine Fish Tissues *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62:207-213.
- Armstrong RN, 1997. Structure, catalytic mechanism, and evolution of the glutathione transferases. *Chemical Research in Toxicology*, 10(1): 2-18.
- Bhuvaramurthy V, Balasubramanian N, Govindasamy S, 1979. Effect of radiotherapy and chemoradiotherapy on circulating antioxidant system of human uterine cervical carcinoma. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 158(1): 17-23.
- Burçak AA, 2012. İlaç, Alet ve Toksikoloji Araştırmaları Çalışma Grubu, Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı T.C. Tarım Gıda ve Hayvancılık Bakanlığı. <http://www.tarim.gov.tr/TAGEM/Belgeler/SUNULAR>
- Carlberg I, Mannervik B, 1975. Purification and characterization of the flavoenzyme glutathione reductase from rat liver. *The Journal of Biological Chemistry*, 250: 5475- 5480.
- Ceyhun SB, Sentürk M, Erdoğan O, Küfrevioğlu ÖI, 2010. In vitro and in vivo effects of some pesticides on carbonic anhydrase enzyme from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) gills *Pesticide Biochemistry and Physiology* 97, 177-181.
- Ceylan S, 1977. Klorlu hidrokarbon rezidülerinin süt, tereyağı, peynir ve iç yağlarında kromatografik yöntemlerle araştırılması. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 24(2): 296-318.
- Dilek ON, 2003. Serbest Radikaller ve Cerrahi. Serbest Radikaller ve Antioksidanlar Araştırma Derneği III. Ulusal Kongresi: 23-30 Mart, Afyon.
- Douglas, K.T., 1987. Mechanism of glutathione-dependent enzymes., Meister, A., (ed). *Avdan. Enzymol.*, John Wiley and Sons inc., New York. 59, 103-167.
- Durmusoglu E, 2003. Market basket monitoring of some organophosphorus pesticides on apple and strawberry in Izmir province, Turkey. *Archiv für Lebensmittelhygiene*. 54(1): 16-19.
- Fridovich I, 1976. In free radical in biology. In: Pryor W A (Ed.), *Academic*, 1. Edt., New York, USA. 239-271.
- Gultekin F, Ozturk M, Akdogan M, 2000. The effect of organophosphate insecticide chlorpyrifos-ethyl on lipid peroxidation and antioxidant enzymes (in vitro). *Archives of Toxicology*, 74: pp 533-538.
- Güller U, Taşer P, Çiftci M, Küfrevioğlu ÖI, 2014. Purification of Glutathione S-Transferase From Bonito (*Sarda sarda*) Liver And Investigation of Metal Ions Effects on Enzyme Activity. *Hacettepe J. Biol. & Chem.*, 42 (3), 435-442.
- Habig WH, Pabst MJ, Jakoby WB, 1974. Glutathione S- transferases. The first enzymatic step in mercapturic acid formation. *Journal of Biological Chemistry*, 246: 7130-7139.
- Halliwell B, 2007. Biochemistry of oxidative stress. *Biochemical Society Transactions*, 35(5): 1147-1150.
- Hayes JD, Pulford DJ, 1995. The glutathione S-transferase supergene family: regulation of GST and the contribution of the isoenzymes to cancer chemoprotection and drug resistance. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 30: 445-600.
- Henning JC, Davis AC, Robinson WB, 1954. Flavor and color evaluation of canning crops grown in soil treated with insecticides. *Journal of Food Science and Technology*, 8: 227. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/03/20130307-7.htm>
- Keha EE, Küfrevioğlu ÖI, 2012. *Biyokimya. Aktif Yayınevi*. 9. Baskı, Erzurum, Türkiye. 643 s.
- Kovesdy CP, Kalantar-Zadeh K, 2009. Review article: Biomarkers of clinical outcomes in advanced chronic kidney disease. *Nephrology (Carlton)*, 4(4): 408-415.
- Lineweaver H, Burk D, 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American Chemical Society*, 57: 685.
- Özaslan MS, Demir Y, Küfrevioğlu OI, Çiftci M, 2017. Some metals inhibit the glutathione S-transferase from Van Lake fish gills *J BiochemMol Toxicol.*;31:e21967.
- Romero FJ, Bosch-Morell F, Romero MJ, Jareno EJ, Romero B, Marin N, Roma J, 1998. Lipid peroxidation products and antioxidants in human disease. *Environmental Health Perspectives*, 106(5): 1229-1234.
- Sabuncuoğlu S, Özgüneş H, 2011. Kemoterapi, Serbest Radikaller ve Oksidatif Stres. *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 31(2): 137-150.
- Sentürk M, Ceyhun SB, Erdoğan O, Küfrevioğlu ÖI, 2009. In vitro and in vivo effects of some pesticides on glucose-6-phosphate dehydrogenase enzyme activity from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) erythrocytes *Pesticide Biochemistry and Physiology* 95 95-99.
- Singh M, Sandhir R, Kiran R, 2006. Erythrocyte antioxidant enzymes in toxicological evaluation of commonly used organophosphate pesticides, *Indian journal of Experimental Biology*, 44; 580-583.
- Taşer P, Ciftci M, 2012. Purification and characterization of glutathione reductase from turkey liver. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 36(5): 546-553.
- Tekman B, Ozdemir H, Senturk M, Ciftci M, 2008. Purification and characterization of glutathione reductase from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) liver and inhibition effects of metal ions on enzyme activity. *Com. Biochem. Physiol. C*; 148: 117-121.
- Tiryaki O, Canhilal R, Horuz S, 2010. The use of pesticides and their risks. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2): 154-169.
- Wildburger R, Mrakovcic L, Stroser M, Andrisic L, Borovic SS, Zarkovic K, Zarkovic N, 2009. Lipid peroxidation and age-associated diseases-cause or consequence? *Review Citation. Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi*, 29(1): 189-193.
- Yıldız M, Gürkan O, Turgut C, Kaya Ü, Ünal G, 2005. Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları VI. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Ankara.

Pestisit Tayini için Nanopartiküllerle Duyarlılığı Arttırılmış Moleküler Baskılama Temelli Yüzey Plazmon Rezonans Sensörlerin Hazırlanması

Oğuz ÇAKIR¹, Monireh BAKHSHPOUR², Fatma YILMAZ³, Zübeyde BAYSAL⁴

ÖZET: Pestisitler yıllardır tarım alanlarında kullanılmaktadır. Ancak bu yaygın kullanım, bilimsel ve endüstriyel topluluklarda pestisitlerin uzun vadeli insan sağlığı riskleri üzerine bilinen toksisitelerinden dolayı endişeyi arttırmıştır. Böylelikle pestisitlerin tayin edilmesi, hem insanlar üzerinde artan toksik etkilerinden hem de kullanımının kontrol altına alınmasından dolayı büyük bir öneme sahiptir. Bu çalışmada, seçici, hassas, hızlı ve gerçek zamanlı klorpirifos tayini için ilk olarak, poli[etilenglikol dimetakrilat-N-metakriloil-(L)-triptofan metil ester poly(EGDMA-MATrp) nanopartikülleri hazırlandı ve zeta sizer ile karakterize edildi. Ardından, klorpirifos baskılı SPR nanosensör hazırlanarak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edildi. Kalınlık ölçümleri ve AFM görüntüleri, nanopartiküllerden oluşan ince filmlerin hemen hemen tek tabakalı olduğunu gösterdi. Baskılanmış ve baskılanmamış nanosensörlerin klorpirifos tayin duyarlılığı 0.015-2.9 nM aralığında klorpirifos çözeltileri ile araştırıldı. Baskılanmış nanopartiküllerin, baskılanmamışlara göre daha fazla duyarlılık gösterdiği belirlendi. Langmuir adsorpsiyon modeli, bu afinite sistemi için en uygun model olarak belirlendi. Klorpirifos baskılanmış nanopartiküllerin seçiciliğini göstermek için 2.9 nM derişimindeki klorpirifos, diazinon ve parationun yarışmalı adsorpsiyonu araştırıldı. Sonuç olarak, SPR nanosensörlerin hızlı yanıt, kullanım kolaylığı, hassasiyet, seçicilik ve gerçek zamanlı ölçüm alınabilme özelliğinden dolayı pestisit analizleri için alternatif bir yöntem olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Moleküler baskılama, nanopartikül, pestisit, yüzey plazmon rezonans sensör.

Preparation of Nanoparticle-Amplified Surface Plasmon Resonance Sensors Based on Molecular Imprinting for Pesticide Determination

ABSTRACT: Pesticides have been utilized in agriculture for decades. However, their widespread use has increased concerns due to their known toxicities on long term human health risks in scientific and industrial communities. Thus, the detection of pesticides will have a great prescription due to both improve their toxicity effects over humans and their management. In this study, poly[ethyleneglycol dimethacrylate-N-methacryloyl-(L)-tryptophan methyl ester poly(EGDMA-MATrp) nanoparticles for sensitive, selective, fast and realtime detection chlorpyrifos were firstly prepared and characterized by zeta sizer. Then, a chlorpyrifos-printed SPR nanosensor was prepared and characterized by atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements. The thickness measurements and AFM observations indicated that the nanoparticle thin films were almost monolayer. Chlorpyrifos sensing ability of imprinted and nonimprinted nanosensors were investigated from chlorpyrifos solutions within the range of 0.015-2.9 nM. Imprinted nanoparticles showed more sensitivity to chlorpyrifos than non-imprinted ones. Langmuir adsorption model was determined as the most suitable model for this affinity system. In order to show the selectivity of the chlorpyrifos imprinted nanoparticles, competitive adsorption of chlorpyrifos, diazinon and parathion at 2.9 nM concentration was investigated. As a result of, SPR nanosensors have a potential to be used as an alternative method for pesticides analysis due to fast response, easy-to-use properties, precision, selective and real-time measurement capability.

Keywords: Molecular imprinting, nanoparticles, pesticide, surface plasmon resonance sensor.

¹ Oğuz ÇAKIR (0000-0002-8006-2054), Dicle Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Diyarbakır, Türkiye

² Monireh BAKHSHPOUR (0000-0002-5737-720X), Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Biyokimya ABD, Ankara, Türkiye

³ Fatma YILMAZ (0000-0003-3260-1639), Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Gerede Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Bolu, Türkiye

⁴ Zübeyde BAYSAL (0000-0001-7682-4469), Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Diyarbakır, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Oğuz ÇAKIR, ocakir44@gmail.com

GİRİŞ

Pestisit, zirai mücadele araştırma ve uygulamalarında kullanılan her türlü kimyasal madde ve preparatlardır (Kouzayha et al., 2012). Bu kimyasallar, insanların besin kaynaklarına, mal varlıklarına zarar veren, hastalık yayan böcekler, yabancı otlar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar ve mikroorganizmalar gibi zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, ya da zararlarını azaltmak amacıyla kullanılmaktadır (Kim et al., 2007). Her ne kadar pestisitlerin kullanılmasının bazı yararları olsa da insanlar ve diğer canlılar için potansiyel toksisitelerinden dolayı kanser, doğum defektleri, nörotoksinite ve nörodavranışsal bozukluklar gibi çok ciddi kronik sağlık etkilerine neden olabilmektedirler (Sharp et al., 1986).

Pestisit gruplarından biri olarak bilinen organik fosforlu pestisitler, tarım alanlarında dünyada pestisit tüketiminin yaklaşık % 45'ini oluşturur (Daş ve Aksoy, 2016). Organik fosforlu pestisitler deri, sindirim ve solunum yoluyla etkili olur (Kim et al., 2007). Dolayısıyla, insanlar tarafından yiyecek ve içme suyuyla doğrudan veya dolaylı olarak alındığında zararlı olabilir (Kim et al., 2007; Tuna et al., 2014). Toprakta, yer altı ve yeryüzü sularında, meyve/sebzelerde ve tahıl ürünlerinde gözlenen pestisit kirliliği, günümüzde tüm dünyanın dikkatini çeken başlıca güncel konular arasındadır (Yazgan, 1997). Bu nedenle, bu kimyasalların çevreye yayılmalarını mümkün olduğunca sınırlamak zorunludur. Aynı zamanda, gerek çevre gerekse sağlık üzerine toksik etkilerinden dolayı tarımsal ürünlerdeki kontaminasyonun, çok düşük derişimlerdeki potansiyel toksik bileşikler için yeni tayin ve uzaklaştırma yöntemleri ile kalitatif ve kantitatif olarak tayin edilmesi büyük bir önem taşımaktadır. Organik fosforlu pestisitlerin tespiti için en yaygın kullanılan yöntemler, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) (Luzardo et al., 2015), gaz kromatografisi (GC) (Luzardo et al., 2015; Jamal and Ahmad, 2016) ve kütle spektroskopisidir (Gabrieli et al., 2016). Ancak bütün bu yöntemler zahmetli numune hazırlama ve pahalı aletler gerektirdiğinden son zamanlarda oldukça popüler olan sensör sistemleri kullanılmaya başlanmıştır (Saylan et al., 2017; Yılmaz et al., 2017).

Pestisit tayin yöntemleri arasında, moleküler baskılanmış polimerler (MIP) bu amaç için avantajlı bir

yöntemdir. Bu polimerler, moleküler tanıma dayalı bir etkileşim mekanizmasını içeren hedef moleküle şekil, boyut ve fonksiyonel grupları tamamlayan belirli tanıma bölgelerine sahip sentetik materyallerdir (Saylan et al., 2017). MIP'ler kolay hazırlanır, ucuz ve büyük miktarlarda iyi çoğaltılabilirlikle üretilebilir (Bereli et al., 2011). Bu polimerler biyolojik moleküller ve analitik uygulamalar gibi birçok farklı alanda kullanılmıştır (Gültekin et al., 2012; Saylan et al., 2014). Geçmiş yıllarda, MIP'ler sensör alanında oldukça bilimsel bir ilgi görmüştür (Chen et al., 2004). Aynı zamanda, mikrogravimetrik analiz ve MIP'lere dayanan yüzey plazmon rezonans (SPR) kombinasyonu seçici bulgular için popüler olmuştur (Yılmaz et al., 2015; Saylan et al., 2017). SPR sensörler, antibadi/antijen, protein/DNA, analitik polimerik malzeme etkileşimlerinin incelenmesi ve pestisit kalıntı analizleri için kullanılabilir yeni nesil optik sensörlerdir (Sari et al., 2016; Saylan et al., 2017). SPR sensör sistemleri, analizin ve tayinin gerçek zamanlı yapılabilmesi, analit molekülün işaretlenmesine gerek duyulmaması, yüksek yüzey duyarlılığı ve anlık tayin kolaylığının yanı sıra tekrar tekrar kullanım potansiyeli, hızlı cevap süresi ve aynı anda birçok analiti analiz etme olanağı sunan oldukça yüksek avantajlara sahiptir (Yılmaz et al., 2015; Sari et al., 2016). Bu çalışmada, klorpirifos tayinine yönelik son dönemlerde oldukça ilgi çekici araştırma alanlardan olan moleküler baskılama yöntemi kullanılarak klorpirifos baskılanmış poli[etilen glikol dimetakrilat-N-metakriloil-(L)-triptofan metil ester p(EGDMA-MATrp)] nanopartikül temelli yeni nesil SPR sensör hazırlanması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, p(EGDMA-MATrp) polimeri hedef moleküle etkileşmesi için uygun yapıda fonksiyonel monomer olarak N-metakriloil-L-triptofan metil ester (MATrp), çapraz bağlayıcı olarak etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ve başlatıcı olarak azobisisobutironitril (AIBN) kullanılarak hazırlandı ve zeta sizer ile karakterize edildi. Ardından, klorpirifos baskılı SPR nanosensör hazırlanarak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edildi. SPR-MIP sisteminde farklı klorpirifos konsantrasyonları kullanılarak denge ve bağlanma kinetikleri hesaplandı, baskılama seçiciliği ve hassasiyet çalışmaları yapıldı. Bu doğrultuda, başta zirai mücadele olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılan, çevre ve insan sağlığını çok ciddi tehdit eden bu pestisit kalıntısının

anlık analizini sağlayarak bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımının önüne geçilmesi hedeflenmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

SPR altın çipler Horiba'dan (İngiltere) alındı. Tüm deneylerde analitik saflıkta reaktifler ve çözücüler kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan klorpirifos, diazinon ve paration Dr. Ehrenstorfer'dan, satın alındı. Etilen glikol dimetakrilat (EDGMA), polivinil alkol (PVA), sodyum dodesil sülfat (SDS) ve diğer tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich'den temin edildi. N-metakriloil-L-triptofan metil ester (MATrp) monomeri Nanoreg Ltd. Şti. (Ankara, Türkiye)'den temin edildi. Klorpirifos metanolde çözünerek saf su ile farklı derişimlerde hazırlandı ve +4 °C'de soğutucuda muhafaza edildi.

Klorpirifos baskılı nanopartiküllerin hazırlanması: Klorpirifos baskılı poli[etilenglikol dimetakrilat-N-metakriloil-(L)-triptofan metil ester poly(EGDMA-MATrp) nanopartiküller, Üzek et al., (2014)'nin yapmış olduğu metoda göre, küçük değişiklikler yapılarak iki fazlı miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. Nanoparçacıkların karakterizasyonu Nano Zetasizer (NanoS, Malvern Instruments, London, UK) ölçümü ile yapıldı. poly(EGDMA-MATrp) nanopartiküller (3 mL) örnek tutucuya yerleştirildi ve ışık saçılması 25 °C'de ve 90°'lik bir açı oranında gerçekleştirildi. Her bir sonuç ortalama üç ölçüm olup analizör yazılımı tarafından standart sapma ile rapor edildi.

Klorpirifos baskılı SPR sensörün hazırlanması: İlk olarak, SPR sensör çip yüzeyleri asidik pirana çözeltisi (3:1H₂SO₄/H₂O₂, v/v) ile temizlendi. Ardından, SPR çip 10 mL temizleme çözeltisinde 5 dakika bekletildikten sonra etil alkol ile yıkayıp 1 saat vakumlu etüvde (200 mmHg, 35 °C) kurutuldu. poly(EGDMA-MATrp) nanopartikül karışımından 5 µL alınıp "spin coating" metodu kullanılarak SPR sensör çip yüzeyine damlatıldı. Bekleme süresinin ardından çipler alınarak karanlık ortamda UV ışığı (100 W, 365 nm) altında polimerizasyon gerçekleştirildi. Son olarak, reaksiyona girmeyen monomer çözeltisi etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Moleküler baskılamanın olmadığı (NIP) yüzeyler ise klorpirifos kullanılmaksızın aynı işlemler uygulanarak hazırlandı. Klorpirifosu polimerik yapıdan uzaklaştırmak için bir

desorpsiyon ajanının kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla ortama desorpsiyon çözeltisi olarak 1 % asetik asit içeren 0,1 M CaCl₂ ilave edildi ve çalkalamalı inkübatörde oda sıcaklığında 2 saat süre ile 200 rpm'de çalkalandı. Desorbe edilen sensör çipleri, saf su ile yıkandı ve vakum etüvünde (200 mmHg, 25 °C) kurutuldu.

Klorpirifos baskılı SPR sensörün yüzey karakterizasyonu: SPR nanosensörün temas açısı ölçümleri KRUSS DSA100 (Hamburg, Almanya) cihazı ile belirlendi. Çip yüzeylerinin temas açısı Sessile Drop yöntemi ile su damlatılmasıyla ölçüldü. SPR çip yüzeylerinin farklı bölümlerinden on ayrı fotoğraf çekildi, ardından her damla için temas açısı değerleri ölçüldü. Ortalama temas açısı değerleri on değerlerin ortalaması olarak hesaplandı. Atomik kuvvet mikroskobu (Nanomagnetics Instruments, Oxford, İngiltere) ölçümleri, serbest kantileverli interferometre özelliğine sahip atomik kuvvet mikroskobu ile 4096 x 4096 piksel ile alındı. Bu sensör çipleri çift yüzümlü karbon bant aracılığıyla örnek tutucuya yerleştirildi ve görüntüleme hava ortamında yarı degen modda gerçekleştirildi. 341.30 kHz salınım rezonans frekansı uygulandı. Titreşim genliği 1 VRMS ve boş titreşim genliği ise 2 VRMS'dir. Örnekler 2 µm s⁻¹ tarama hızında, 256 x 256 piksel çözünürlükte, 1 x 1 µm'lik bir alanın görüntüsü olarak alındı.

Klorpirifos baskılı nanosensör ile kinetik ve seçicilik çalışmaları: Bu aşamada sulu çözeltiden klorpirifosun gerçek zamanlı tayini için SPR sistemi (GenOptics, SPRi-Lab, Orsay, Fransa) kullanıldı. Klorpirifos baskılı çip yüzeyi 1 mL dak.⁻¹ akış hızında saf su (50 mL) ile yıkandıktan sonra metanol:saf su karışımı denge çözeltisi beş dakika boyunca sistemden geçirildi. Bu dengeleme basamağında sonra, farklı derişimlerdeki (0.015-2.9 nM) klorpirifos çözeltileri (10 mL, 2.0 mL dak.⁻¹ akış hızı) ayrı ayrı sisteme verildi. Sistem denge durumuna geldiğinde (yaklaşık 15 dak.) sisteme uygun desorpsiyon çözeltisi (10 mL, 2.0 mL dak.⁻¹ akış hızı) verilerek desorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Desorpsiyon işleminden sonra, SPR sensör çip tekrar yıkandı ve farklı derişimlerdeki pestisit çözeltileri sisteme verilmeden önce desorpsiyon-temizleme aşamaları tekrarlandı. Eş zamanlı klorpirifos baskılı SPR nanosensörün seçiciliği için klorpirifos, diazinon ve paration moleküllerinin SPR nanosensör ölçümleri alındı ve elde edilen datalar hesaplamalar için kullanıldı.

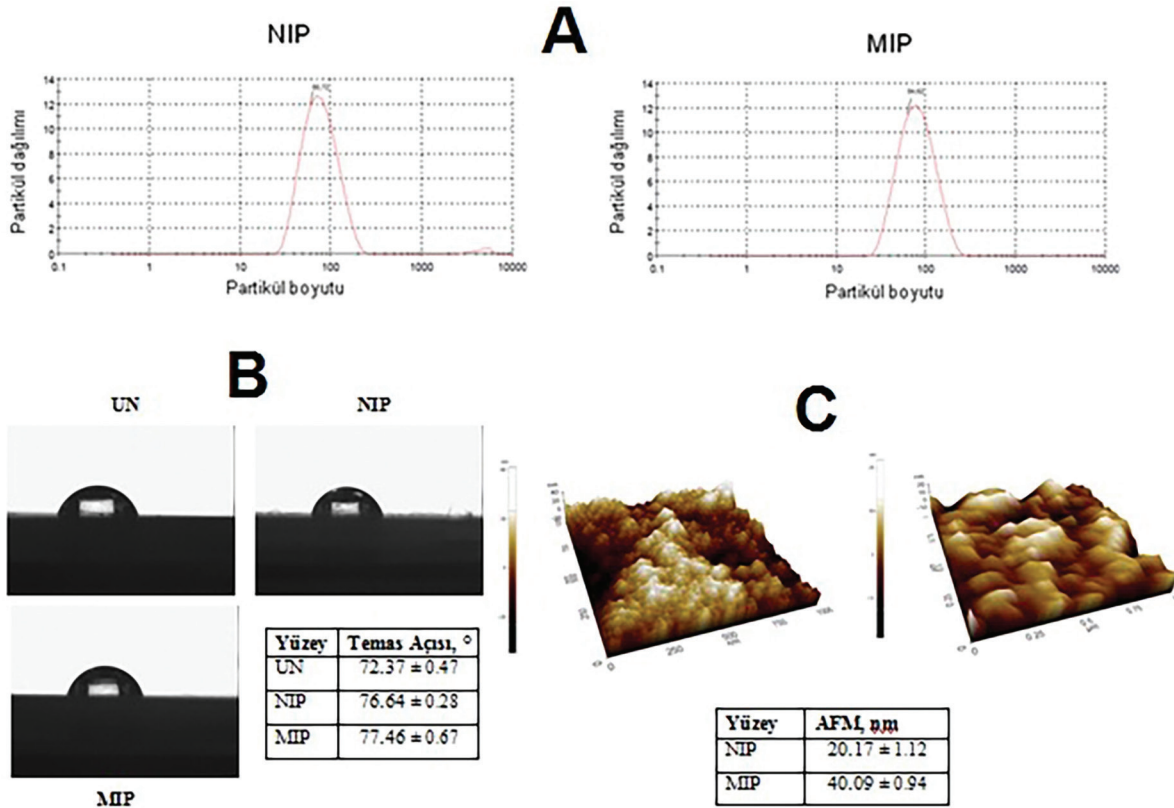
BULGULAR VE TARTIŞMA

Klorpirifos baskılı SPR nanosensörün karakterizasyonu: Klorpirifos baskılı SPR nanosensörün karakterizasyonu temas açısı ve AFM ile nanopartiküller ise zeta-sizer ölçümleri ile karakterize edildi. Şekil 1A'da görüldüğü gibi klorpirifos baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış (NIP) nanopartiküllerin boyutu sırasıyla 84.62 nm ve 80.72 nm olarak bulundu. Bu ölçümler sonucu uygulanan yöntem nanopartiküllerin sentezi için uygun bulundu.

Şekil 1B'de temas açısı ölçümleri verilmektedir. Modifiye edilmemiş, MIP ve NIP SPR sensör çip temas açısı ölçümleri sırasıyla $72.37^\circ \pm 0.47$, $77.46^\circ \pm 0.67$ ve $76.64^\circ \pm 0.28$ olarak ölçüldü. Temas açısı değerlerindeki bu artış fonksiyonel monomer olarak kullanılan MATrp'nin hidrofobik karaktere sahip olması ile açıklanabilir. AFM görüntülerine göre, MIP ve NIP SPR sensör çip yüzey derinliği sırasıyla 20.17 ± 1.12 nm ve 40.09 ± 0.94 nm olarak bulundu (Şekil 1C). MIP ve NIP SPR sensör arasındaki yüzey derinliği değerlerinin farklı olması, sensör yüzey pürüzlülüğünün tüm yüzey boyunca iyi dağıldığını ve moleküler baskılama işleminin başarılı bir şekilde

gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç, SPR nanosensör çip üzerindeki klorpirifos baskılamanın homojen bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu özellik nanosensörün özgüllüğünü, seçiciliğini ve tanıma oranını kontrol eden önemli bir parametredir (Saylan et al., 2017).

Klorpirifos baskılı SPR nanosensörün gerçek zamanlı izlenmesi: Moleküler baskılı SPR nanosensör çip, 0.015-2.9 nM aralığındaki konsantrasyonlarda sulu çözeltilerde klorpirifosun gerçek zamanlı tespiti için hazırlandı. Klorpirifos çözeltisi sensör çip yüzeyine ulaştığında klorpirifos baskılı SPR nanosensör hızlı bir şekilde cevap vermiştir. Klorpirifos konsantrasyonundaki artış klorpirifos baskılı SPR nanosensör cevabında artışa sebep olmuştur. Toplam ölçüm süresi 18 dakika olarak belirlendi (Şekil 2). Belirleme katsayısı ($R^2=0.999$) ile oldukça iyi doğruluk elde edildi. Klorpirifos baskılı nanosensörün cevabı ve hassasiyetinin baskılanmamış nanosensörden çok daha büyük olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bütün bu sonuçlar, klorpirifos baskılı nanopartiküllerin yüzeyinde spesifik bağlanma bölgelerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Klorpirifos baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış (NIP) nanosensörlerin karakterizasyonu: (A) MIP ve NIP nanopartiküllerin zeta-sizer ölçümleri; (B) modifiye edilmemiş (UN), NIP ve MIP nanopartiküllerin temas açısı ölçümleri ve görüntüleri; (C) NIP ve MIP nanopartiküllerin AFM ölçümleri ve görüntüleri

Denge analizi ve kinetik izoterm çalışmaları: Klorpirifos baskılı nanosensör ile klorpirifos molekülü arasındaki etkileşim kinetiğini analiz etmek için,

Scatchard, Langmuir, Freundlich ve Freundlich-Langmuir olmak üzere dört denge izoterm modeli incelendi.

$$\text{Bağlanma kinetik analizi} \quad d\Delta R/dt = k_a C \Delta R_{maks} - (k_a C + k_d) \Delta R \quad (1)$$

$$\text{Scatchard} \quad \Delta R_{denge}/C = K_A \Delta R_{maks} - K_A \Delta R_{denge} \quad (2)$$

$$\text{Langmuir} \quad \Delta R = \{\Delta R_{maks} [C]/(K_D + [C])\} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich} \quad \Delta R = \Delta R_{maks} [C]^{1/n} \quad (4)$$

$$\text{Langmuir-Freundlich} \quad \Delta R = \{\Delta R_{maks} [C]^{1/n}/K_D + [C]^{1/n}\} \quad (5)$$

Burada, $d\Delta R/dt$ SPR sinyal değişim hızı; m ve ΔR_{maks} ölçülen sinyali bağlama ve kütle (nM/cm^2) artışından gelen maksimum sinyali; C , konsantrasyon (nM); k_a ($1/\text{nM s}$) bağlanma hız sabiti ve k_d ($1/s$) ayrışma hız sabiti; $1/n$ Freundlich heterojenite indeksini ifade etmektedir. Bağlanma sabiti (K_A)= k_a/k_d olarak hesaplandı, ayrışma sabiti (K_D)= $1/K_A$ 'ya eşittir. Bağlanma analiz parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Bağlanma (k_a) ve ayrışma (k_d) sabitleri sırasıyla $0.225 \text{ nM}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ ve 0.486 sn^{-1} , bağlanma denge (K_A) ve ayrışma denge (K_D) sabitleri ise sırasıyla 7.786 nM^{-1} ve 0.128 nM olarak hesaplandı.

Bu denge izoterm parametreleri (k_a , k_d , K_A ve K_D) klorpirifos baskılı nanosensörün klorpirifos molekülüne yüksek bağlanma afinitesi sergilediğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 1. Kinetik ve izoterm parametreleri

Denge Analizi	Bağlanma Analizi	Langmuir	Freundlich	Langmuir-Freundlich
$\Delta R_{maks}, \text{nM/cm}^2$ 4.431	$k_a, \text{nM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 0.225	$\Delta R_{maks}, \text{nM/cm}^2$ 4.082	$\Delta R_{maks}, \text{nM/cm}^2$ 3.827	$\Delta R_{maks}, \text{nM/cm}^2$ 6.289
K_A, nM^{-1} 7.786	k_d, s^{-1} 0.486	K_A, nM^{-1} 9.423	$1/n$ 0.410	$1/n$ 0.410
K_D, nM 0.128	K_A, nM^{-1} 0.463	K_D, nM 0.106	R^2 0.931	K_A, nM^{-1} 0.462
R^2 0.999	K_D, nM 2.160	R^2 0.997		K_D, nM 2.164
	R^2 0.940			R^2 0.927

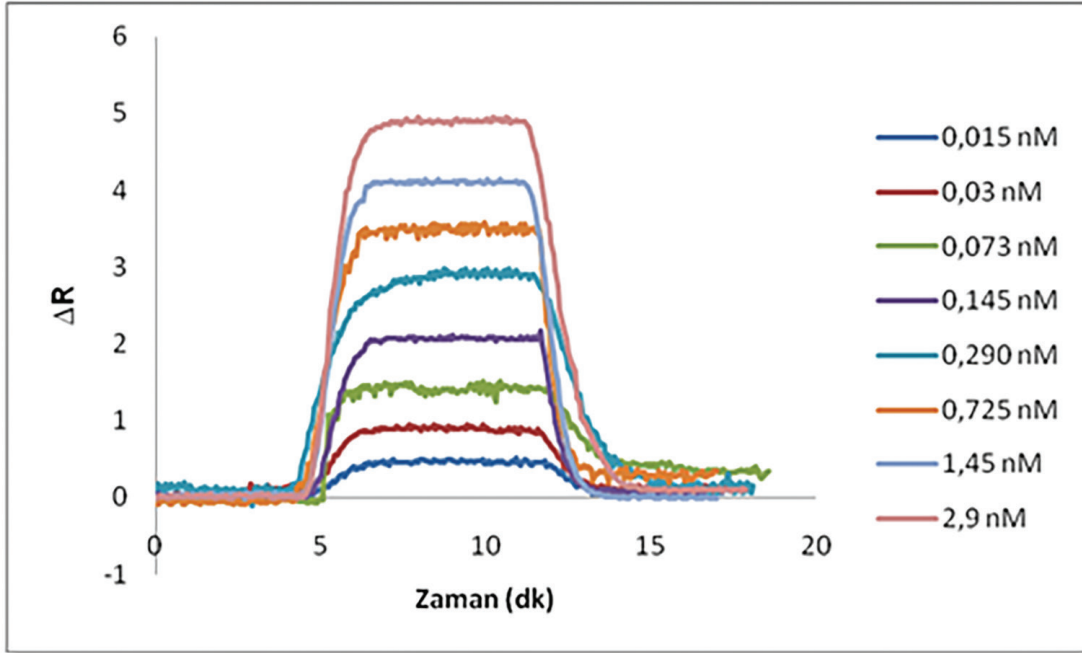
Adsorpsiyon izoterm (Scatchard, Langmuir, Freundlich ve Freundlich-Langmuir) verileri baskılı nanosensör yüzeyinin homojenliğini araştırmak için kullanıldı.

Langmuir modeli yüzeydeki bağlanma bölgelerinin tek tabakalı ve homojen dağılıma sahip olduğunu söylerken, Freundlich modeli heterojen dağılıma oldukça uygundur. Diğer yandan, Freundlich-Langmuir modeli her iki modele de tamamen uymayan durumlar için kullanılır.

Korelasyon katsayısı ve doğruluk verilerine göre Langmuir modeli bu çalışmada adsorpsiyon verilerini

makul derecede iyi sonuçlandırmıştır. Langmuir izoterm modeli, MIP'lerin homojenliğini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Polimerlerin homojen dağılımına bağlı olarak, MIP'ler yüksek afiniteli bağlanma bölgelerinin daha yüksek bir kısmını teşkil eder (Li and Husson, 2006).

Klorpirifos baskılı SPR nanosensör ile klorpirifos molekülü arasındaki etkileşimi açıklayan en uygun model Langmuir (ΔR_{maks} değeri 4.082 nM/cm^2) modelidir. Bu sonuçlar, klorpirifos baskılı SPR nanosensör üzerine klorpirifos bağlanmasının tek tabakalı ve homojen olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. Sulu çözeltilerdeki farklı konsantrasyonlarda klorpirifosun gerçek zamanlı tayini

Klorpirifos baskılı SPR nanosensörün seçiciliği:

Klorpirifos baskılı SPR nanosensörün seçiciliği, NIP-SPR nanosensörün seçiciliği ve hedef molekülün

bağlanma bölgeleri arasındaki etkileşimlerin özgüllüğünün daha iyi anlaşılması için araştırıldı.

$$K_d = [(C_i - C_f)/C_f] \times V/m \quad (6)$$

Burada, K_d (mL g^{-1}) dağılım katsayısı; C_i (nM) ve C_f (nM) bağlanma öncesi ve sonrası pestisit çözeltisi konsantrasyonları; V (mL) ve m (g) pestisit çözeltisi hacmi ve nanopartikül kütleini ifade etmektedir.

Yarışmacı pestisitlerin varlığında klorpirifosun bağlanma seçicilik katsayısı (k) denge bağlanma sabitinden elde edilir;

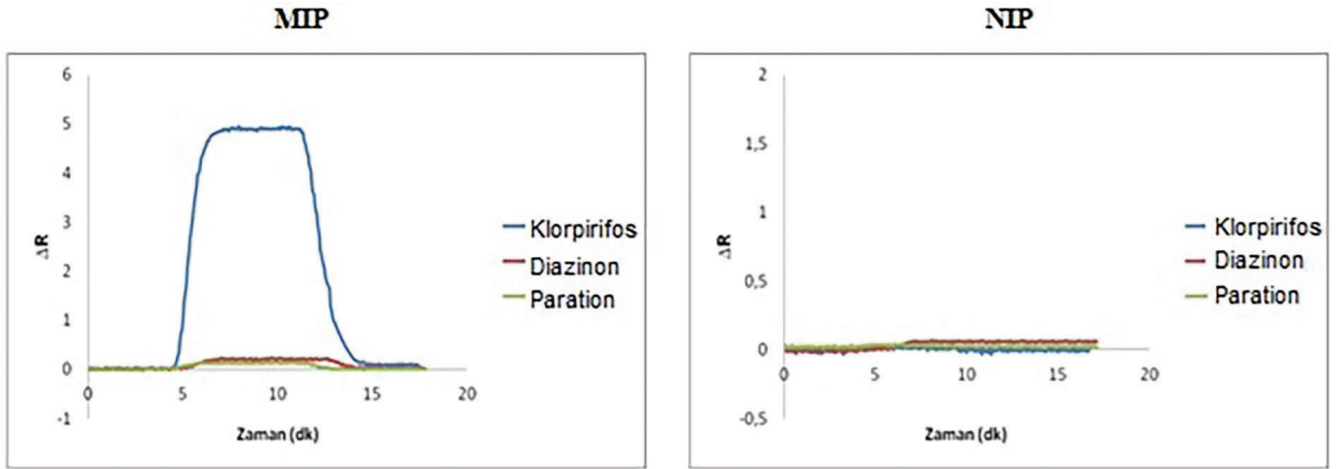
$$k = \Delta R_{\text{klorpirifos}} / \Delta R_{\text{yarışmacı}} \quad (7)$$

Bağıl seçicilik katsayısı (k')

$$k' = k_{\text{baskılanmış}} / k_{\text{baskılanmamış}} \quad (8)$$

Bu amaç için, 2.9 nM derişimindeki diazinon, paration ve klorpirifos çözeltileri SPR sistemine gönderildi. SPR sensörün aynı derişimdeki klorpirifos çözeltisine göre diazinon ve paration çözeltilerine verdiği sinyal artışının oldukça az olduğu görülmektedir. Şekil 3'te, klorpirifos baskılanmış ve baskılanmamış

SPR nanosensörüne ilişkin seçicilik ve bağıl seçicilik katsayıları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, klorpirifos tanıma bölgelerinin baskılama işlemi sırasında oluştuğunu ve klorpirifos baskılı SPR nanosensörde oluşan kaviteilerin öncelikli olarak klorpirifosu tanıdığını göstermektedir.



	MIP		NIP		
	ΔR	k	ΔR	k	k'
Klorpirifos	4.7		0.028		
Diazinon	0.255	18.431	0.061	0.459	40.154
Paration	0.212	22.169	0.042	0.666	33.254

Şekil 3. Klorpirifos baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış (NIP) SPR nanosensörlerin cevabı

Burada bir amino asit temelli fonksiyonel monomer olan MATrp, hedef molekülün (klorpirifos) etrafında fonksiyonel gruplarla etkileşime girerek hedef molekülün çevresinde toplanır ve polimerizasyondan sonra seçici bağlanma bölgeleri oluşturur. Klorpirifosun seçicilik katsayısı, pestisit baskılı SPR nanosensörde oluşan kavitelelerin baskılı hedef molekülü tanıdığı, yapısal hafıza ve hedef molekül için olağanüstü moleküler boyut uyumu olduğunu göstermektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada, klorpirifosun gerçek zamanlı tayini için SPR nanosensör hazırlandı. SPR nanosensörler temas açısı ölçümleri, zeta-sizer ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edildi. Scatchard, Langmuir, Freundlich ve Freundlich-Langmuir modelleri bağlanma, denge ve adsorpsiyon kinetikleri için kullanıldı. Langmuir adsorpsiyon modelinin klorpirifos baskılı SPR sensör için en uygun model

olduğu belirlendi. Nanosensör 0.015 nM seviyelerinde klorpirifosun tayininde kullanılan elektrokimyasal sensör metotları (Mauriz et al., 2006; Terese Marie and Drexel, 2017) ve kromatografik (Kouzayha et al., 2012; Luzardo et al., 2015) gibi farklı yöntemler ile karşılaştırılabilir. Bu yöntemlerin aksine, sunulan SPR biyosensör direkt olarak klorpirifosu yüksek hassasiyet ve seçicilikte tayin etmiştir.

Geliştirilen baskılanmış nanosensör, oldukça düşük konsantrasyonlarda (0.015-2.9 nM) yüksek seçicilik gösterdi. Ayrıca, aynı derişimde hazırlanan (2.9 nM) klorpirifos baskılı nanosensör diazinon ve parationa karşı sırasıyla 18.431 ve 22.169 kat daha fazla seçicilik göstermektedir. SPR nanosensör yukarıda belirtilen diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında tatmin edici sonuçlar vermektedir. Sonuç olarak, klorpirifos molekülünün tayini için hem araştırma hem de endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek daha hızlı, daha ucuz ve kompakt bir optik tabanlı nanosensör sistemi geliştirildi.

KAYNAKLAR

- Bereli N, Saylan Y, Uzun L, Say R, Denizli A, 2011. L-histidine imprinted supermacroporous cryogels for protein recognition. *Separation Purification Technology*, 82: 28-35.
- Chen YC, Brazier JJ, Yan MD, Bargo PR, Prahl SA, 2004. Fluorescence-based optical sensor design for molecularly imprinted polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102: 107-116.
- Daş YK, Aksoy A, 2016. Pestisitler. *Türkiye Klinikleri J Vet Sci Pharmacol Toxicol-Special Topics*, 2(2).
- Gabrieli B, Magali K, Lucila R, Martha BA, Renato Z, Osmar DP, 2016. An effective method for pesticide residues determination in tobacco by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS employing acetonitrile extraction with low-temperature precipitation and d-SPE clean-up. *Talanta*, 161: 40-47.
- Gültekin A, Ersöz A, Denizli A, Say R, 2012. Preparation of new molecularly imprinted nanosensor for cholic acid determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162: 153-158.
- Jamal HM, Ahmad AS, 2016. Organochlorine pesticide residues in human milk and estimated daily intake (EDI) for the infants from eastern region of Saudi Arabia. *Environmental Sciences & Ecology*, 164: 643-648.
- Kim N, Park IS, Kim DK, 2007. High-sensitivity detection for model organophosphorus and carbamate pesticide with quartz crystal microbalance-precipitation sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 22: 1593-1599.
- Kouzayha A, Rabaa AR, Iskandarani M, Beh D, Budzinski H, Jaber F, 2012. Multiresidue method for determination of 67 pesticides in water samples using solid-phase extraction with centrifugation and gas chromatography-Mass spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3: 257-265.
- Li X, Husson SM, 2006. Adsorption of dansylated amino acids on molecularly imprinted surfaces: a surface plasmon resonance study. *Biosensors and Bioelectronics*, 22: 336-348.
- Luzardo OP, Almeida-González M, Ruiz-Suárez N, Zumbado M, Henríquez-Hernández LA, Meilán MJ, Camacho M, Boada LD, 2015. Validated analytical methodology for the simultaneous determination of a wide range of pesticides in human blood using GC-MS/MS and LC-ESI/MS/MS and its application in two poisoning cases. *Science and Justice*, 55: 307-315.
- Mauriz E, Calle A, Lechuga LM, Quintana J, Montoya A, Manclús JJ, 2006. Real-time detection of chlorpyrifos at part per trillion levels in ground, surface and drinking water samples by a portable surface plasmon resonance immunosensor. *Analytica Chimica Acta*, 561: 40-47.
- Sari E, Üzek R, Duman M, Denizli A, 2016. Fabrication of surface plasmon resonance nanosensor for the selective determination of erythromycin via molecular imprinted nanoparticles. *Talanta*, 150: 607-614.
- Saylan Y, Akgönüllü S, Çimen D, Derazshamshir A, Bereli N, Yılmaz F, Denizli A, 2017. Development of surface plasmon resonance sensors based on molecularly imprinted nanofilms for sensitive and selective detection of pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241: 446-454.
- Saylan Y, Üzek R, Uzun L, Denizli A, 2014. Surface imprinting approach for preparing specific adsorbent for IgG separation. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 25: 881-894.
- Sharp DS, Eskenazi B, Harrison R, Callas P, Smith AH, 1986. Delayed health hazard of pesticide exposure. *American Journal of Public Health*, 7: 441-471.
- Therese Marie SR, Drexel HC, 2017. Green preparation and characterization of tentacle-like silver/copper nanoparticles for catalytic degradation of toxic chlorpyrifos in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 2524-2532.
- Tuna S, Duman O, Soylu I, Kancı Bozoğlan B, 2014. Spectroscopic investigation of the interactions of carbofuran and amitrol herbicides with human serum albumin. *Journal of Luminescence*, 151: 22-28.
- Üzek R, Özkara S, Güngüneş H, Uzun L, Şenel S, 2014. Magnetic nanoparticles for plasmid DNA purification through hydrophobic interaction chromatography. *Separation Science and Technology*, 49: 2193-2203.
- Yazgan MS, 1997. Türkiye'de pestisit kirliliği. *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II*, 571-577. Gebze-Kocaeli.
- Yılmaz F, Saylan Y, Akgönüllü S, Çimen D, Derazshamshir A, Bereli N, Denizli A, 2017. Surface plasmon resonance based nanosensors for detection of triazinic pesticides in agricultural foods. *New Pesticides and Soil Sensors*, 679-718.
- Yılmaz E, Majidi D, Özgür E, Denizli A, 2015. Whole cell imprinting based *Escherichia coli* sensors: A study for SPR and QCM. *Sensors and Actuators B*, 209: 714-721.

Kalsiyum Karbonat Polimorflarının Oluşumuna Yaşlandırma Süresinin Etkisi

Özlem DOĞAN¹

ÖZET: Bu çalışmada, yaşlandırma süresinin, başlangıç reaktan konsantrasyonunun, reaktan besleme hızının ve katkı maddesinin kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi ıslak çöktürme yöntemi ile incelenmiştir. Kristalizasyon deneylerinde çöken faza belirlenen sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanmış ve elde edilen kristaller Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) metotları ile karakterize edilmiştir. CaCO₃ kristallerinin polimorflarının oluşumunda yaşlandırma süresinin ve kullanılan polimerik katkı maddesinin etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kalsit, kalsiyum karbonat, kristalizasyon, polimorf, vaterit.



Effects of Aging Time on The Formation of Calcium Carbonate Polymorphs

ABSTRACT: In this work, effects of aging time, initial reactant concentration, reactant feeding rate and a polymeric additive on calcium carbonate crystallization were investigated by wet precipitation. The precipitated phase was aged at specified times. Then the obtained crystal forms were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-Ray Powder Diffraction (XRD) methods. Results showed that the polymorph of the calcium carbonate crystals was affected by aging time and additive used.

Keywords: Calcium carbonate, calcit, crystallization, polymorph, vaterite.

¹ Özlem DOĞAN (0000-0002-1815-7239), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Özlem DOĞAN, dogano@yildiz.edu.tr

GİRİŞ

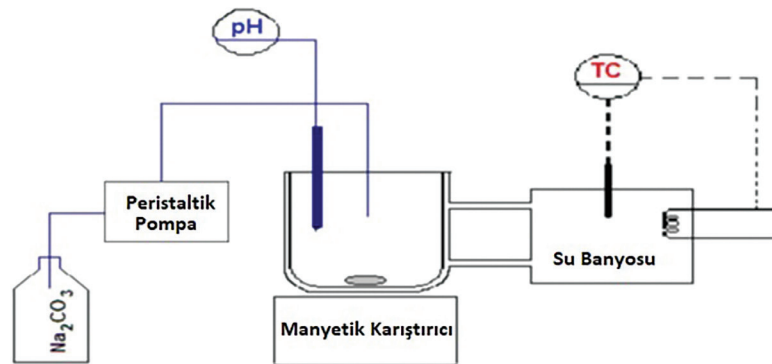
İnorganik kristallerin yapısı, büyüklüğü ve morfolojisini kontrol edebilmek, spesifik boyut ve morfolojide malzeme üretimi gerektiren tıp, kataliz, elektronik, seramik pigment ve kozmetik gibi birçok alanda önemlidir. Çekirdek oluşumunu (nükleasyon) ve kristal büyüme prosesini etkileyen termodinamik ve kinetik faktörler çok olmasına rağmen, belirli amaçlar için tasarlanmış ekonomik kristal malzemelerin tekrarlanabilir üretimi son yıllarda en önemli araştırma konularından biri olmuştur. Bu amaçla çözelti pH'ı, yaşlandırma süresi değiştirilerek, organik veya inorganik katkı maddeleri kullanılarak mineral oluşumunun çekirdeklenme ve kristal büyüme aşamalarını kontrol etmek için birçok yaklaşım geliştirilmiştir (Öner et al., 1998; Li et al., 2002; Manoli et al., 2002; Yu et al., 2004; Butler et al., 2006; Kirboga et al., 2016).

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) kristal büyümesi biyolojik, biyokimyasal ve endüstriyel işlemlerde önemlidir. Özellikle polimorflara sahip bir mineral olması ve aşırı doymuş çözeltilerde birden fazla kristal fazı oluşturabilmesi kalsiyum karbonatın önemini arttırmaktadır. Kalsiyum karbonat kalsit, aragonit ve vaterit olmak üzere farklı karakteristik özelliklere sahip üç susuz kristalin polimorfa sahiptir. Termodinamik açıdan en kararlı kristalin yapısı kalsittir. Vaterit ve aragonit termodinamik olarak kararsızdır ve kolaylıkla kalsit haline dönüşebilir. (Xie et al., 2005; Ouhenia et al., 2008; Wang et al., 2009; Chen and Xiang 2009; Hariharan et al., 2014). Kalsiyum karbonat kristalleri genellikle polimorf karışımı ya da bir polimorfun yoğun olduğu karışım şeklinde sentezlenmektedir. Kristal ürünün özellikleri yapısında bulunan polimorfların yüzdesine bağlı olarak değişiklik gösterdiği için, sentezlenmiş kristallerde polimorfların miktarlarının

belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde farklı polimorf ve morfolojilere sahip CaCO_3 kristallerinin sentezi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. CaCO_3 kristalizasyonuna katkı maddesinin (Zhu et al. 2009; Wei et al. 2003), aşırı doymunluğun (Kawano et al. 2002), pH'ın (Han et al. 2006) ve sıcaklığın (Gopi et al. 2013) etkisinin incelendiği çalışmalarda çalışma şartlarına bağlı olarak kararsız vaterit fazın kalsit faza dönüşümünün tamamen veya kısmen engellenebildiği görülmüştür. Bu çalışmada, yaşlandırma süresi, başlangıç reaktan konsantrasyonu, reaktan besleme hızı ve katkı maddesinin kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi araştırılmıştır. Katkı maddesi olarak stiren-akrilik kopolimer bazlı sulu mikroemülsiyon kullanılmıştır. FT-IR, XRD analizlerine göre elde edilen CaCO_3 kristallerinin polimorfik yapısı yaşlandırma süresine ve katkı maddesi kullanımına bağlı olarak değişiklik göstermiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

CaCO_3 numunelerinin üretimi ıslak çöktürme yöntemi ile eşit konsantrasyonda ve eşit hacimde kalsiyum klorür (CaCl_2) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltilerinin 25°C 'de karıştırılmasıyla elde edilmiştir. CaCl_2 çözeltisi içine Na_2CO_3 çözeltisi peristaltik pompa ile beslenmiştir. Ortamdaki CO_2 'i uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır (Şekil 1). Polimerik katkı maddesi varlığında gerçekleştirilen deneylerde, polimer CaCl_2 ve Na_2CO_3 çözeltileri ile birlikte sisteme ilave edilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti süzülüp elde edilen kristaller saf su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca etüvde 100°C 'de kurutulmuş ve oda sıcaklığında desikatörde saklanmıştır.



Şekil 1. Deney sistemi.

Yaşlandırma işlemi uygulanan deneylerde kristaller 25°C'de kendi doygun çözeltisi içinde bekletilmiştir. Yaşlandırma işleminin tamamlanmasından sonra filtre edilerek 100°C'de kurutulmuş ve oda sıcaklığında desikatörde saklanmıştır.

CaCO₃ kristallerinin X-ışınları kırınımı (XRD) analizi Panalytical X'Pert Pro cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak 40mA ve 45kV'de

gerçekleştirilmiştir. 2 θ aralığı 5°-90° arasında ölçüm yapılmıştır.

Kristallerin FT-IR analizi Bruker Alpha-P FT-IR Spektroskopisi ile ATR tekniği kullanılarak yapılmıştır. 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında numunelerdeki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve elde edilen karakteristik piklerden kalsiyum karbonat kristallerinin yapısı analiz edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

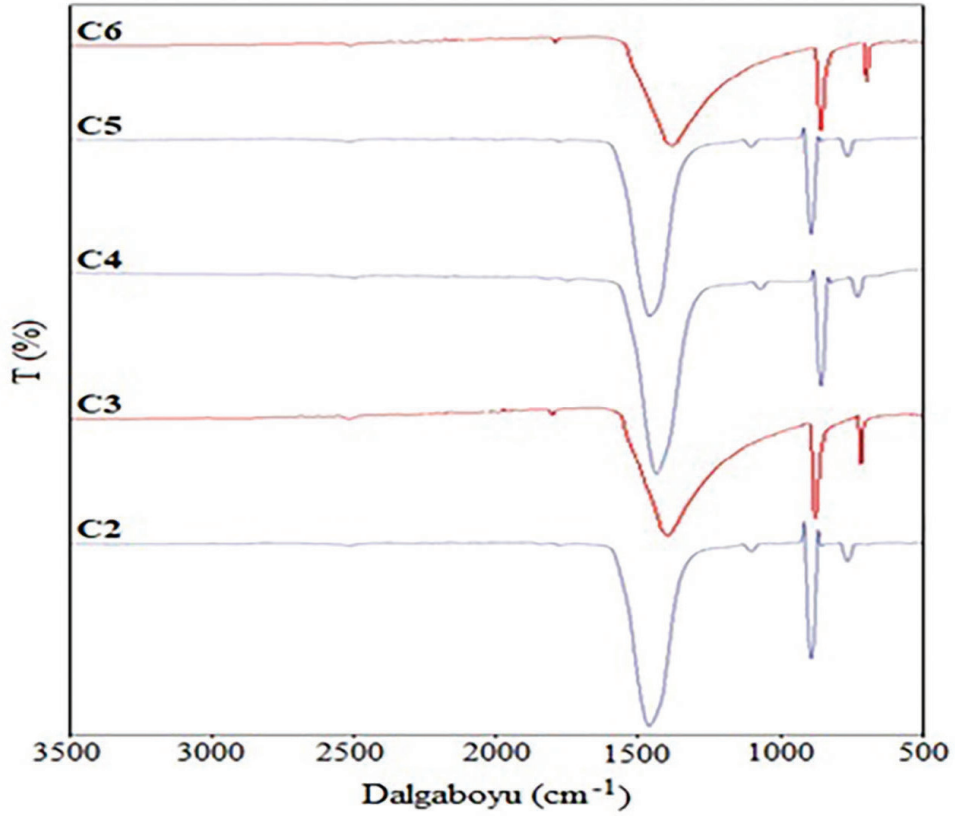
CaCO₃ kristalizasyonuna yaşlandırma süresinin ve polimerik katkı maddesinin etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda elde edilen kristallerin polimorfik yapıları Çizelge 1'de özetlenmiştir. Kristallerin yapıları X-ışınları ve FT-IR analizleri ile belirlenmiş ve CaCO₃ kristalleri olduğu doğrulanmıştır.

0.1 mol L⁻¹ [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda, 0.5 mL dk⁻¹ ve 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ eklenme hızlarında, farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen CaCO₃ kristallerinin FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. 0.5 mL dk⁻¹ (C2) ve 1 mL dk⁻¹ (C4) Na₂CO₃ eklenme hızlarında ve yaşlandırma işlemi uygulanmadan elde edilen kristallerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1450, 1085, 873 ve 745 cm⁻¹ civarındaki pikler yapının vaterit olduğunu göstermektedir (Vagenas et al., 2003; Gopi et al., 2013). 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ eklenme

hızında ve 1 gün yaşlandırma işlemi uygulanarak elde edilen kristallerin (C5) FT-IR spektrumlarında yine yaklaşık 1450, 1085, 873 ve 745 cm⁻¹ civarındaki görülen pikler yapının vaterit olduğunu göstermektedir (Vagenas et al., 2003; Gopi et al., 2013). 0.5 mL dk⁻¹ (C3) ve 1 mL dk⁻¹ (C6) Na₂CO₃ eklenme hızlarında ve 7 gün yaşlandırma işleminden sonra elde edilen kristallerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1400, 872 ve 711 cm⁻¹ civarındaki pikler ise yapının tamamen kalsite dönüştüğünü göstermektedir (Andersen 1991; Shivkumara et al., 2006). 0.1 mol L⁻¹ [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristal yapının 0 ve 1 günlük yaşlandırma sürelerinin sonunda vaterit yapıda olduğu ancak 7 günlük yaşlandırma süresinin sonunda kalsit yapıya dönüştüğü görülmektedir. Na₂CO₃ eklenme hızının yarıya düşürülmesi polimorfların oluşumunu etkilememiştir.

Çizelge 1. Deneysel parametrelerin CaCO₃ kristalizasyonuna etkisi (T=25°C).

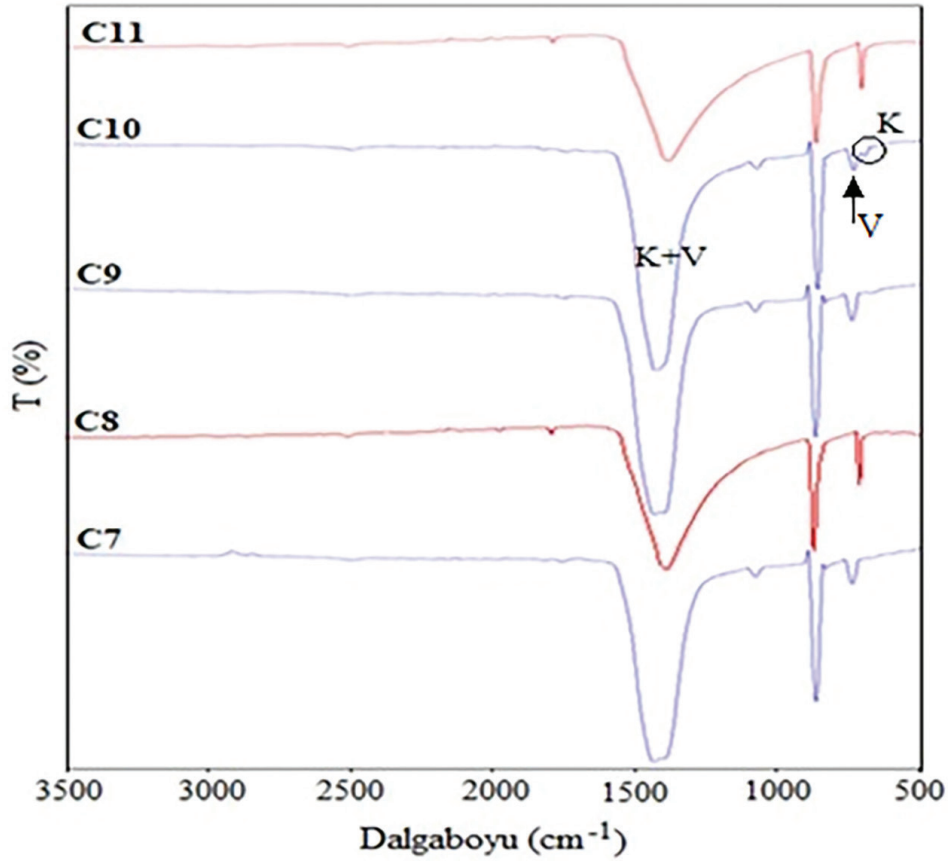
Deneysel No	[Ca ⁺²] ve [CO ₃ ⁻²] (mol L ⁻¹)	CO ₃ Besleme Hızı (mL dk ⁻¹)	Polimer Konsantrasyonu (g L ⁻¹)	Yaşlandırma Süresi (gün)	Oluşan CaCO ₃ Polimorfları
C1	0.05	1	-	7	Kalsit
C2	0.1	0.5	-	0	Vaterit
C3	0.1	0.5	-	7	Kalsit
C4	0.1	1	-	0	Vaterit
C5	0.1	1	-	1	Vaterit
C6	0.1	1	-	7	Kalsit
C7	0.2	0.5	-	0	Vaterit
C8	0.2	0.5	-	7	Kalsit
C9	0.2	1	-	0	Vaterit
C10	0.2	1	-	1	%55 Kalsit + %45 Vaterit
C11	0.2	1	-	7	Kalsit
CP1	0.2	1	1	7	%4 Kalsit + %96 Vaterit
CP2	0.2	1	1	14	%13 Kalsit + %87 Vaterit



Şekil 2. CaCO₃ kristallerinin FT-IR spektrumları ([Ca⁺²]=0.1 mol L⁻¹).

0.2 mol L⁻¹ [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda, 0.5 mL dk⁻¹ ve 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ besleme hızlarında, farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen CaCO₃ kristallerinin FT-IR spektrumları Şekil 3'te verilmiştir. 0.5 mL dk⁻¹ (C7) ve 1 mL dk⁻¹ (C9) Na₂CO₃ besleme hızlarında ve yaşlandırma işlemi uygulanmadan elde edilen kristallerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1445, 1085, 873 ve 745 cm⁻¹ civarındaki pikler yapının vaterit olduğunu göstermektedir (Vagenas et al., 2003; Gopi et al., 2013). 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ besleme hızında ve 1 gün yaşlandırma işlemi uygulanarak elde edilen kristallerin (C10) FT-IR spektrumları incelendiğinde 1445 cm⁻¹ civarındaki pikin 1440 cm⁻¹ civarına kaydığı ve yaklaşık 710 cm⁻¹ civarında pik oluştuğu görülmektedir. Yaklaşık 1440, 1085, 873, 745 ve 710 cm⁻¹ civarındaki görülen pikler yapının kalsit-vaterit

karışımından oluştuğunu göstermektedir (Andersen 1991; Zhang et al., 2012; Gopi et al., 2013). Bu sonuç XRD analiziyle de doğrulanmıştır (Şekil 4). 0.5 mL/dk (C8) ve 1 mL/dk (C11) Na₂CO₃ besleme hızlarında ve 7 gün yaşlandırma işleminden sonra elde edilen kristallerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1400, 872 ve 711 cm⁻¹ civarındaki pikler ise yapının tamamen kalsite dönüştüğünü göstermektedir (Andersen 1991; Shivkumara et al., 2006). 0.2 mol L⁻¹ [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyonunda elde edilen kristal yapının 0 günlük yaşlandırma süresi sonunda vaterit yapıda olduğu, 1 günlük yaşlandırma süresi sonunda kalsit-vaterit yapıda olduğu, ancak 7 günlük yaşlandırma süresinin sonunda tamamen kalsit yapıya dönüştüğü görülmektedir. Na₂CO₃ eklenme hızının yarıya düşürülmesi polimorfların oluşumunu etkilememiştir.



Şekil 3. CaCO_3 kristallerinin FT-IR spektrumları ($[\text{Ca}^{+2}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$).

0.2 mol L^{-1} $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, 1 mL dk^{-1} Na_2CO_3 besleme hızında, farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen CaCO_3 kristallerinin XRD analizi sonuçları Çizelge 2 ve Şekil 4'te verilmiştir. Kristalizasyon deneyleri sonucunda elde edilen ve yaşlandırma işlemi uygulanmayan kristallerin (C9) XRD analizi (JCPDS 01-072-0506) ile vaterit yapısında olduğu doğrulanmıştır. Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri, sırasıyla (002), (100), (101), (102), (110), (112), (104) ve (202) miller indislerine karşılık gelen 20.9° , 24.9° , 27.0° , 32.7° , 43.8° , 49.0° , 49.9° ve 55.7° 2θ değerlerinde görülmektedir. 1 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (C10) kalsit-vaterit karışımından oluştuğu XRD analizi (JCPDS 01-086-2334 ve JCPDS 00-033-0268) ile doğrulanmıştır. Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri, sırasıyla (012), (104), (110) ve (202) miller indis-

lerine karşılık gelen 23.0° , 29.4° , 35.9° ve 43.1° 2θ değerlerinde görülmektedir.

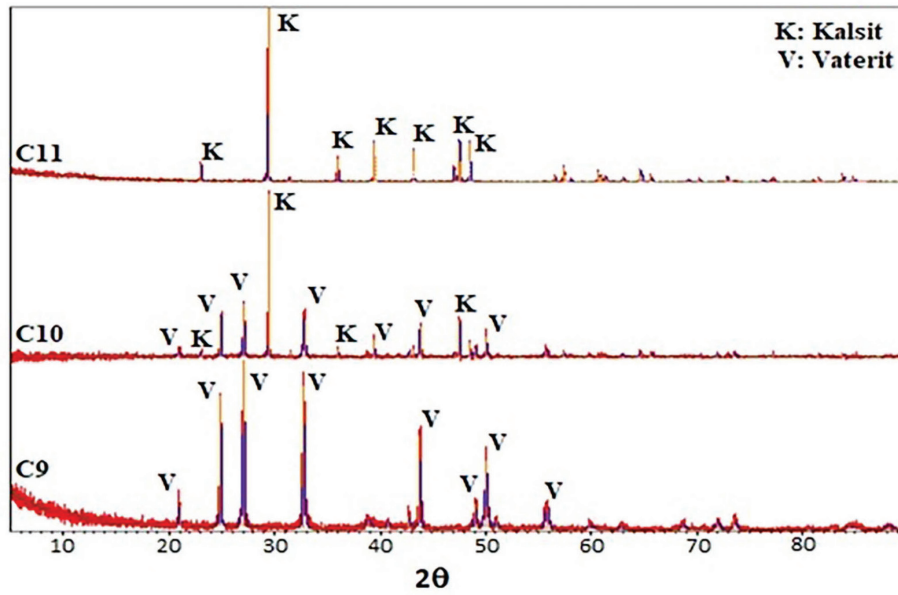
Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri ise, sırasıyla (004), (110), (112), (114), (008), (300) ve (118) miller indislerine karşılık gelen 20.9° , 24.9° , 27.0° , 32.8° , 42.7° , 43.8° ve 50.1° 2θ değerlerinde görülmektedir. 7 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (C11) ise kalsit yapısında olduğu XRD analizi (JCPDS 01-083-1762) ile doğrulanmıştır. Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri, sırasıyla (012), (104), (110), (113), (018), (116) ve (122) miller indislerine karşılık gelen 23.0° , 29.4° , 35.9° , 39.4° , 47.5° , 48.5° ve 57.3° 2θ değerlerinde görülmektedir. Kawano ve ark. (2002) aşırı doymunluğun etkisini incelemişler ve 20°C 'de aşırı doymun çözeltiden rombohedral kalsit ve küresel vaterit kristaller sentezlemişlerdir.

Çizelge 2. C9, C10 ve C11 numunelerinin XRD difraktometre değerleri.

C9 Numunesine ait pikler (Ref. no: 01-072-0506)			C10 Numunesine ait pikler (Ref. no: 00-033-0268 (V) ve 01-086-2334 (K))				
Int. (%)	hkl	Faz	2θ	d (Å)	Int. (%)	hkl	Faz
11.95	002	V	20.9586	4.23520	2.16	004	V
77.32	100	V	23.0753	3.85126	2.29	012	K
100.00	101	V	24.9042	3.57243	25.40	110	V
84.27	102	V	27.0799	3.29014	33.24	112	V
54.49	110	V	29.4413	3.03140	100.00	104	K
13.90	112	V	32.8398	2.72503	22.92	114	V
39.01	104	V	35.9903	2.49339	4.69	110	K
12.28	202	V	42.7270	2.11456	2.69	008	V
			43.1854	2.09317	4.80	202	K
			43.8331	2.06373	18.96	300	V
			50.1085	1.81899	12.98	118	V

C11 Numunesine ait pikler
(Ref. no: 01-083-1762)

2θ	d (Å)	Int. (%)	hkl	Faz
23.0610	3.85682	10.15	012	K
29.3949	3.03859	100.00	104	K
35.9492	2.49822	13.10	110	K
39.4042	2.28488	22.83	113	K
47.4955	1.91279	22.56	018	K
48.4954	1.87566	22.87	116	K
57.3842	1.60445	9.15	122	K

Şekil 4. CaCO₃ kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı ([Ca⁺²] = 0.2 mol L⁻¹, Na₂CO₃ besleme hızı=1 mL dk⁻¹).

0.2 mol L⁻¹ [Ca²⁺] başlangıç konsantrasyonunda, 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ besleme hızında, 1 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (C10) yapısındaki vaterit

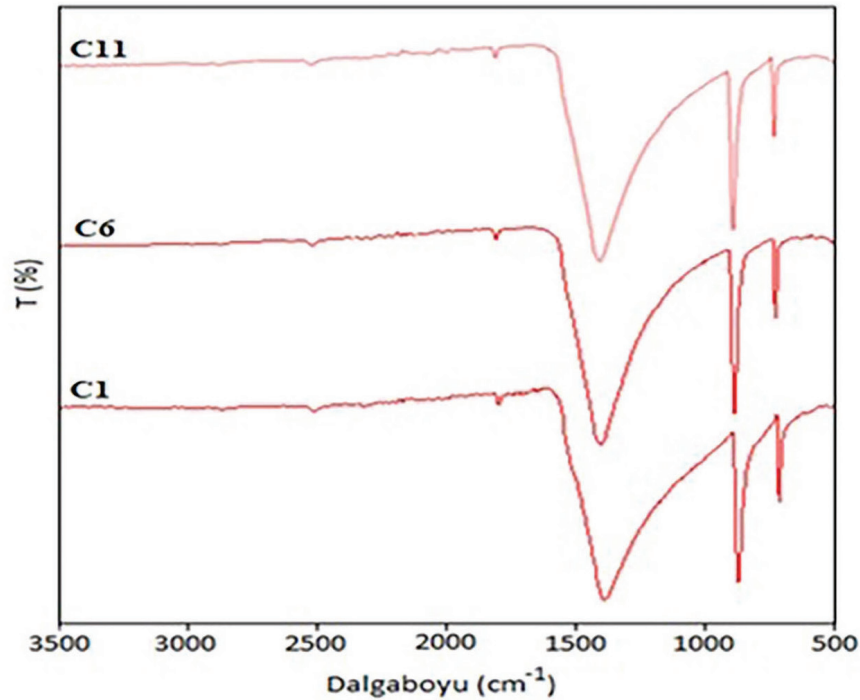
fraksiyonu (f_v) Rao's Eşitliği (Eşitlik 1) (Wei et al., 2003; Han et al., 2006) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

$$f_v = \frac{I_{v(110)} + I_{v(112)} + I_{v(114)}}{I_{v(110)} + I_{v(112)} + I_{v(114)} + I_{K(104)}} \quad (1)$$

Burada, I_v ve I_K sırasıyla XRD difraktometre değerlerinde vaterit ve kalsit fazlarına ait piklerin şiddetini göstermektedir. Çizelge 1'den de görüldüğü gibi aynı şartlarda üretilen ve yaşlandırma işlemi uygulanmayan kristaller (C9) tamamen vaterit yapıda oluşurken, 1 günlük yaşlandırma işlemi sonunda %55 kalsit ve %45 vaterit karışımından oluşan kristaller elde edilmiştir. Han ve ark. (2006) kalsiyum karbonat polimorflarının oluşumuna pH'nın etkisini inceledikleri çalışmalarında, düşük pH'larda sentezledikleri kristallerin sadece vaterit fazdan oluştuğunu XRD analizi ile göstermişlerdir. Wei ve ark. (2003)

termodinamik açıdan kararsız olan vaterit fazın kararlı kalsit faza dönüşümünü poli (N-vinil-2-pirrolidone) (PVP) varlığında araştırmışlar ve oluşan fazları XRD analizi ile belirlemişlerdir. PVP'nin, vaterit faz oluşumunu engellediğini, kalsit faz oluşumunu ve vaterit fazın kalsit faza dönüşümünü hızlandırdığını bildirmişlerdir.

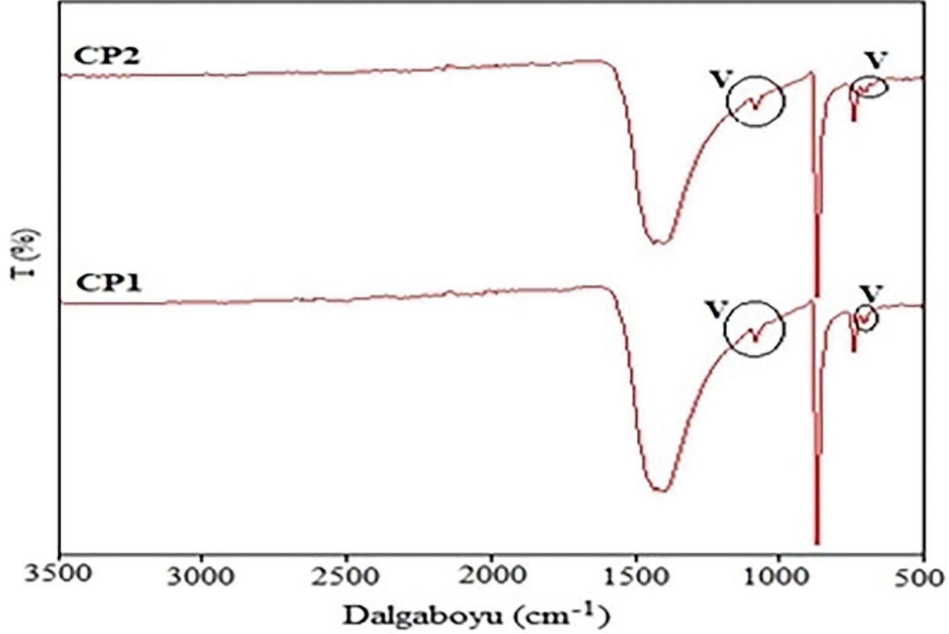
Farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 1 mL dk⁻¹ Na₂CO₃ besleme hızında ve 7 günlük yaşlandırma süresi sonunda elde edilen CaCO₃ kristallerinin kalsit yapıda olduğu FT-IR analizi ile doğrulanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen CaCO₃ kristallerinin FT-IR spektrumları (Na₂CO₃ besleme hızı=1 mL dk⁻¹, yaşlandırma süresi=7 gün).

Polimerik katkı maddesinin etkisinin incelendiği kristalizasyon deneyleri 0.2 mol L^{-1} $[\text{Ca}^{+2}]$ başlangıç konsantrasyonunda, 1 mL dk^{-1} Na_2CO_3 besleme hızında ve 1 g L^{-1} polimerik katkı maddesi varlığında

gerçekleştirilmiştir. Çöken faza 7 ve 14 günlük sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanmış ve elde edilen CaCO_3 kristallerinin FT-IR analizi sonuçları Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen CaCO_3 kristallerinin FT-IR spektrumları ($[\text{Ca}^{+2}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2CO_3 besleme hızı = 1 mL dk^{-1} , polimer konsantrasyonu = 1 g L^{-1}).

FT-IR spektrumları incelendiğinde (CP1 ve CP2) kristallerin tamamen kalsit yapıya dönüşmesi için 7 ve 14 günlük yaşlandırma sürelerinin yeterli olmadığı, kristallerin kalsit-vaterit karışımından oluştuğu görülmektedir. Yaklaşık 1435 , 873 ve 712 cm^{-1} civarında görülen pikler kalsit yapısının, yaklaşık 1088 ve 745 cm^{-1} civarındaki pikler ise vaterit yapısının varlığını göstermektedir (Andersen 1991).

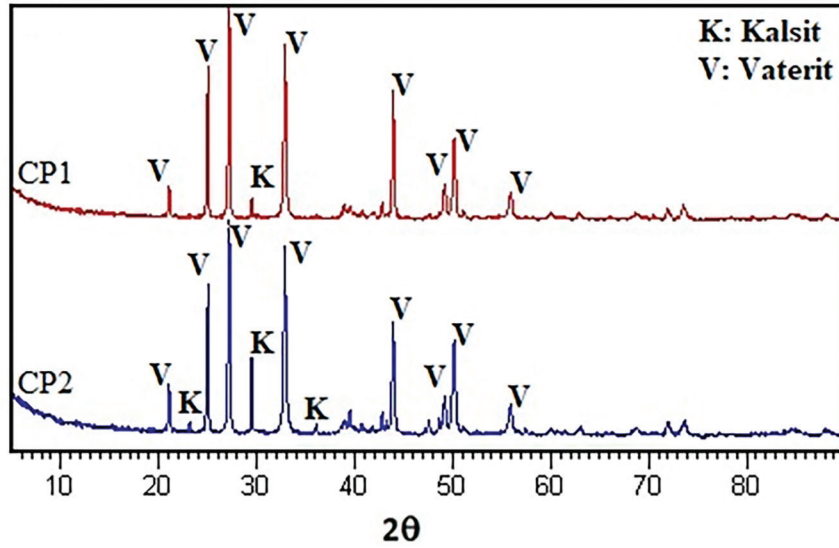
1 g L^{-1} polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen CaCO_3 kristallerinin XRD analizi sonuçları Çizelge 3 ve Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den de görüldüğü gibi polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen kristaller kalsit-vaterit karışımından oluşmaktadır. 7 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (CP1) kalsit-vaterit karışımından oluştuğu XRD analizi (JCPDS 01-072-1651 ve JCPDS 00-033-0268) ile doğrulanmıştır. Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri (104) miller indisine karşılık gelen

29.5° 2θ değerinde görülmektedir. Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri ise, sırasıyla (004), (110), (112), (114), (008), (300), (304), (118) ve (224) miller indislerine karşılık gelen 21.0° , 24.9° , 27.1° , 32.8° , 42.8° , 43.9° , 49.1° , 50.1° ve 55.9° 2θ değerlerinde görülmektedir. 14 gün yaşlandırma işlemi uygulanan kristallerin (CP2) kalsit-vaterit karışımından oluştuğu XRD analizi (JCPDS 01-072-1651 ve JCPDS 00-033-0268) ile doğrulanmıştır.

Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri, sırasıyla (012), (104), (110) ve (113) miller indislerine karşılık gelen 23.1° , 29.4° , 36.0° ve 39.5° 2θ değerlerinde görülmektedir. Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri ise, sırasıyla (004), (110), (112), (114), (008), (300), (304), (118) ve (224) miller indislerine karşılık gelen 21.0° , 24.9° , 27.1° , 32.8° , 42.8° , 43.9° , 49.1° , 50.1° ve 55.9° 2θ değerlerinde görülmektedir.

Çizelge 3. CP1 ve CP2 numunelerinin XRD difraktometre değerleri.

CP1 Numunesine ait pikler (Ref. no: 00-033-0268 (V) ve 01-072-1651 (K))					CP2 Numunesine ait pikler (Ref. no: 00-033-0268 (V) ve 01-072-1651 (K))				
2θ	d (Å)	Int. (%)	hkl	Faz	2θ	d (Å)	Int. (%)	hkl	Faz
21.0836	4.21385	14.03	004	V	21.0711	4.21633	21.95	004	V
24.9983	3.56214	72.91	110	V	23.1461	3.84283	2.92	012	K
27.1733	3.28176	100.00	112	V	24.9891	3.56343	70.07	110	V
29.5175	3.02625	8.98	104	K	27.1613	3.28319	100.00	112	V
32.8877	2.72344	81.14	114	V	29.4982	3.02819	36.79	104	K
42.8135	2.11223	7.09	008	V	32.8657	2.72521	86.90	114	V
43.9452	2.06043	59.06	300	V	36.0842	2.48918	3.73	110	K
49.1797	1.85268	14.98	304	V	39.5138	2.28068	10.10	113	K
50.1535	1.81897	36.50	118	V	42.8262	2.11164	8.35	008	V
55.9238	1.64419	12.04	224	V	43.9455	2.06042	51.27	300	V
					49.1854	1.85248	13.88	304	V
					50.1686	1.81846	43.06	118	V
					55.9083	1.64461	13.38	224	V

Şekil 7. CaCO₃ kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı ([Ca²⁺]=0.2 mol L⁻¹, Na₂CO₃ besleme hızı=1 mL dk⁻¹, polimer konsantrasyonu=1 g L⁻¹).

Polimer varlığında elde edilen kristallerin yapısındaki vaterit fraksiyonu (Eşitlik 1) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'den de görüldüğü gibi 7 günlük yaşlandırma işlemi sonunda elde edilen kristaller (CP1) %4 kalsit ve %96 vaterit karışımından, oluşurken, 14 günlük

yaşlandırma işlemi sonunda elde edilen kristaller (CP2) %13 kalsit ve %87 vaterit karışımından oluşmaktadır. Yaşlandırma süresi arttıkça oluşan kristal yapıda vaterit fazın oranı azalmaktadır. Gopi ve ark. (2013) kalsiyum karbonat kristalizasyona sıcaklığın ve katkı maddesinin etkisini inceledikleri çalışmalarında, 60°C %81 kalsit -

%19 aragonit karışımından oluşan kristaller, 230°C'de ise %97 kalsit - %3 aragonit karışımından oluşan kristaller elde etmişlerdir. Dietillen triamin penta asetik asit (DTPA) varlığında; 60°C %7 kalsit - %93 aragonit karışımından oluşan kristaller, 230°C'de ise %2 kalsit -

SONUÇ

Yaşlandırma süresi ve polimerik katkı maddesinin CaCO₃ kristallerinin polimorflarının oluşumuna etkili olduğu bulunmuştur. Çalışılan [Ca⁺²] başlangıç konsantrasyon ve Na₂CO₃ besleme hızı değerlerinde, 1 günlük yaşlandırma süresinin saf CaCO₃ numunelerinin kalsite dönüşümü için yeterli olmamıştır. Saf CaCO₃ numuneleri 7 günlük yaşlandırma işlemi sonunda

%8 aragonit - %90 vaterit karışımından oluşan kristaller elde etmişlerdir. Katkı maddesinin varlığının kararsız vaterit fazın oluşumunu sağladığını belirtmişlerdir (Gopi et al., 2013).

tamamen kalsite yapıya dönüşürken, polimer katkılı üretilen CaCO₃ numuneleri 14 günlük yaşlandırma işlemi sonunda %13 kalsit ve %87 vaterit karışımından oluştuğu görülmüştür. Bu çalışmada, aşırı doygunluk, yaşlandırma süresi, katkı maddesi ve karıştırma hızı gibi deneysel şartların değiştirilerek kullanım alanına uygun istenilen özelliklere sahip kalsiyum karbonat polimorflarının sentezlenebileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Andreassen JP, 2005. Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite-nano-aggregation or crystal growth?. *J. Crystal Growth*, 274: 256–264.
- Butler MF, Glaser N, Weaver AC, Kirkland M, Heppenstall-Butler M, 2006. Calcium carbonate crystallization in the presence of biopolymers. *Crystal Growth&Design*, 6 (3): 781-794.
- Chen J, Xiang L, 2009. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures. *Powder Technology*, 189: 64–69.
- Gopi S, Subramanian VK, Palanisamy K, 2013. Aragonite–calcite–vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO₃ in the presence of DTPA. *Materials Research Bulletin* 48: 1906–1912.
- Han YS, Hadiko G, Fuji M, Takahashi M, 2006. Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH. *J. Crystal Growth*, 289: 269–274.
- Hariharan M, Varghese N, Cherian AB, Sreenivasan PV, Paul J, Antony AKA, 2014. Synthesis and characterisation of CaCO₃ (calcite) nano particles from cockle shells using chitosan as precursor. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4 (10): 1-5.
- Kawano J, Shimobayashi N, Kitamura M, Shinoda K, Aikawa N, 2002. Formation process of calcium carbonate from highly supersaturated solution, *J. Crystal Growth*, 237–239: 419–423.
- Kirboga S, Öner M, Dogan Ö, 2016. Box-Behnken experimental design for the production of precipitated calcium carbonate. *Pure Appl. Chem.*, 88(10-11): 961–968.
- Li C, Botsaris GD, Kaplan DL, 2002. Selective in vitro effect of peptides on calcium carbonate crystallization. *Crystal Growth&Design*, 2 (5): 387-393.
- Manoli F, Kanakis J, Malkaj P, Dalas E, 2002. The effect of aminoacids on the crystal growth of calcium carbonate. *J. Crystal Growth*, 236: 363–370.
- Ouhenia S, Chateigner D, Belkhir MA, Guilmeau E, Krauss C, 2008. Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid. *J. Crystal Growth*, 310: 2832–2841.
- Öner M, Dogan Ö, Öner G, 1998. The Influence of polyelectrolytes architecture on calcium sulfate dihydrate growth retardation. *J. Crystal Growth*, 186 (3), 427-437.
- Shivkumara C, Singh P, Gupta A, Hegde MS, 2006. Synthesis of vaterite CaCO₃ by direct precipitation using glycine and L-alanine as directing agents. *Materials Research Bulletin*, 41: 1455–1460.
- Vagenas NV, Gatsouli A, Kontoyannis CG, 2003. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. *Talanta*, 59: 831-836.
- Wang X, Sun H, Xia Y, Chen C, Xu H, Shan H, Lu JR, 2009. Lysozyme mediated calcium carbonate mineralization. *J. Colloid and Interface Science*, 332: 96–103.
- Xie AJ, Shen YH, Zhang CY, Yuan ZW, Zhu XM, Yang YM, 2005. Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems. *J. Crystal Growth*, 285: 436–443.
- Yu J, Lei M, Cheng B, Zhao X, 2004. Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles. *J. Solid State Chemistry*, 177: 681–689.
- Zhang Z, Xie Y, Xu X, Pan H, Tang R, 2012. Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite. *J. Crystal Growth*, 343: 62-67.
- Zhu Y, Liu Y, Ruan Q, Zeng Y, Xiao J, Liu Z, Cheng L, Xu F, Zhang L, 2009. Superstructures and mineralization of laminated vaterite mesocrystals via mesoscale transformation and self-assembly. *J. Phys. Chem. C*, 113: 6584–6588.
- Wie H, Shen Q, Zhao Y, Wang DJ, Xu DF, 2003. Influence of polyvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite. *J. Crystal Growth*, 250:516–524.

Yeni Elma Kültürü: Piraziz Elmasının (*Malus communis* L.) Antioksidan İçeriğinin ve Antidiyabetik Etkisinin Araştırılması*

Sevim ÇİFTÇİ YEGİN¹, Aytaç GÜDER¹, Aslı KILIÇ², Habib AYDIN²

ÖZET: Yöre insanları tarafından Piraziz elması olarak bilinen *Malus communis* L., Piraziz’ de (Giresun) yetişir. Bitkiler insanlar tarafından çeşitli hastalıklara karşı gerek tedavi edici gerekse koruyucu olarak binlerce yıldır kullanılmaktadır. Piraziz elması Giresun ili Piraziz ilçesinde yüzyıllardan beri yetiştirilen, kışlık mahalli bir elma çeşididir. Piraziz elması mayhoş ve sulu özelliktedir. Piraziz elmasının yenilebilme kalitesi de oldukça iyi düzeydedir. Piraziz elmasının halk arasında antidiyabetik özellik taşıdığı da uzun yıllardır bilinmektedir. Piraziz elmaların temini Piraziz Kaymakamlığı İlçe Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğüne yürütülmekte olan, “Meyvenin Hası Piraziz Elması” Projesi kapsamındaki kapama bahçesinden yapıldı. Hidrojen peroksit giderme aktivitesi, Demir indirgeme aktivitesi, DPPH radikal giderme aktivitesi, Demir iyon bağlama aktivitesi, Total fenolik ve Total flavonoid içeriği ölçülerek antioksidan aktivitesi belirlendi. Antidiyabetik aktivite, α -amilaz ve α -glikozidaz inhibisyonunun spektrofotometrik yöntemle ölçülmesiyle belirlendi. Yapılan analizlerde örneğe ait α -amilaz ve α -glikozidaz inhibisyon değerleri IC_{50} cinsinden değerleri sırasıyla 501.08 ve 924.93 $\mu\text{g/ml}$ olarak belirlendi. Kontrol olarak kullanılan akarboz IC_{50} 94.35 ve 75.20 $\mu\text{g/ml}$ olarak tespit edildi. Çalışmamızda patenti alınmış olan Piraziz elmasının antioksidan içeriği ve antidiyabetik etkisini araştırmayı amaçladık. Sonuç olarak, elde edilen verilere göre Piraziz elmasının α -amilaz ve α -glikozidaz aktivitesinin akarboz aktivitesine göre sırasıyla 5 ve 12 kat düşük olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antidiyabetik aktivite, antioksidan içerik, Piraziz elması.

New Apple Culture: Investigation of Antioxidant Contents and Antidiabetic Effect of Piraziz Apple (*Malus communis* L.)

ABSTRACT: *Malus communis* L., local cultivar is known Piraziz Apple by the local people, grown in Piraziz (Giresun). This cultivar was patented by the Turkish Patent and Trademark Office (No: 204 Patent’ s Owner: Piraziz Ziraat Odası). Plants has been used by people against various diseases as protective and therapeutic over years. Piraziz apple, grown for years Piraziz-Giresun, is an apple variety. Piraziz apple tart and juicy. It is also quite good quality. Antidiabetic property of apple have been known by peoples for years. Samples were obtained from ‘The Piraziz Apples essence of fruits’ project garden. The antioxidant capacity of this cultivar’ s apple was assessed by using different antioxidant test methods such as hydrogen peroxide scavenging activity (HPSA), DPPH radical scavenging activity (FRSA), Metal-chelating activity, total phenol content (TPC) and total flavonoid content (TFC). Antidiabetic activity was determined by spectrofotometric assay of α -amylase and α -glycosidase inhibition. α -amylase and α -glikosidase inhibition levels were measured as 501.08 and 924.93 $\mu\text{g/ml}$ (IC_{50}) respectively. Acarbose, used as control, was determined as 94.35 and 75.20 $\mu\text{g/ml}$ (IC_{50}). We aimed to investigate the antioxidant content and antidiabetic effect of the Piraziz apple, which was tested in our study. As a result, it was determined that α -amylase activity and α -glycosidase activity of the Piraziz apple was 5 times and 12 times lower than acarbose, respectively.

Keywords: Antidiabetic activity, antioxidant content, Piraziz apple.

¹ Sevim ÇİFTÇİ YEGİN (0000-0003-3950-4399), Aytaç GÜDER (0000-0002-1190-8749), Giresun Üniversitesi Sağlık Hizmetleri MYO, Sağlık Bakım Hizmetleri Bölümü, Giresun, Türkiye

² Aslı KILIÇ (0000-0002-7135-0556), Habib AYDIN (0000-0002-7075-0013), Giresun İl Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü, Piraziz Şubesi, Giresun, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Sevim Çiftçi YEGİN, sevimbio@gmail.com

* Bu çalışma 9-12 Mayıs 2017 tarihinde düzenlenen I. Uluslararası Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Kongresi’nde sunulmuştur.

GİRİŞ

Piraziz elması Giresun ili Piraziz ilçesinde yüzyıllardan beri yetiştirilen, kışlık mahalli bir elma çeşididir. Piraziz elması mayhoş ve sulu özelliğindedir. Bitkiler insanlar tarafından çeşitli hastalıklara karşı gerek tedavi edici gerekse koruyucu olarak binlerce yıldır kullanılmaktadır. Halk arasında bitkilerin geleneksel kullanılışıyla ilgili, nesilden nesile aktarılacak günümüze kadar ulaşan bilgiler, halk ilacı çalışmaları ve etnobotanik araştırmalar sayesinde kayıt altına alınmakta ve bilimsel olarak değerlendirilmektedir. Piraziz elmasının halk arasında antidiyabetik özellik taşıdığı da uzun yıllardır bilinmektedir (Küçükler, 2014).

Fenolik bileşikler bitkinin normal gelişimi sırasında sentez edilen ikincil metabolitlerdir. Fenolik maddeler; genellikle bir veya birden fazla hidroksil grup içeren bir aromatik halkaya sahip, farklı yapı ve fonksiyonlardaki metabolitlerdir (Naczki and Shahidi, 2004). Flavonoidler ve diğer bitki polifenollerini yüksek redoks potansiyelleri ile önemli antioksidanlardır (Yang and Tsao, 2003).

Günümüzde diyabet maalesef yaygın olarak görülen ve hastaların yaşam kalitesini düşüren bir hastalıktır. Halk arasında geleneksel olarak kullanılan bitkiler üzerine çalışmalar devamlı olarak yapılmaktadır. Özellikle, diyabete karşı kullanılan bitkiler tespit edilerek farklı çalışmalar yapılmaktadır. Bizimde amacımız bu çalışmayla Piraziz elmasını listeye eklemektir. Ayrıca elmanın antioksidan kapasitesini ve total fenol-flavonoid içeriğini belirleyerek bu etkiye sahip içeriği ortaya çıkarmayı hedeflemekteyiz.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Piraziz elması materyal olarak kullanılmış olup, elmaların temini Piraziz ilçesi Piraziz Köyünde bulunan çiftçilerin elma bahçelerinden ve Piraziz Kaymakamlığı İlçe Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğüne yürütülmekte olan, “Meyvenin Hası Piraziz Elması” Projesi kapsamındaki kapama bahçesinden yapıldı. Ürün aynı zamanda Türk Patent Enstitüsü tarafından 204 sayılı tescil numarası ile tescil edilmiştir.

Elmalar dilimlenerek etüvde 37° C de kurutuldu. Kuru örnekler toz haline getirilerek, distile su (1:15)

ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Süzgeç kağıdı ile süzülerek elma özütü elde edildi.

Yöntem

DPPH radikali giderme, Demir indirgeme (FRAP), H₂O₂ giderme aktivitesi ile Metal-şelat oluşturma aktivitesi ve Total Fenol-Flavonoid düzeyleri belirlenerek antioksidan aktiviteleri tespit edilmiştir.

DPPH serbest radikali giderme aktivitesi tayini

Çalışmada kullanılan örneklerin deiyonize su ile hazırlanan çözeltilerinin DPPH serbest radikal giderme aktivitesi Blois metoduna göre yapıldı (Blois, 1958). Bu metodun esası, doğal ve sentetik antioksidanların DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikalini gidermesidir. Ortamda bulunan etanolik DPPH' çözeltisi 517 nm' de maksimum absorpsiyon gösteren mor renkli bir çözeltilerdir. Ortamda hidrojen veren bir antioksidan olması durumunda DPPH' indirgenerek sarı renkli 2,2-difenil-1-pikrilhidrazin (DPPH) bileşiğine dönüşür. Örnek çözeltilerinden 3.0 mL alınıp; üzerlerine mutlak etanol kullanılarak hazırlanan 1.0 mL DPPH' (0.1 mM) eklenerek iyice karıştırılmıştır. 30 dakika boyunca karanlık bir ortamda oda sıcaklığında bekletilmiştir. 30 dakika sonunda karışımların absorpsiyonu 517 nm' de ölçülmüştür. Serbest radikal giderme aktivitesi, standart kalibrasyon grafiği çizilerek değerlendirilmiştir. Reaksiyon karışımlarının serbest radikal giderme aktiviteleri, 30. dakika sonundaki absorpsiyon değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Absorpsiyon değerindeki azalma, örneklerin serbest radikal giderme aktivitesinin yüksek olduğunun göstergesidir. Örneklerin serbest radikal giderme aktivitesi hidrojen peroksit giderme aktivitesinde olduğu gibi SC₅₀ (mg mL⁻¹) cinsinden ifade edildi.

Hidrojen peroksit giderme aktivitesi tayini

Çalışmada kullanılan örneklerin (0.04 M, pH=7.4 fosfat tamponu kullanılarak) hidrojen peroksit giderme aktivitesi Ruch metoduna göre yapıldı (Ruch et al., 1989). Bu metodun esası, doğal ve sentetik antioksidanların ortamda bulunan hidrojen peroksidi indirgemesidir. Örneklerden 3.4 mL alındı ve üzerlerine 0.6 mL H₂O₂ (40 mM) (0.04 M, pH=7.4 fosfat tamponundan hazırlanan) ilave edilmiştir. Hidrojen peroksit ilave edildikten 10 dakika sonra karışımın absorpsiyonu kör numuneye karşı 230 nm' de ölçülmüştür. Kör numune olarak hidrojen peroksit içermeyen fosfat

tamponu (0.04 M, pH=7.4) kullanılmıştır. Absorbans değerindeki azalma, örneklerin hidrojen peroksit giderme aktivitesinin yüksek olduğunun göstergesidir. Örneklerin hidrojen peroksit giderme aktivitesi SC_{50} ($mg\ mL^{-1}$) cinsinden ifade edilmiştir.

Metal-şelat aktivitesi tayini

Çalışmada kullanılan örnekler ile sentetik ve doğal antioksidan maddelerin $100\ \mu g\ mL^{-1}$ konsantrasyonlarındaki hazırlanan çözeltilerinin metal-şelat aktivitesi Dinis metoduna göre yapıldı (Dinis et al., 1994). Bu metodun esası Fe^{+2} -ferrozin kompleksinin spektrofotometrik olarak $562\ nm'$ de ölçülmesidir. Bu kompleks ortamda şelatlaştırıcı bir bileşik olması durumunda bozularak Fe^{+2} -ferrozin

kompleksinin renginin azalmasına neden olur. Ekstraktların ve standart antioksidan maddelerin hazırlanan çözeltilerinden $0.4\ mL$ alındı ve üzerlerine $0.05\ mL\ FeCl_2$ ($2\ mM$) ilave edilerek 10 dakika boyunca bekletildi. Daha sonra $0.2\ mL$ ferrozin ($5\ mM$) eklenerek toplam hacim $4\ mL$ olacak şekilde mutlak etanol kullanılarak tamamlandı. Bu karışımlar kuvvetli bir şekilde çalkalandıktan sonra 10 dakika oda sıcaklığında bekletildi ve karışımların absorbansları $562\ nm'$ de ölçüldü. Absorbans değerlerindeki azalma, ekstraktların ve standart antioksidan maddelerin metal-şelat aktivitesinin yüksek olduğunun göstergesidir. Ekstraktların ve standart antioksidan maddelerin metal-şelat aktivitesi aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$Metal\ (Fe^{+2})\ -\ Şelat\ Aktivitesi\ (\%) = \left[\left(\frac{A_K - A_S}{A_K} \right) \times 100 \right]$$

A_K : kontrolün; A_S : ekstraktların veya standart maddelerin absorbans değerleridir.
total fenol-flavonoid düzeylerinin belirlenmesi

Toplam Fenol düzeyi Silinkart-Singleton metoduna göre spektrofotometrik yöntemle belirlendi (Silinkart and Singleton, 1977). Çalışmada Toplam Flavonoid tayini alüminyum klorür kolorimetrik metoduna göre yapıldı (Chang et al., 2002).

α -amilaz inhibisyonunun ölçülmesi

In vitro α -amilaz inhibisyonu Bernfeld metoduna göre gerçekleştirildi. Nişasta solüsyonu ($0.5\ \%$) deiyonize su ($50\ mL$) içindeki patates nişastasını ($0.25\ g$) 15 dakika kaynatılarak ve karıştırılarak hazırlandı. α -amilaz (EC 3.2.1.1) çözeltisi, $6.7\ mM$ sodium klorür içeren fosfat tamponunda α -amilazın ($0.001\ g$) karıştırılmasıyla hazırlandı. Örnekler ve akarboz fosfat tamponunda farklı konsantrasyonlarda çözülerek hazırlandı. Renklendirici solüsyon; DNS (di nitro salisilik asit), $2\ M$ sodyum hidroksit çözeltisinde hazırlanan sodyum potasyum tartarat ve deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Örnek veya standardın $1\ mL$ si ve enzim çözeltisi tüpte karıştırıldı ve $25^\circ C$ de $30\ dk$ inkübe edildi. Bu karışımdan $1\ ml$ nişasta solüsyonuna eklendi. $25^\circ C$ de $3\ dk$ inkübe edildi. Renkli reagent eklendi ve $85^\circ C$ su banyosunda ağzı kapatılarak koyuldu. $15\ dk$ sonra karışan reaktif su banyosundan çıkarıldı ve soğutuldu. Distile su ile dilue edildi.

Spektrofotometre de $450\ nm$ de absorbans değeri ölçüldü ve α -amilaz inhibisyon aktivitesi IC_{50} olarak ifade edildi (Bernfeld, 1955).

α -Glukozidaz inhibisyonunun ölçülmesi

Bioassay metodu kullanıldı (McCue, 2005). Bu enzim solüsyonu α -glukozidaz (EC 3.2.1.20) ve fosfat tampon içerir, fosfat tamponundaki *p*-nitrophenyl- α -D-glucopyranoside substrat solüsyonu olarak kullanılır. Elma örnekleri akarboz fosfat tamponunda çeşitli konsantrasyonda çözüldü ve enzim solüsyonu ile karıştırıldı, $15\ dk\ 37^\circ C$ de inkübe edildi. Substrat solüsyonu eklendi, $15\ dk$ inkübe edildi. Bu reaksiyon sodyum karbonat solüsyonu eklenerek sonlandırıldı ve spektrofotometre de $450\ nm$ de absorbans değeri ölçüldü. Örneklerin IC_{50} değeri belirlendi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapmış olduğumuz çalışmada α -Amilaz ve α -Glikozidaz inhibisyonunun pozitif kontrol olarak kullanılan akarboza göre α -Amilaz inhibisyonunun yaklaşık 5 kat, α -Glikozidaz inhibisyonunun 12 kat daha düşük olduğu (Çizelge 1) tespit edilmiştir.

Çizelge 1: Piraziz elmasının α -Amilaz ve α -Glikozidaz inhibisyonu

	α -Amilaz İnhibisyonu (IC ₅₀ - μ g mL ⁻¹)	α -Glikozidaz İnhibisyonu (IC ₅₀ - μ g mL ⁻¹)
Akarboz (Kontrol örneği)	94.36	75.20
Piraziz Elma Örneği	501.08	924.93

DPPH ve HPSA aktivitelerinde sonuçların kontrole göre düşük olduğunu görmekteyiz. MŞA ve FRAP aktivitelerinde benzer sonuçlar görülmektedir. Yani

MŞA ve FRAP da kontrol grubuna göre düşük sonuçlar göstermektedir.

Çizelge 2: Piraziz elmasının antioksidan içeriği

	Radikal Giderme Aktivitesi (DPPH) (SC ₅₀)	Metal-Şelat Aktivitesi (MŞA) (%)	Demir İndirgeme Gücü (FRAP) (%)	H ₂ O ₂ Giderme Aktivitesi (HPSA) (SC ₅₀)	Toplam Fenol Miktarı (TFE) (mg GAE-g)	Toplam Flavonoid Miktarı (TFL) (CAE mg-g)
Piraziz Elma Örneği	273.12	19.03	6.44	686.18	16.21	12.91
BHA	8.37	77.56	74.74	182.16	-	-
BHT	8.8	70.63	40.09	145.38	-	-
TOC	11.74	84.48	27.54	214.77	-	-

Dünya’da çok eski çağlardan beri birçok bitkinin tıbbi amaçlarla kullanıldığı bilinmektedir. Tarihte tıbbi bitkiler ve onların kullanımları ile ilgili en eski bilgiler Çin, Mısır ve Yunan tarihinden gelmekte olup, Anadolu’da da Hitit’ler döneminde bazı drogların üretilip ihraç edildiği bilinmektedir. Günümüzde ise dünyada kullanılan bitki sayısının 20,000 civarında olduğu, bunlardan 4000’nin yaygın şekilde kullanıldığı, yaklaşık 400 kadarının ise ticaretinin yapıldığı bildirilmektedir (Başer, 1998). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre, dünya nüfusunun %80’i bitkisel ilaçlarla tedavi olmaktadır. Etnobotanik olarak bitkilerin kullanımı dünyada 1900’lü yılların başında hız kazanmıştır. Türkiye’de ise bu konu, bilimsel olarak 1970’li yıllarda ele alınmaya başlamıştır.

Halk arasında şeker hastalığı olarak bilinen Diabetes Mellitus tüm popülasyonlarda ve yaş gruplarında görülen en yaygın metabolik hastalıklardan biridir. Alfa amilaz ve alfa glikozidaz, nişastanın parçalanması ve bağırsaktan emiliminde

ayrı ayrı anahtar enzim konumundadırlar. Bu enzimlerin inhibe edilmeleriyle karbonhidrat içerikli bir diyetin ardından yemek sonrası kandaki glikoz seviyesinin artışında önemli ölçüde azalma olduğu bildirilmiştir (Puls et al., 1977). Akarboz, miglitol ve vogliboz α -amilaz ve α -glikozidaz aktivitesini inhibe etmede kullanılan antidiyabetik ilaçlardır.

Hidrojen peroksidin giderilmesi farmasotik olarak ve besin sistemlerinin korunması için önemlidir. Örneklerin H₂O₂ giderme aktiviteleri ile BHA, BHT, TOC standartları ile karşılaştırıldığında BHT>BHA>TOC>PE sonucu elde edilmiştir. Demir indirgeme kapasitesi, örneğin potansiyel antioksidan kapasitesinin önemli bir kanıtıdır.

Sonuçlarımız BHA>BHT>TOC>PE şeklinde çıkmıştır. DPPH radikal giderme aktivitesinde BHA>BHT>TOC>PE sıralaması elde edilmiştir. Metal şelat aktivitesi önemlidir, çünkü lipid peroksidasyonunu azaltıcı etkiye sahiptir. Metal şelatta TOC>BHA>BHT>PE sonucu elde edilmiştir.

Fenolik bileşikler singlet oksijen giderme, metal şelatörleri azaltma gibi redoks potansiyellerinden dolayı antioksidan bileşiklerdir. Flavonoidler ise aromatik halka ve benzopiran halkadan oluşan halka bileşik sistemidir. Bunların biyolojik aktiviteleri yeni ilaçların gelişiminde hedef molekül olarak hizmet ederek insan sağlığı üzerinde etkiye sahiptir.

Elde edilen antioksidan aktivite parametre sonuçlarına göre Piraziz elması pozitif kontrol olarak kullanılan BHA, BHT ve TOC' e göre daha düşük bulunmuştur.

Elma polifenollerini başlıca klorojenik asit, kateşin, epikateşin, rutin, prosiyanidin gibi polifenollerini içermektedir. Elmadaki prosiyanidinler çeşitli polimerize kateşinlerden oluşmaktadır (Ashok and Upadhyaya, 2012). Elma polifenollerinin ekstraktının pankreatik lipazı (IC₅₀ değeri 5.6 µg/mL) inhibe ettiği, elma polifenollerinden ekstrakte edilen prosiyanidin fraksiyonlarında pankreatik lipaz aktivitesinin IC₅₀ değeri 1.4 µg/mL düzeyinde inhibe ettiği bildirilmiştir (Sugiyama et al., 2007).

Arituluk ve Ezer (2012), yaptıkları çalışmada Türkiye'de bugüne kadar yapılan halk ilaçlarıyla ilgili yayınlar ile etnobotanik yayınlar incelenmiş, diyabete karşı kullanılan bitkiler, familyalarına göre gruplandırılarak, Latince ve yöresel adları, kullanılan kısımları, hazırlanışları ve kullanıldıkları yöreler ile ilgili bilgiler verilmiştir. Bu liste içerisinde alma, ekşi elma, yabani elma olarak geçen türler de yer almaktadır.

Yapılan çalışmaların bazılarında, araştırmacıların yöre halkı yanında, değerlendirilmemesi gerektiği halde aktarların verdiği bilgilerden de yararlandıkları görülmüştür (Öztürk ve Dinç, 2005; Yapıcı ve ark., 2009). Ayrıca bazı çalışmalarda, bitkilerin hazırlanışlarıyla ilgili bilgilerin eksik olduğu tespit edilmiştir (Sayar ve ark., 1995; Kahraman ve Tatlı, 2004).

Bir çalışmada İzmir yerel pazarından elde edilen elmanın boğaz şişmesi için kullanıldığı kayıt altına alınmıştır (Sarı ve ark., 2010).

Yapılan başka bir çalışmada Kudret Narı meyvesinin *in vitro* antidiyabetik ve antioksidan etkisi belirlenmiştir. Çalışma sonucunda bu meyvenin

kolaylıkla ulaşılabilecek antidiyabetik ve antioksidan kaynağı olarak kullanılabilceği öngörülmüştür (Güder, 2014).

Dionísio et al., (2015), yaptığı çalışmada, diyabetik ratlarda Cashew-apple (*Anacardium occidentale* L.) and yacon (*Smallanthus sonchifolius*) içeceklerinin etkilerini incelemişler, diyabetli ve diyabetli olmayan karaciğerde katalaz aktivitesinde istatistiksel olarak öneme sahip olmasa da bir artış gözlemlemişlerdir. Ayrıca bu içeceklerin, hipoglisemik özellikten dolayı veya direkt olarak sorumlu olan FOS (fruktooligosakkarit), fenolik bileşikler gibi biyoaktif bileşiklerin konantrasyonunun önemli derecede var olduğunu belirtmişlerdir.

Yapılan bir tez çalışmasında Silifke' ye ait tıbbi bitkiler ele alınmıştır. Elma besleyicidir, barsakları temizler, beden ve zihnin yorgunluğunu alır, hazmı kolaylaştırır, kanı temizler. Ayrıca listede elmanın diyabette, yorgunlukta, soğuk algınlığında, zayıflamada kullanıldığı belirtilmektedir (Sağında, 2014).

Elma polifenollerini başlıca klorojenik asit, kateşin, epikateşin, rutin, prosiyanidin gibi polifenollerini içerdiği ve elmadaki prosiyanidinler çeşitli polimerize kateşinlerden oluştuğu bildirilmiştir (Ashok and Upadhyaya, 2012). Elma polifenollerinin ekstraktının pankreatik lipazı inhibe ettiği de farklı çalışmada belirtilmiştir (Sugiyama et al., 2007).

SONUÇ

Sonuç olarak; bu çalışma ile Piraziz elmasının halk arasında diyabetlilerin kullanılabilceği bir meyve olarak öngörülmektedir. Sonuçlarımız bu düşüncüyü destekler niteliktedir. Gelecek çalışmalarda piraziz elmasının detaylı antioksidan içeriğini belirleyerek antidiyabetik etkiye sahip bileşenler ortaya konulabilir. Ayrıca *in vivo* çalışmalar için ön çalışma olarak kabul edilebilir.

TEŞEKKÜR

Çalışmamız Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FEN-BAP-A-140316-17 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Arıtuluk ZC, Ezer N, 2012. Halk arasında diyabete karşı kullanılan bitkiler (Türkiye)-II. Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 32:2, 179-208.
- Ashok PK, Upadhyaya K, 2012. Tannins are astringent. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 1(3): 45-50.
- Başer HC, 1998. Tıbbi ve aromatik bitkilerin endüstriyel kullanımı. TAB Bülteni.13-14:19-43. Anadolu Üniversitesi. Eskişehir.
- Bernfeld P, 1955. Amylase, α and β . Methods in Enzymology. Academic Press, New York, USA. 149 p.
- Blois MS, 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. Nature, 26: 1199-1200.
- Chang CC, Yang MH, Wen HM, Chern JC, 2002. Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. Journal of Food and Drug Analysis, 10: 178-182.
- Dinis TCP, Madeira VMC, Almeida LM, 1994. Action of phenolic derivatives (acetoaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxy radical scavengers. Archives Biochemistry and Biophysics, 315: 161-169.
- Dionísio AP, Carvalho-Silva LB, Vieira NM, Goes TS, Wurlitzer NJ, Brito MI, Borges MF, Ionta M, Figueiredo RW, 2015. Cashew-apple (*Anacardium occidentale* L.) and yacon (*Smallanthus sonchifolius*) functional beverage improve the diabetic state in rats. Food Research International, 77: 171-176.
- Güder A, 2016. Influence of total anthocyanins from bitter melon (*Momordica charantia* Linn.) as antidiabetic and radical scavenging agents. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 15 (1): 301-309.
- Kahraman A, Tatlı A, 2004. Umurbaba dağı (Eşme-Uşak) ve çevresindeki bazı bitkilerin mahalli adları ve etnobotanik özellikleri. OT Sistemik Botanik Dergisi, 11(2): 147-154.
- Küçükler O, 2014. Anatolia and Istanbul fruits from the garden literature (in Turkish). Science and the Future, 31: 67-73.
- McCue P, 2005. Anti-amylase, anti-glucosidase and anti-angiotensin I-converting enzyme potential of selected foods. Journal of Food Biochemistry, 29: 278-294.
- Nacz M, Shahidi F, 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. Journal of Chromatography A, 1054(1-2): 95-111.
- Öztürk M, Dinç M, 2005. Nizip (Aksaray) bölgesinin etnobotanik özellikleri. OT Sistemik Botanik Dergisi, 12 (1): 93-102.
- Puls W, Keup U, Krause HP, Thomas G, Hoffmeister F, 1977. Glucosidase inhibition, A new approach to the treatment of diabetes, obesity, and hyperlipoproteinaemia. Naturwissenschaften, 64(10): 536-537.
- Ruch RJ, Cheng S, Klaunig JE, 1989. Prevention of cytotoxicity and inhibition of intracellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea. Carcinogenesis, 10: 1003-1008.
- Ruch RJ, Cheng SJ, Klaunig JE, 1989. Prevention of cytotoxicity and inhibition of intracellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea. Carcinogenesis, 10: 1003-1008.
- Sağında A, 2014. Silifke bölgesindeki bitkisel halk ilaçlarının araştırılması. Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Sarı AO, Oğuz B, Bilgiç A, Güvensen A, Şenol SG, 2010. Ege ve güney marmara bölgelerinde halk ilacı olarak kullanılan bitkiler. Anadolu Journal of AARI, 20(2): 2-21.
- Sayar A, Guvensen A, Ozdemir F, Ozturk M, 1995. Ethnobotanical studies in the state of Mugla. OT Systematic Botany Journal, 2(1): 151-160.
- Slinkard K, Singleton VL, 1977. Total phenol analyses: automation and comparison with manual methods. American Journal of Enology and Viticulture, 28: 49-55.
- Sugiyama H, Akazome Y, Shoji T, Yamaguchi T, Yasue M, Kanda T, Ohtake Y, 2007. Oligomeric procyanidins in apple polyphenol are main active components for inhibition of pancreatic lipase and triglyceride absorption. Journal of Agriculture Food Chemistry, 55(11): 4604-4609.
- Tsao R, Yang R, 2003. Optimization of a new mobile phase to know the complex and real polyphenolic composition: towards a total phenolic index using high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography, 1018: 29-40.
- Yapıcı İ, Hoşgören H, Saya Ö, 2009. Kurtalan (Siirt) ilçesinin etnobotanik özellikleri, Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Dergisi, 12: 191-196.

Synthesis of PMMA-b-PEG-b- PMMA by controlled Polymerization Using Macro-RAFT Agents

Mehmet BAĞLAN¹, Ümit YILDIKO², İsmail ÇAKMAK¹, Ahmet Turan TEKEŞ¹

ABSTRACT: In this work controlled radical polymerization (CRP) of methyl methacrylate was carried out in the presence of the Poly(ethylene glycol)(PEG) xanthate reversible addition fragmentation (RAFT) chain transfer agent designated as (CTA₁) and (CTA₂). Firstly, PEGs having different molecular weights (400 and 600 g/mol) were reacted KOH and CS₂ and the terminated 4-chloro benzoyl chloride to obtain PEG-xathates. RAFT agent possessing PEG chain was used in the RAFT polymerization of MMA to yield PMMA-b-PEG-b-PMMA tri-block copolymers which can be used in various potential applications. With the gravimetric follow of the reaction, the control mechanism works well and the molecular weight has grown linearly. The structures of the synthesized macro RAFT agents and polymers were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR and FT-IR spectroscopic methods.

Key words: Block Copolymer, Controlled Radical Polymerization, Polyethylene Glycol, RAFT



¹ Mehmet BAĞLAN (0000-0002-7089-7111), İsmail ÇAKMAK (0000-0002-3191-7570), Ahmet Turan TEKEŞ (0000-0002-9942-7367)
Kafkas University, Department of Chemistry, Kars, Turkey

² Ümit YILDIKO (0000-0001-8627-9038), Iğdir University, Tuzluca Vocational High School, Iğdir, Turkey
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ümit YILDIKO, yildiko1@gmail.com

INTRODUCTION

The properties of the polymers can be changed with the aid of functional groups at the ends of the polymerization (Gu, Xu et al., 2014). This change is usually achieved either by the use of the functional group in initiating the other polymerization or by reaction with polymers having another compatible function (Barsbay and Güven 2018). Because of this reason, intensive studies have been carried out in recent years by means of polymerization methods which have well defined, and some *narrow* molecular weight and allow the desired functional groups have been added to the structure because of controlled polymerization of polymers. (Hemp, Smith et al., 2014, Ma'Radzi, Sugihara et al., 2014, Li, Ding et al., 2017).

Independed radical polymerization; is a polymerization carried out on easy experimental conditions, in which most of the vinyl monomers can be polymerized with the most industrial applications(Yan, Lin et al., 2017, Liu and Hobbs 2018). Despite all the advantages described above, it is not possible to control the molecular weight, the molecular weight distribution and to obtain polymers prepared at the desired molecular weight in the chain architecture(Beija, Marty et al., 2011). However, by using the case of the living polymerization process it is possible to control and obtain various block copolymers having narrow polydispersity and different chain structure (Foster, Radzinski et al., 2015, Sütekin and Güven 2018).

Among the controlled/living radical polymerization techniques discovered in the last twenty years, nitroxide-mediated polymerization ATRP(Neugebauer 2015, Chmielarz 2016, Liu and Hobbs 2018), nitroxide-mediated polymerization, NMP (Nicolas, Guillaneuf et al., 2013, Kermagoret and Gigmes 2016, Ballard, Aguirre et al., 2017)and reversible addition-removal chain transfer (RAFT) (West, Barner-Kowollik et al., 2010, Yeole and Hundiwale 2011, Ma'Radzi, Sugihara et al., 2014, Sütekin and Güven 2018)polymerization techniques have been used extensively in molecular architecture design. Sensitive polymer very well-defined displaying Molecular weight distributions, high end group suitability and various complex architectures are unique for the synthesis of materials. Unlike ATRP or NMP, the RAFT technique does not progress with a reversible termination reaction but is based on a degenerative chain transfer process to provide control. RAFT is defined as one of the most versatile CRP processes because of the availability of virtually all

vinyl monomer types, tolerance to various solubilizers and initiators, and (mini-) heterogeneous media such as emulsion or suspension(Yang, Luo et al., 2009, Gu, Xu et al., 2014). RAFT agent modification can be used to synthesize branched polymers, multi-block, graft, comb or star block copolymers with unique physical properties through chain extension reactions on polymer blocks(Hemp, Smith et al., 2014, Fu, Lei et al., 2017).

In our study, two advantages are offered in terms of synthesis chemistry. The first is the synthesis of RAFT agent containing diblock difunctional polyethylene glycol (PEG), the second is the tri-block copolymer synthesis in which the molecular weight distribution is homogeneous with controlled chain extension. There is little research in the literature with RAFT polymerization for block copolymers using PEG Macro RAFT agents. We anticipate that novel studies will contribute to create infrastructure for creating infrastructure for the preparation of block copolymers with high economic efficiency, preparation of new health, cosmetics and nano technological materials (West, Barner-Kowollik et al., 2010, Fu, Lei et al., 2017).

MATERIALS AND METHODS

Synthesis of Difunctional Macro Xanthate RAFT Agents: RAFT agents are obtained result of terminating the PEG with aromatic acyl chlorides from the PEG-xanthate salts obtained in the reaction with CS₂ and KOH. A series of difunctional xanthate Macro RAFT agents using PEG-400, PEG-600 were prepared as described by Kartal et al., then synthesized according to the reaction given in Fig.1. The overall reaction of the synthesized xanthate Macro RAFT agents is shown in Fig 1.(Kartal et al., 2014)

PEG-400 4-chlorobenzoyl Chloride Macro Xanthate RAFT Agent : ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 8.0–7.6 (4H, ArH), 4.4 (2H, -OCH₂), 3.7–3.4 (4H, –CH₂CH₂–), ¹³C-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 168 (1C, –C=S), 164 (1C, C=O), 143 (1C, C-CH₃), 133-127 (6C, Ar), 72 (2C, O-CH₂), 60 (2C, –CH₂CH₂–). FT-IR (n, cm-1): 3069 (–C–H, Ar), 1674 (CHO) 1086 (–C=S).

PEG-600 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro Xanthate RAFT Agent: ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 8.0–7.6 (4H, ArH), 4.4 (2H, OCH₂), 3.7–3.4 (4H, CH₂CH₂–), ¹³C-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 168 (1C, –C=S), 164 (1C, C=O), 143 (1C, C-CH₃), 133–127 (6C, Ar), 72 (2C, O-CH₂), 60 (2C, –CH₂CH₂–). FT-IR(n, cm-1): 3069 (–C–H, Ar), 1674 (–C=O) 1086(–C=S).

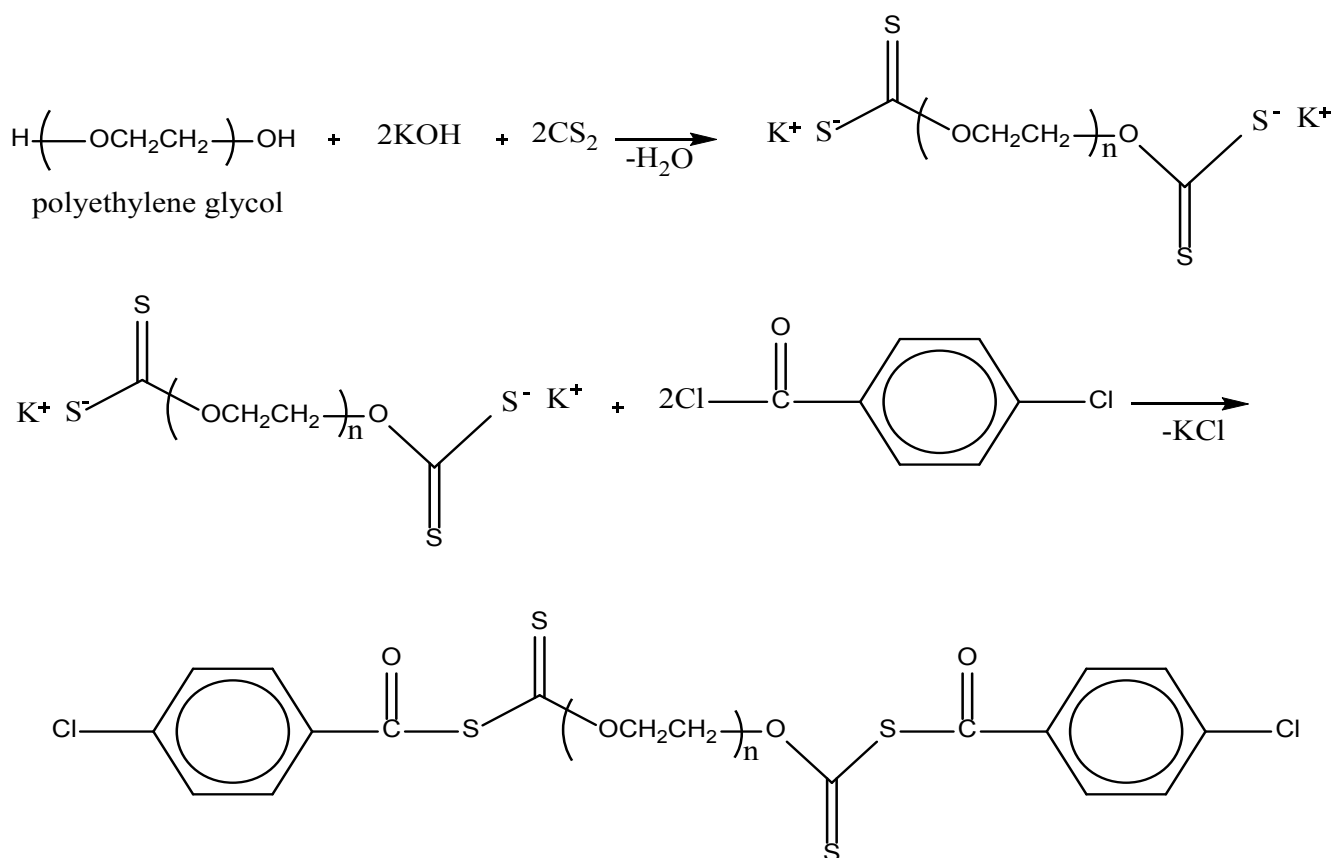


Figure 1. General Synthesis Reaction of Xanthate Macro RAFT Agents

Polymerization of Difunctional Macro Xanthate RAFT Agents with Methyl Methacrylate:

The methyl methacrylate polymerization results of the synthesized macro xanthate RAFT agents resulted in block copolymers of PMMA-b-PEG-b-PMMA in different molecular weights. For general polymerizations, [Monomer]: [RAFT agent]: [AIBN] 1000: 8: 1.6. The general polymerization reaction is shown in Figure 2.

Polymerization of PEG-400 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro Xanthate RAFT Agent with Methyl Methacrylate: 0.02637 g (1.606×10^{-4} mol) of AIBN was taken in a beaker and dissolved in 9 mL of benzene. 9 mL of distilled methyl methacrylate was stirred over a brief period. This solution was passed through an argon gas to prepare an inert condition. 0.477 g (6.3002×10^{-4} mol) of PEG-400 4-chlorobenzoyl chloride Macro RAFT agent was added and mixed well to prepare the stock solution. The remaining 18 mL of solution was taken up with

2 mL of each tube and the solutions were again purged with Ar gas and the tubes were capped and sealed thoroughly with paraffin before being allowed to polymerize in a beaker with silicone oil inside at 75°C . Each tube was taken for 2 hours and precipitated in a beaker containing methanol. Methanol was completely pulled up for the air and allowed to stand in the oven, and the resulting sample was dried in a vacuum oven, and at the end it was transferred into a desiccator until reaching a constant weighing. The experiment reaction is shown in Figure 2. FT-IR(cm^{-1}): 3069 (–C–H, Ar), 1674 (–C=O) 1086(–C=S).

PEG-600 4-Chlorobenzoyl Chloride Polymerization of Macro Xanthate RAFT Agent with Methyl Methacrylate: 0.0262 g (1.596×10^{-4} mol) of AIBN was taken in a beaker and dissolved in 9 mL of benzene. 9 mL of distilled methyl methacrylate was stirred over a brief period. This solution was passed through an argon gas to make the medium inert. 0.598 g (6.3002×10^{-4} mol) of PEG-600 4-chloro

benzoyl chloride Macro RAFT Agent was added to the solution and mixed well.

The remaining 18 mL of solution was taken up with 2 mL of each tube and the solutions were again purged with Ar gas and the tubes were capped and sealed thoroughly with paraffin before being allowed to polymerize in a beaker with silicone oil

inside at 75 °C. Each tube was taken for 2 hours each and precipitated in a beaker containing methanol. Methanol was completely pulled up to the air and allowed to stand in the oven, and the vacuum was dried in a desiccator until reaching a constant weighing (Figure 2). FT-IR (ν , cm⁻¹): 3069 (–C–H, Ar), 1674 (CHO) 1086 (–C=S).

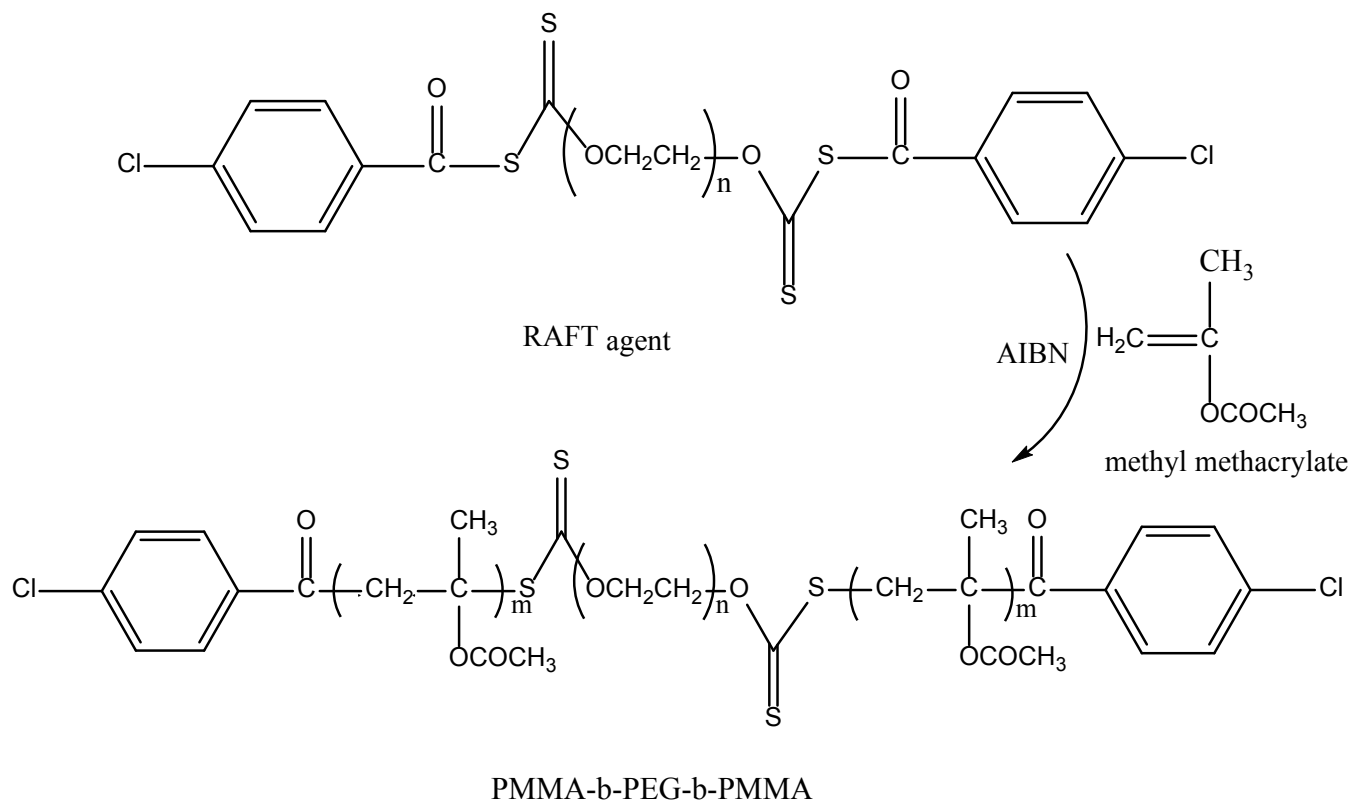


Figure 2. General Formation Reaction of PMMA-b-PEG-b-PMMA Block Copolymers

RESULTS AND DISCUSSION

Polymerization of Macro RAFT Agents Containing Polyethylene Glycol (PEG) Based Benzoyl Derivative Xanthate Group with Methylmethacrylate: The experiment results showed that the molecular weight distribution of the polymers obtained by RAFT polymerization is very narrow.

The $\ln [M]_0 / [M]$ -Remaining Graph drawn for all polymerisation data, Mn Theoretical -% Monomer Transformation, Mn Theoretical-Time Graph, Monomer Transformation-Time Graphs were drawn using OriginPro 8 program.

Polymerization of PEG-400 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate: The reaction conditions and results for the synthesis of the polymerization of PEG-400 4-chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT agent (CTA₁) with methyl methacrylate are given in table 1.

When we observe Table 1, we can clearly see that the weight of polymer was increased over time (Figure 3).

We saw that there is a linear increase by taking Mn theoretical-time values (Figure 4). We observed that monomer conversion increased linearly with Monomer Transformation-Time graph (Figure 5).

As a result, it is seen that molecular weight control is provided when the tables and graphs of PMMA-b-PEG-b-PMMA block copolymer obtained are examined.

Table 1. Polymerization Data of PEG-400 4-chlorobenzoyl chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate

Experiment N.	Experiment code	Experiment Time (h)	Polymer (g)	$\ln [M]_0/[M]$	M_n Theoric (g/mol)	Yield %
1	MM-1	2	0.5165	0.51	10923	39.73
2	MM-2	4	0.6889	0.76	14290	52.99
3	MM-3	6	0.7293	0.82	15080	56.10
4	MM-4	8	0.9480	1.31	19352	72.92
5	MM-5	10	1.2456	3.07	25165	95.81
6	MM-6	12	1.2518	3.25	25287	96.29
7	MM-7	14	1.2867	4.87	25968	98.97

Table 1 gives the results of the experiment conducted about CTA₁. As seen in Table1 the RAFT agent was introduced into the polymerization from the initial stage of polymerization and oligomers were formed by adding monomer at both ends in the macro xanthate RAFT agent structure and the polymeric structure size increased linearly after 30 min - 60 min. This situation is confirmed by Figure3 and Figure4.

In the later stages of the polymerization, the macro-RAFT agent appears to be sensitive and thus appears to result in a good control over the reaction. Since a portion of CTA₁ (chain transfer agent) is consumed prior to the start of RAFT polymerization, the ratio of effective monomer to RAFT agent ratio is increased and, as a result, the final polymer distribution will shift towards higher molar masses.

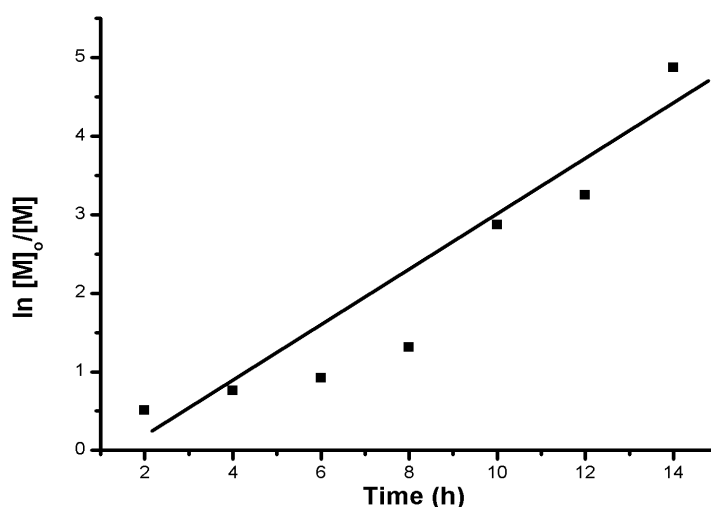


Figure3. Polymerization of PEG-400 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate $\ln [M]_0/[M]$ -Time Graph

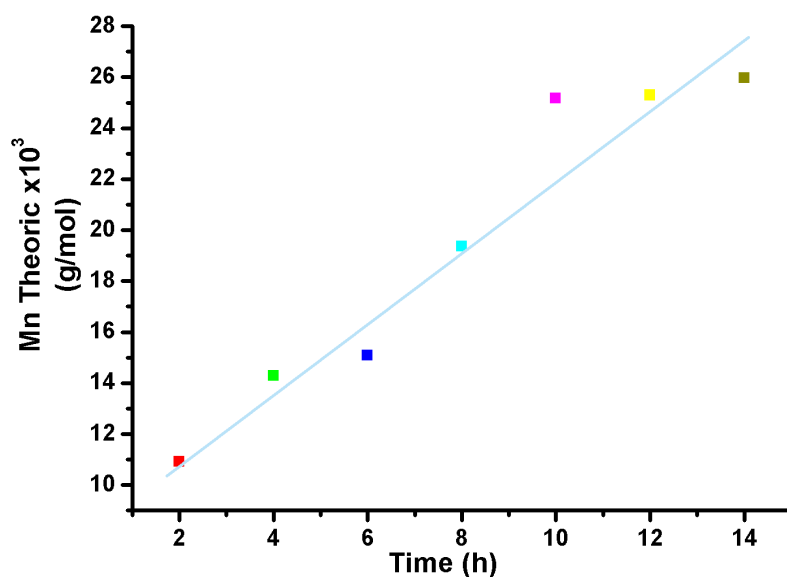


Figure 4. M_n Theoretical-Time Graph of Polymerization of PEG-400 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate

When experimental molecular weight (M_n theoretical) is plotted against monomer conversion, linear correlations have been observed indicating satisfactory controlled polymerization behavior. However, the linearity implies the value of incorporating

the monomer into the polymer structure over time. (Figure 4). When the graph is examined, the conversion rate of the monomer consumed between 40% and 95% is stable while the addition of monomer after 95% is decreased.

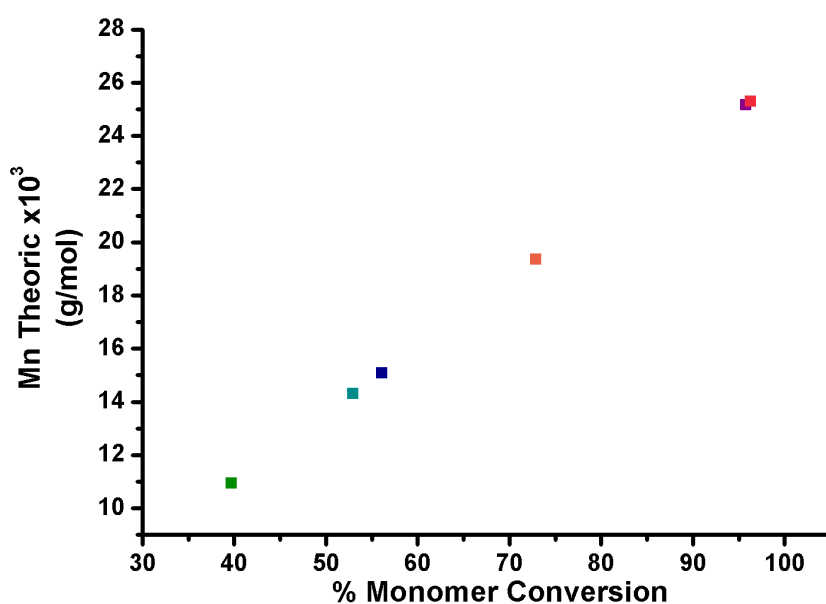


Figure 5. M_n Polymerization of PEG-400 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate-% Monomer Conversion

Nevertheless, according to a closer examination of Table 1, in all cases low distributions have been obtained, in other words, the deviation from linearity is

small. Over time the increase in monomer conversion showed that the control in the molecular architecture is good. This situation is shown in Figure 6.

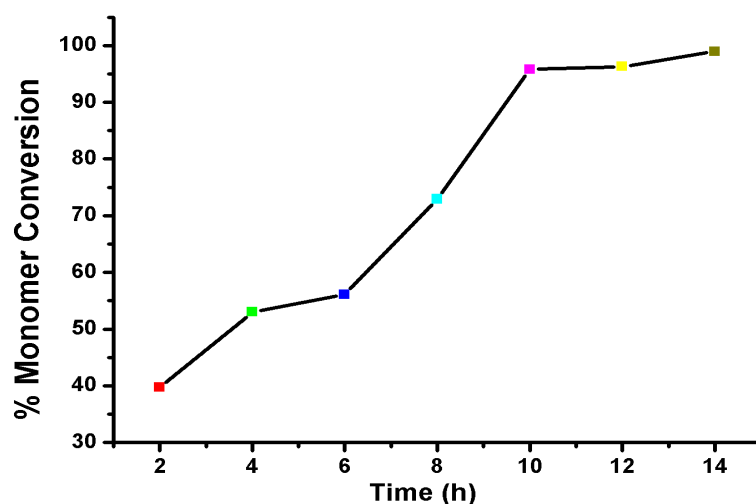


Figure 6. % Monomer Transformation-Time Graph of Polymerization of PEG-400 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate

Polymerization of PEG-600 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate: The reaction conditions and results for the synthesis of the polymerization of PEG-600 4-chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT agent (CTA₂) with methyl methacrylate are given in Table 2. When we observe Table 2, we can see that the weight of polymer is increased over time (Figure 7). We can see that

there is a linear increase by taking Mn theoretical-time values (Figure 8).

We observed that monomer conversion increased linearly with Monomer Transformation-Time graph (Figure 9). As a result, we can see that molecular weight control is provided when the tables and graphs of PMMA-b-PEG-b-PMMA block copolymer obtained are examined.

Table 2. Polymerization Data of PEG-600 4-chloro benzoyl chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate

Experiment N.	Experiment code	Experiment Time (h)	Polymer (g)	$\ln [M]_0/[M]$	M_n Theoric (g/mol)	Yield %
1	MB-1	2	0.1825	0.20	5246	16.59
2	MB-2	4	0.2438	0.26	6660	22.16
3	MB-3	6	0.4450	0.60	11306	40.45
4	MB-4	8	0.6402	1.02	15814	58.20
5	MB-5	10	0.8150	1.71	19849	74.09
6	MB-6	12	0.9120	2.43	22086	82.90
7	MB-7	14	0.9215	2.51	22307	83.77
8	MB-8	16	0.9303	2.77	22511	84.57

When the values of Table 2 are examined (CTA₂), it is observed that the polymerization has been initiated from the initial stage and oligomer is formed by adding methylmethacrylate at both ends in macroxanthate RAFT agent structure and the polymeric structure dimension linearly increases after 1 - 3 hours. However,

in the oligomer phase, which is more effective than the (CTA₂) agent (CTA₁) agent, it also provides control linearity. This situation is confirmed by Figure7 and Figure8. In the later stages of the polymerization, the macro-RAFT agent appears to be sensitive and thus results in good control of the reaction.

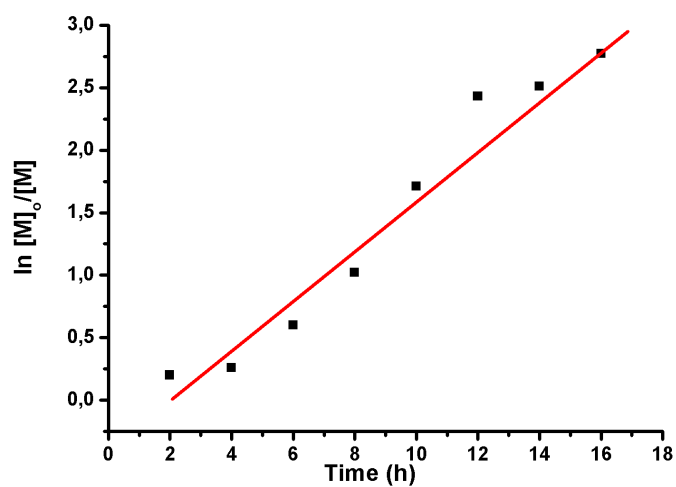


Figure 7. $\ln [M]_0/[M]$ -time Graph of Polymerization of PEG-600 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate

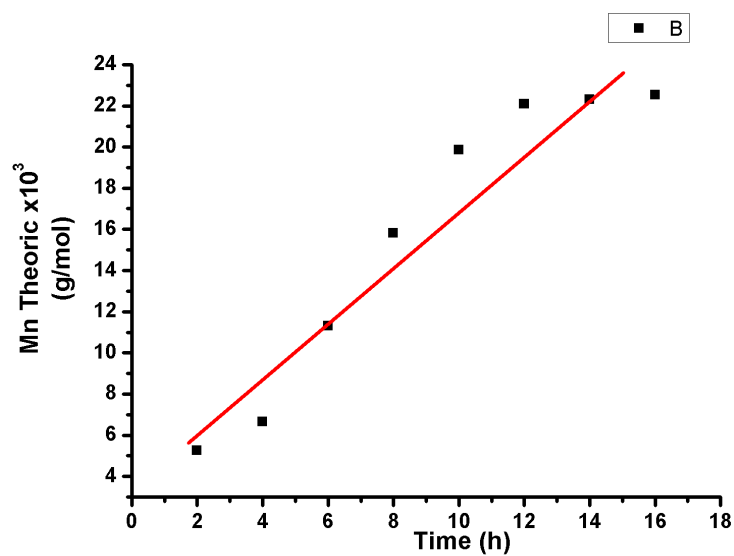


Figure 8. M_n Theoretical-time Graph of Polymerization of PEG-600 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate

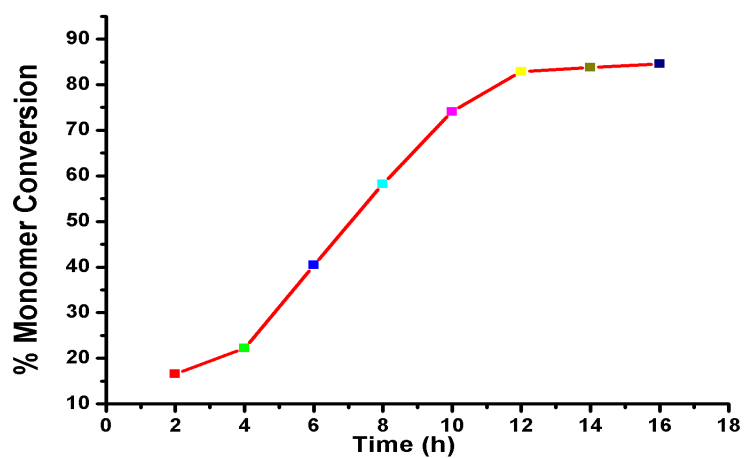


Figure 9. Monomer Transformation-time Graph of Polymerization of PEG-600 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent with Methylmethacrylate

When experimental molecular weight (M_n theoretical) is plotted against monomer conversion, a linear correlation has been observed indicating satisfactory and controlled polymerization behavior. Nevertheless, the linearity refers to the value of

incorporating the monomer into the polymer structure over time. When Figures 9 and 10 are examined, the conversion rate of the monomer consumed between 20-90% is stable, whereas the addition of monomer after 90% is decreased.

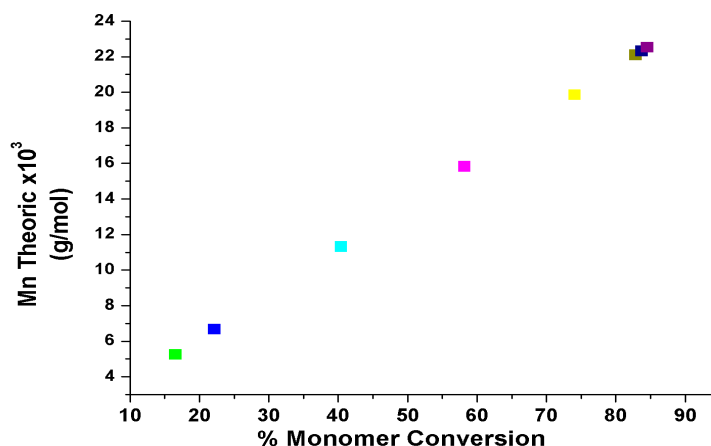


Figure 10. PEG-600 4-Chlorobenzoyl Chloride Macro RAFT Agent Polymerization with Methylmethacrylate M_n Theoretical-% Monomer Conversion

Synthesis of Macro RAFT Agents Containing Polyethylene Glycol (PEG) Based Benzoyl Derivative Xanthate Group: RAFT agents were formed by aromatic acyl chlorides of PEG-xanthate salts obtained from the reaction of PEG (400-600 g / mol) with CS_2 and KOH. Macro-RAFT agents were characterized by FT-IR, 1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy. The OH groups of PEG at $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ when RAFT agents were compared with the PEG FT-IR spectra of the FT-IR spectra showed that the RAFT agents did not completely disappear in the FT-IR spectra and that the PEG did not react during the precipitation of

the RAFT agent, it would have been impossible for us to distinguish between the known methods. FT-IR spectroscopy of RAFT agents showed $C=S$ groups at $1200-1000\text{ cm}^{-1}$, and $C=O$ groups at $1720-1730\text{ cm}^{-1}$

The protons of $-CH_2-$ in 1-2 ppm in the 1H -NMR spectra shown in figure 11 and 12 of the RAFT agents, the protons of CH_3 in the benzene ring at 2.5 ppm, the $-CH$ protons in the 4,5-5 ppm, $-CH$ protons of the aromatic structure seen at 7-8 ppm are observed. The peaks at 13 ppm belong to PEG which co-precipitated with RAFT agent during precipitation. The structures of the peaks in Figure 11. confirm that situation explained above.

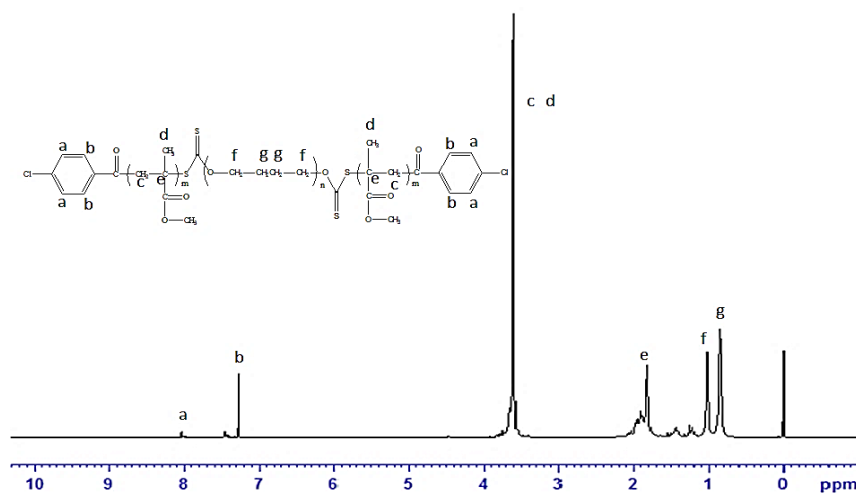


Figure 11. 1H -NMR Spectrum of Polymerization of PEG-400 4-chlorobenzoyl chloride Macro RAFT Agent with Methyl Methacrylate

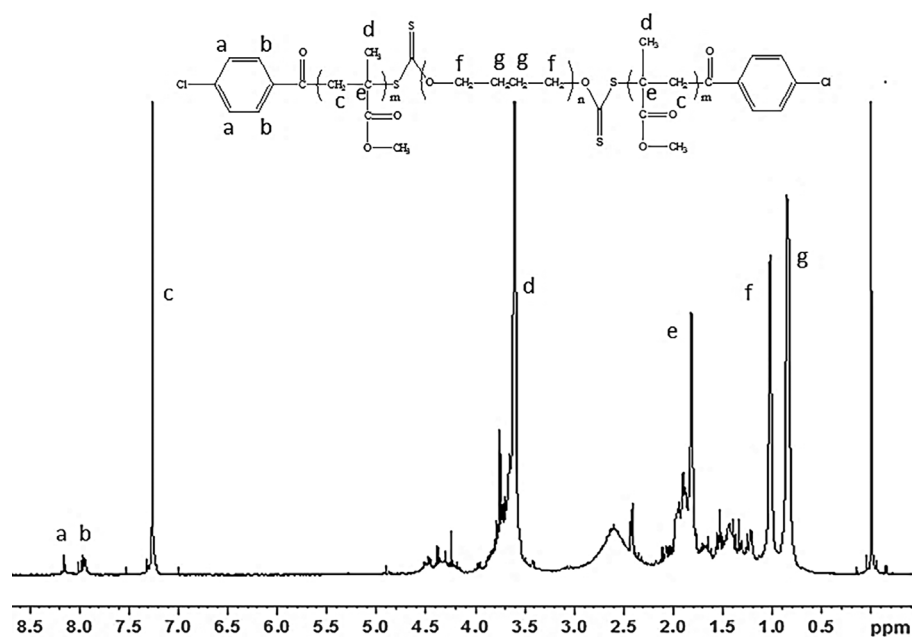


Figure 12. ^1H -NMR Spectrum of Polymerization of PEG-600 4-chloro benzoyl chloride Macro RAFT Agent with Methyl Methacrylate

RAFT agents can be attached to $-\text{CH}_3$ groups attached to benzoyl chloride groups at 20 ppm, $-\text{CH}_2$ groups at 45 ppm, $-\text{CHO}$ groups at the 80 ppm $-\text{OCH}$ groups in the aromatic ring at -30 ppm, $-\text{CH}$ groups in

the aromatic ring at 80 ppm in the ^{13}C -NMR spectra shown in Figure 13. and 14. $\text{C}=\text{O}$ groups at 135 ppm and $\text{C}=\text{S}$ groups at 180 ppm are visible. The structures of the peaks that were seen were seen to confirm.

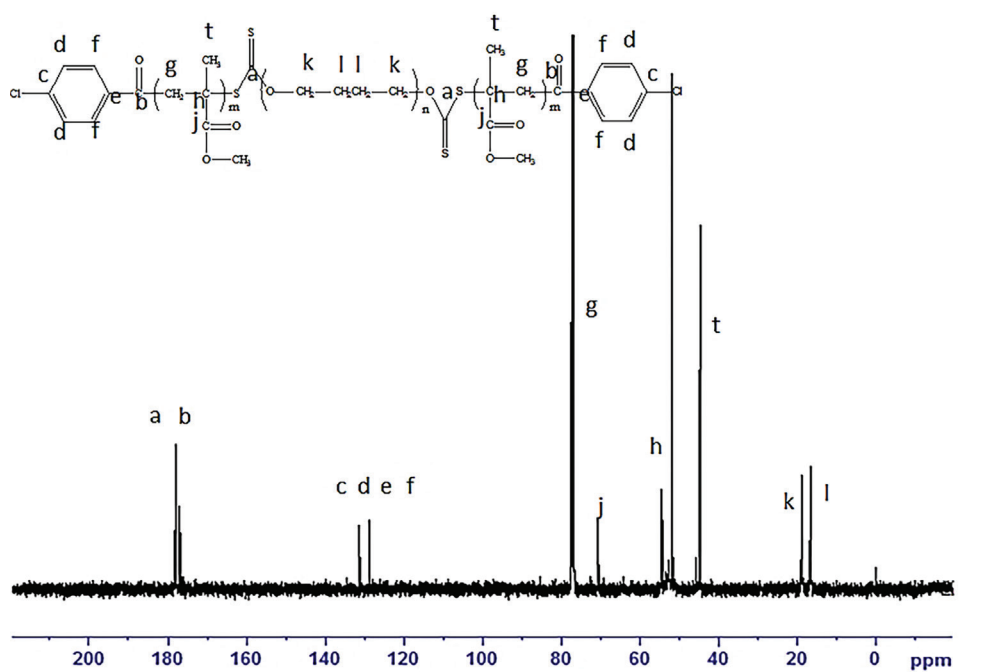


Figure 13. ^{13}C -NMR Spectrum of Polymerization of PEG-400 4-chlorobenzoyl chloride Macro RAFT Agent with Methyl Methacrylate

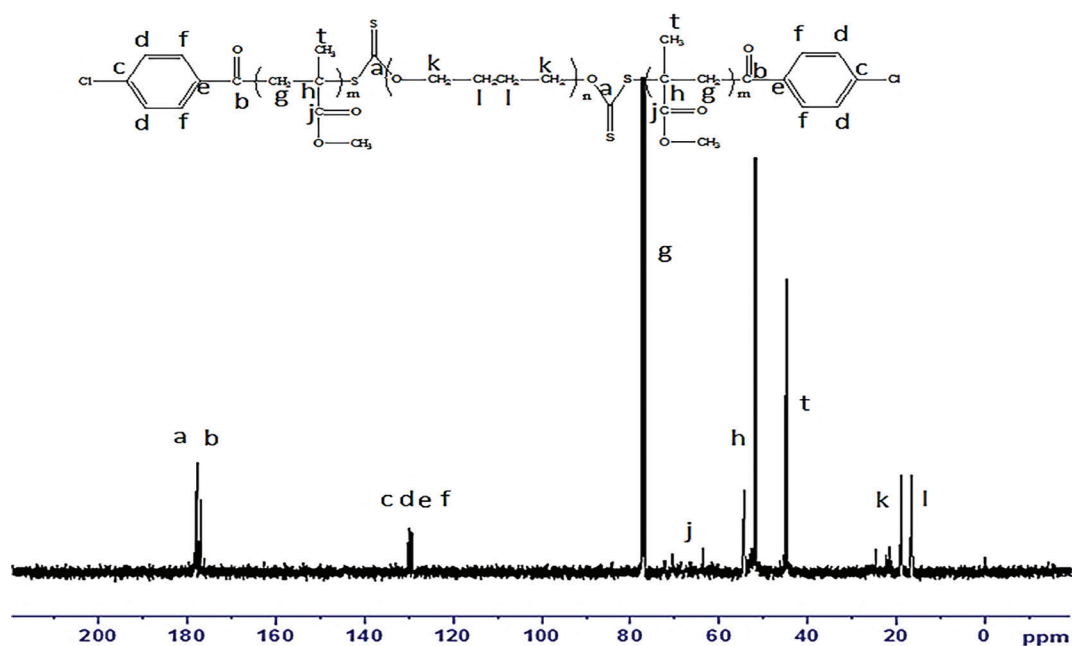


Figure 14. ^{13}C -NMR Spectrum of Polymerization of PEG-600 4-Chlorobenzoyl chloride Macro RAFT Agent with Methyl Methacrylate

RAFT agents; The end result of the PEG-xanthate salts obtained by reaction of PEG with CS_2 and KOH is terminated with aromatic acyl chlorides. The xanthate salt and RAFT agent were precipitated in a 1: 1 (v / v) mixture of diethyl ether and petroleum ether.

RESULTS

In this study, controlled block copolymers of PMMA-b-PEG-b-PMMA with narrow molecular weight distribution were synthesized using Macro xanthate RAFT agents synthesized. 4-Chlorobenzoyl chloride is attached in terms of chain end functionality.

REFERENCES

- Ballard N, Aguirre M, Simula A, Leiza J R, Es van S, Asua J M, 2017. "Nitroxide mediated suspension polymerization of methacrylic monomers." *Chemical Engineering Journal* 316: 655-662.
- Barsbay M, Güven O, 2018. "Nanostructuring of polymers by controlling of ionizing radiation-induced free radical polymerization, copolymerization, grafting and crosslinking by RAFT mechanism." *Radiation Physics and Chemistry*.
- Beija M, Marty J.-D, Destarac M, 2011. "RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids." *Progress in Polymer Science* 36(7): 845-886.
- Chmielarz P, 2016. "Synthesis of α -d-glucose-based star polymers through simplified electrochemically mediated ATRP." *Polymer* 102: 192-198.
- Foster JC, Radzinski SC, Lewis SE, Slutzker MB ,Matson JB, 2015. "Norbornene-containing dithiocarbamates for use in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization and ring-opening metathesis polymerization (ROMP)." *Polymer* 79: 205-211.
- Fu X, Lei Y, Wu B, Chen X, Wang J, Zhou C, Lei J, 2017. "Molecular design and synthesis of acrylic resin film-forming materials with wide applicable temperature range via RAFT emulsion polymerization." *Progress in Organic Coatings* 104: 263-270.
- Gu R, Xu WZ , Charpentier PA, 2014. "Synthesis of graphene-polystyrene nanocomposites via RAFT polymerization." *Polymer* 55(21): 5322-5331.
- Hemp ST, Smith AE, Bunyard WC, Rubinstein MH ,Long TE, 2014. "RAFT polymerization of temperature- and salt-responsive block copolymers as reversible hydrogels." *Polymer* 55(10): 2325-2331.

- Kartal B, Yildiko U, Ozturk S, Ata AC, Cakmak I, 2014. "Study of Solution Polymerization of Styrene in the Presence of Poly(ethylene glycol)-RAFT Agents Possessing Benzoyl Xanthate Derivatives", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 51: 990-98.
- Kermagoret A, Gigmes D, 2016. "Combined nitroxide mediated radical polymerization techniques for block copolymer synthesis." *Tetrahedron* 72(48): 7672-7685.
- Li J, Ding C, Zhang Z, Zhu J, Zhu X, 2017. "Photo-induced reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of acrylonitrile at ambient temperature: A simple system to obtain high-molecular-weight polyacrylonitrile." *Reactive and Functional Polymers* 113: 1-5.
- Liu Y, Hobbs CE, 2018. "Phase-selectively soluble, polymer-supported salen catalyst prepared using atom transfer radical polymerization (ATRP)." *Polymer* 135: 25-29.
- Ma'Radzi AH, Sugihara S, Miura S, Konegawa N, Maeda Y, 2014. "Synthesis of thermoresponsive block and graft copolymers via the combination of living cationic polymerization and RAFT polymerization using a vinyl ether-type RAFT agent." *Polymer* 55(8): 1920-1930.
- Neugebauer D, 2015, "Two decades of molecular brushes by ATRP." *Polymer* 72: 413-421.
- Nicolas J, Guillaneuf Y, Lefay C, Bertin D, Gigmes D, Charleux B, (2013). "Nitroxide-mediated polymerization." *Progress in Polymer Science* 38(1): 63-235.
- Sütekin SD, Güven O, 2018. "Radiation-induced controlled polymerization of acrylic acid by RAFT and RAFT-MADIX methods in protic solvents." *Radiation Physics and Chemistry* 142: 82-87.
- West AG, Barner-Kowollik C, Perrier S, 2010. "Poly(ethylene glycol) as a 'green solvent' for the RAFT polymerization of methyl methacrylate." *Polymer* 51(17): 3836-3842.
- Yan M, Lin F-Y, Cochran E W, 2017. "Dynamics of hyperbranched polymers derived from acrylated epoxidized soybean oil." *Polymer* 125: 117-125.
- Yang L, Luo Y, Liu X, Li B, 2009. "RAFT miniemulsion polymerization of methyl methacrylate." *Polymer* 50(18): 4334-4342.
- Yeole N, Hundiwale D, 2011. "Effect of hydrophilic macro-RAFT agent in surfactant-free emulsion polymerization." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 392(1): 329-334.

Inter-ply Hibrit Kompozit Yapılarda Elyaf Diziliş Sıralamasının Mekanik ve Dinamik Özelliklere Etkisi*

Muhammet Raci AYDIN¹, Volkan ACAR², Furkan YAPICI², Kaan YILDIZ², Muhammed Vefa TOPCU², Ömer GÜNDOĞDU²

ÖZET: Son yıllarda geliştirilen yeni üretim metotları ile tabakalı kompozit yapıların kullanım alanları dikkate değer bir şekilde artmıştır. Bu yapıların kullanım performanslarını arttırmak amacıyla farklı tekil kumaşlar, farklı diziliş sıraları ile aynı kompozit yapıda kullanılarak hibrit kompozit yapılar elde edilmiştir. Tabakalı hibrit kompozit yapıların mekanik özellikleri ile ilgili birçok araştırma yapılmışken dinamik özellikleri ile ilgili yapılan araştırmalar henüz yeterli değildir. Bu çalışma kapsamında; tekil cam (C) ve tekil karbon (K) elyaflar kullanılarak VARTM (Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama) yöntemi ile 4 tabakalı, 4 farklı diziliş sırasına sahip numunelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler; sade cam (C₄), sade karbon (K₄) olmak üzere iki tekil kompozit yapı ve bu iki elyaf türünün aynı yapı içerisinde simetrik olarak farklı diziliş sıralarıyla kullanılmasıyla elde edilen iki farklı hibrit kompozit yapıdan (KCCK ve CKKC) oluşmaktadır. Üretilen kompozit levhalardan, ilgili ASTM standartlarına göre üç nokta eğilme, çekme ve titreşim testleri için gerekli olan numuneler kesilerek elde edilmiştir. Üç nokta eğilme testleri yapılarak numunelerin maksimum eğilme dayanımları ve çekme testleri yapılarak numunelerin elastisite modülleri belirlenmiştir. Ayrıca ankastre-serbest sınır şartında serbest titreşim analizleri yapılarak doğal frekans ve sönüm oranı değerleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile interply hibrit kompozit yapılarda diziliş sırasının maksimum eğilme dayanımı, elastisite modülü ve titreşim özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal frekans, eğilme dayanımı, interply hibrit kompozit, sönüm oranı.

Influence of Fiber Stacking Sequence in Inter-ply Hybrid Composites Structures on the Mechanical and Dynamics Properties

ABSTRACT: With the new manufactured methods developed in recent years, the application areas of layered composite structures have increased considerably. In order to increase the utilization performances of these structures, hybrid composite structures were obtained by using single fabrics in different sequences. While many studies have been carried out on the mechanical properties of layered hybrid composite structures, studies on dynamic properties are not enough. In the scope of this work, samples with 4 layers with 4 different sequence were manufactured by using VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding) method using single glass (G₄) and single carbon (C₄) fibers. These samples are either single composite structures consisting of single glass (G₄) and single carbon (C₄) or symmetric composites with different order of arrangements of these two fibers within the same structure (CGGC and GCCG). Samples were cut from produced composite sheets for three point bending, tensile and vibration tests according to the relevant ASTM standards. With three point bending tests determined the maximum flexural strength of the samples. Tensile tests were performed to determine the young modulus of the samples. In addition, natural frequency and damping ratio values were determined by free vibration analysis under fixed-free boundary conditions. With the obtained results, the effect of sequence of interply hybrid composite structures on the maximum flexural strength, the modulus of elasticity and vibrational properties was investigated.

Keywords: Damping ratio, flexural strength, interply hybrid composite, natural frequency.

¹ Muhammet Raci AYDIN (0000-0002-4120-1816), İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye

² Volkan ACAR (0000-0001-7412-301X), Furkan YAPICI (0000-0003-0828-2690), Kaan YILDIZ (0000-0001-7843-4595), Muhammed Vefa TOPCU (0000-0003-0818-3828), Ömer GÜNDOĞDU (0000-0003-2656-4181), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ömer GÜNDOĞDU, omergun@atauni.edu.tr

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

GİRİŞ

Eskiden beri insanlar, bir malzemeyi başka malzeme ile birleştirerek daha iyi özelliklere sahip yeni malzemeler elde etmişlerdir. En az iki farklı malzemenin, farklı özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturmak amacıyla, fiziksel olarak birleştirilmesi neticesinde elde edilen yeni malzemelere kompozit malzemeler denilmektedir. Birçok kompozit malzeme çeşidi olmakla birlikte bunlardan mühendislik uygulamalarında daha çok kullanılanlar elyaf takviyeli tabakalı kompozit malzemelerdir. Elyaf takviyeli tabakalı kompozit malzemeler, belirli bir üretim yöntemi ile üst üste dizilen takviye elemanları ve matris bileşenlerinden meydana gelmektedir. Bu yeni malzemelerin üretilmeye başlanmasıyla; yorulma, aşınma, korozyon ve çevresel etkilere dayanım ile beraber hafiflik, mukavemet ve rijitlik gibi istenilen özelliklere sahip yeni malzemeler elde edilmiştir. Kompozit sektöründe bu olumlu gelişmelere rağmen istenilen bütün özelliklerin tek bir kompozit yapıda toplanması oldukça zordur. İstenilen amaç doğrultusunda birbirlerinin eksik yönlerini gidermek için, bir yapıda birden fazla elyaf türünün birlikte kullanılması ile elde edilen hibrit kompozit denilen yapılara ihtiyaç duyulmuştur. Hibrit kompozit yapılar, günümüzde çok farklı elyaf türlerinin takviye elemanı olarak kullanılabilmesi ile oldukça ilgi çekici bir vaziyet almıştır. Araştırma ve geliştirme faaliyetleri hızla devam eden bu yeni malzemelerin, üstün özelliklerinden dolayı ulaşım sektöründen (toplu taşıma, otomobil, havacılık, denizcilik), spor ekipmanlarına kadar çok farklı alanlarda giderek artan bir kullanıma sahip olacağı öngörülmektedir. Tabakalı kompozitlerde hibritleşme ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Swolfs et al (2014), tarafından polimer kompozitlerin elyaf hibritleşmesi ile ilgili yapılan literatür taramasında tabakalı kompozitlerde hibrit mekanizması hakkında temel bilgiler verilmiştir. Elyaf takviyeli kompozit malzemeler yapılarındaki bazı eksikliklere rağmen yapısal uygulamalarda hızla artan bir pazar payına sahip olmuştur. Farklı elyaflar ile hibritleşme işlemi yapılarak bu eksikliklerin giderilebileceği ifade edilmiştir. Optimal bir tasarım için eğilme, çekme, çarpma, kırılma özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. Hibrit kompozit yapıların üretilmesinin temel amacı, tam olarak istenilen özelliklere sahip yeni malzemelerin üretilmesidir. Genellikle pahalı olan tek tip takviye elemanının kullanılmasından meydana gelen yüksek maliyetler de böylece düşürülmüş olur (Strong,

2008). Tabakalı hibrit kompozit malzemelerin en yaygın kullanılan türü interply hibrit kompozit malzemelerdir. Bunlar farklı takviye elemanlarının (farklı elyaf kumaşlardan) her bir tabakada ayrı bir elyaf çeşidi olacak şekilde, üst üste dizilmesiyle oluşturulan tabakalı kompozit yapılardır. Subagia ve Kim (2013), bazalt-karbon interply hibrit kompozit malzemelerin eğilme dayanımını ve elyaf dağılımındaki farklılığın gerilme üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Dorigato ve Pegoretti (2013), karbon, bazalt, cam elyaflarını kullanarak bazalt-karbon ve cam-karbon interply hibrit kompozit malzemeler üretmişler ve bu yapıların mekanik özelliklerini incelemiş, darbe testlerini yapmışlardır. Bazalt ile yapılan hibrit yapıların cam ile yapılanlara göre daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğunu ifade etmişlerdir. De Rosa et al (2011), cam-bazalt hibrit kompozit yapının darbe testlerini hem sayısal yöntemlerle hem de deneysel olarak yapmışlardır. Zhang et al (2011), hafif yük taşıyan yapılar için cam ve karbon elyaf kumaşlarla güçlendirilmiş hibrit kompozitlerde, plain dokuma cam elyaflar ile twill dokuma karbon elyafların farklı diziliş sıraları için çekme, basma ve üç nokta eğilme testleri sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Deneysel olarak test edilen numuneler için analitik çözümler geliştirilmiş ve bu çözümlerin deneysel verilerle iyi bir uyum sağladığı görülmüştür. Hibrit kompozit yapıyı oluşturan elyafların diziliş sırası değiştirilerek maksimum dayanım elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Yeter et al (2014), tabakalı kompozit yapılarda hibritleşmenin burulma davranışına etkisi konulu çalışmalarında 12 tabakalı 0/90, 30/60, -45/45 yönlendirme açılarına ve diziliş sıralarına sahip S-cam, aramid ve karbon elyaf takviye elemanlı hibrit kompozit numunelerde burulma davranışlarını araştırmışlardır. Diziliş sırasının burulmayı doğrudan etkilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca deneysel çalışmalarını sayısal analiz sonuçlarıyla (ANSYS® ile) desteklemişlerdir. Kompozit malzemelerin dinamik özelliklerinin sınıflandırılması ve standardizasyonu oldukça zordur. Deneylerde akustik ve optik yöntemlerle kullanan ekipmanlar ve temassız algılayıcıların kullanılmasıyla sonuçların güvenilirliği artmıştır. Sönümün ana sebeplerinden olan enerji kayıp mekanizmalarının altında yatan fiziksel nedenlerin daha iyi anlaşılması için daha fazla araştırma çabalarına ihtiyaç vardır. Bu da deneysel sınıflandırmalarla mümkün olabilir. Deneysel çalışmaların güvenilirliği, deneylerin standartlara uygun olarak yeterli miktarda yapılmasına bağlıdır.

Sonuçta fiziksel gözlemlerin en uygun bir şekilde matematiksel ifadelerle dönüştürülmesi öngörülen modellerin doğruluk kabiliyetlerini geliştirecektir (Treviso et al, 2015). Özellikle dinamik özelliklerin tayini için yapılan testlerde en büyük problemin, geleneksel ivme ölçer ve sınır koşulları için kullanılan diğer test ekipmanlarının numunelerin kütesine yaptığı etki olduğunu belirtmişlerdir. Talbot ve Woodhouse (1997), yaptıkları çalışmalarda deneysel sonuçlar ve öngörülen koşullar arasında önemli farklılıklar bulmuşlardır. Maheri (2010), plakalar üzerinde farklı sınır şartları altında sönüm ile ilgili yoğun çalışmalar yapmış ve kısıtların sönüm üzerine etkisinin sertlik (rijitlik) dağılımı ile ilgili olduğunu ifade etmişlerdir. Berthelot et al (2008), malzeme tabakaları ve yönlendirmelerinin, kırışın uzunluk değişiminin, titreşim üzerindeki etkisini analiz edilerek frekansa bağlı kayıp faktörlerini ve sönüm katsayılarını belirlemişlerdir. Bulut et al (2016), yaptıkları çalışmada farklı oranlarda bazalt ve aramid elyafına sahip hibrit kompozitlerin sönümleme ve titreşim (doğal frekans) özellikleri araştırmışlardır. Tek yönlü bazalt elyaf ve twill örgülü aramid elyaf takviye elemanı olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışma kapsamında karşılaştırma için hibrit olmayan bazalt/epoksi ve aramid/epoksi tabakalı kompozit yapılar imal etmişlerdir. Kompozit plakaların dinamik özellikleri modal analiz yapılarak deneysel olarak belirlenmiştir. Sönümleme özellikleri, logaritmik azalma yöntemi ile hesaplanmış. Yapıların kayıp modülü (loss modulus), depolama modülü (storage modulus) ve sönümleme oranı (damping ratio) değerleri belirlenmiştir. Hibrit yapılar ile hibrit olmayan kompozit yapılar arasındaki ilişkiler gözlenmiştir. Ayrıca, aramid elyafın tabakalı kompozit yapılarda kullanılmasının sönümleme özelliklerini arttırdığı buna karşı mukavemet değerlerini düşürdüğü belirtilmiştir. Bulut et al (2016), tarafından yapılan diğer bir çalışmada, aramid ve cam elyafı hibrit kompozitlerin gerilme ve sönümleme davranışları incelenmiştir. Hibrit aramid/cam epoksi reçineli yapılarda, hibritleşmenin etkisini göstermek için farklı elyaf hacim oranlarına göre numuneler imal edilmiş, çekme testi yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca numunelerin dinamik özelliklerini belirlemek için bir dizi titreşim testi yapılmıştır. Sönümleme özellikleri, logaritmik azalma yöntemiyle hesaplanmış, elyaf açısının doğal frekanslara olan etkileri ise ANSYS® paket programı kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, nispeten kırılğan malzeme S-cam elyafının sert ve yüksek performanslı

aramid elyafı ile hibritleşmesinin sönümleme kapasitesini arttırmada oldukça etkili olduğunu göstermiştir. El Mahi et al (2008), ortotropik kompozit malzemelerin ve plakaların sönüm analizi üzerine çalışmışlar, farklı uzunluklarda tek yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerde sönüm parametrelerini deneysel modal analiz yaparak lazer ve çekiç test tekniği ile araştırmışlardır. Farklı katmanların enerjilerini dikkate alan sonlu elemanlar analizi yaparak bir sönüm modeli geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, deney sonuçlarıyla oldukça iyi bir uyum gösterdiği için sonlu elemanlar analizi ile geliştirilen modelin karmaşık şekilli yapılara da uygulanabileceğini belirtmişlerdir. Kompozit yapıyı oluşturan polimerler yapı itibarıyla sönüm için en önemli etkenlerdir. Termoplastikler termosetlere göre daha yüksek enerji dağıtma özelliğine sahip iken termosetler yüksek rijitlik ve iyi yapışma değerleri açısından önemlidir. Chung (2003), yaptığı çalışmada matris elyaf hacim oranı artırılarak sönüm oranının artırılabilirliğini belirtmiştir. Ni ve Adams (1984), yaptıkları çalışmada ise karbon ve cam elyaf takviyeli polimerik kompozitler ve cam elyaf takviyeli polimerik kompozitlerde hacim oranının 0.6'ya kadar olan değerlerinde sönümde parabolik bir artış gözlemlenmiştir. Maheri ve Adams (2002), elyaf yönlerinin eğilme yönlerine paralel olması durumunda özel sönüm kapasitesi (SDC: Specific Damping Capacity)'nin arttığını ifade etmişlerdir. Doebling et al (1996), elyaf ayrılması, yapışma zayıflaması, yapraklanma gibi üretim ve kullanım hatalarının sönümü arttırdığını ifade etmişlerdir. Crane ve Gillespie (1991), tek yönlü, 0° ve 90° yönlendirme açısına sahip tabakalı kompozitlerde malzeme sönümünü deneysel olarak yarı güç bant genişliği (half-power bandwidth) metodu ile bulmuşlardır. Ayrıca cam/epoksi ve grafit/epoksi kompozitlerde titreşim sönümlerini kayıp faktörünü dikkate alarak karakterize etmişler ve cam elyafın karbon elyafa göre daha iyi sönüm değerlerine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Baburaj ve Matsuzaki (1993), hibrit kompozit bir tabakanın malzeme sönüm analizi ve mikro mekaniği hakkında çalışmışlar, malzemenin özel sönümleme kapasitesi (SDC) için elyaf matris sistemini lineer viskoelastik bir malzeme özelliğinde kabul ederek analitik denklemler elde edilmişlerdir. Mohamed et al (2017), cam, karbon ve bazalt elyafı elle yatırma metodunu kullanarak (hand lay up) tekil ve hibrit kompozit numuneler üretmişler ve bu numuneleri mekanik ve dinamik testlere tabi tutmuşlardır.

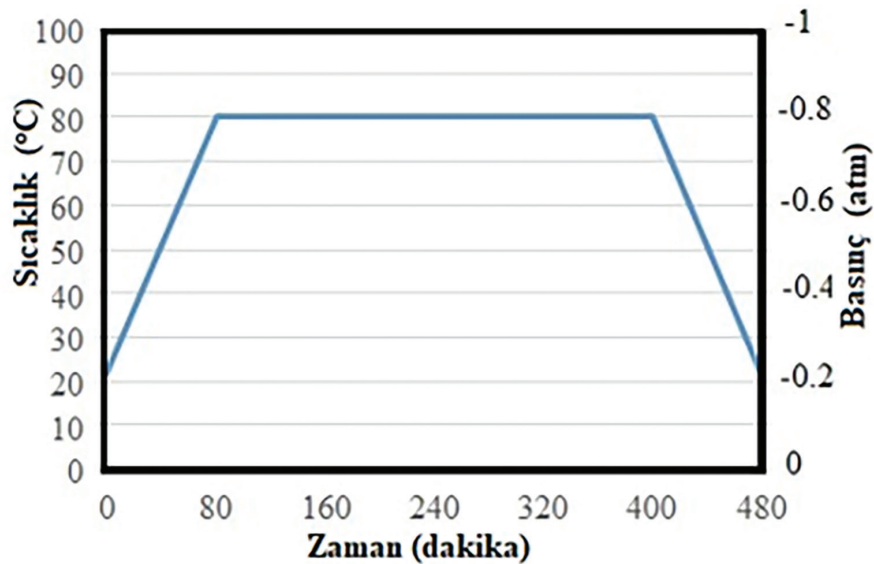
Ayrıca deneysel sonuçları ile ANSYS® sonuçlarını karşılaştırmışlar ve en fazla %15'lik bir hata oranı ile uyumlu sonuçlar elde etmişlerdir. Selver et al (2017) yaptıkları çalışmada ağırlığı ve maliyeti daha ucuz ve daha hafif olan doğal elyaf (keten ve jüt) kullanarak çeşitli diziliş sırasına sahip keten/cam ve jüt/cam elyafli hibrit kompozitleri vakumlu infüzyon yöntemiyle üretmişlerdir. Üretilen numunelerin gerilme, eğilme ve dinamik-mekanik özellikleri incelemişlerdir. Diziliş sırasının değiştirilmesinin gerilme dayanımını çok fazla değiştirmediğini, ancak cam elyafın dış yüzey tabakalarında kullanılmasının eğilme dayanımında önemli farklar oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca dinamik-mekanik analizler eğilme testi ile benzer sonuçlar verirken, doğal elyafli hibrit kompozitlerin cam takviyeli kompozitlerden daha yüksek sönümleme özelliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Murugan et al (2014) farklı yoğunluklarda karbon ve cam elyaf kumaşları kullanarak elle yatırma yöntemi ile oda sıcaklığında 24 saat boyunca 2.5 MPa basınç altında ürettikleri tekil ve hibrit numuneleri statik ve dinamik-mekanik testlere tabi tutmuşlar. Elde edilen sonuçlara göre hibrit yapıların tekil yapılara göre avantajlı yönlerini belirtmişlerdir.

Bu çalışma kapsamında hibrit kompozit yapılarda diziliş sırasının, maksimum eğilme dayanımına ve titreşim kontrolünde son derece önemli olan doğal frekans ve sönüm kapasitesine etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan karbon elyaf, cam elyafa göre hem maliyet hem de mekanik özellikler açısından daha yüksek değerlere sahiptir. Özellikle son yıllarda

bu iki elyaf türünün hibrit kombinasyonlarının mekanik özellikleri ile ilgili birçok çalışma yapılmışken dinamik özellikleri ile yapılan çalışmalar henüz yeterli değildir.

MATERYAL VE YÖNTEM

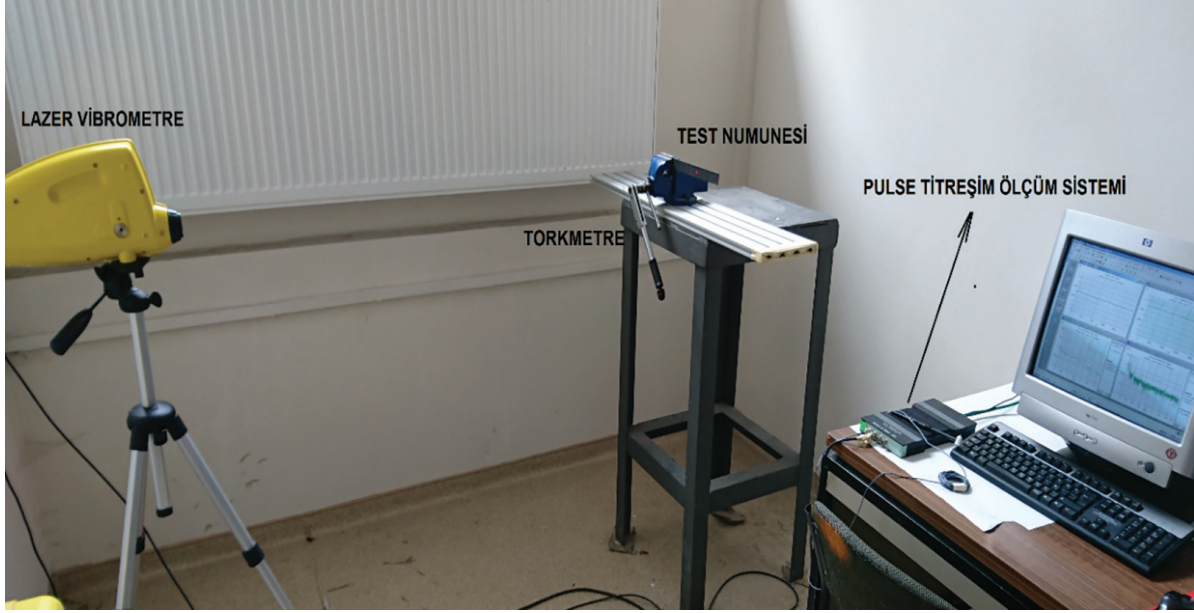
Çalışmada kullanılan karbon (K) elyaf kumaş 250 g m⁻² yoğunlukta, "twill" dokuma olarak Spinteks Teks. İnş.San.ve Tic. A.Ş./ Denizli'den, cam (C) elyaf kumaş ise 290 g m⁻² yoğunlukta, "plain" dokuma tipi olarak Dost Kimya End. Ham. San. Tic. Ltd. Şti./ İstanbul'dan temin edilmiştir. Reçine sistemi olarak ise Huntsman Araldite® LY 1564/Aradur® 3487 epoksi reçinesi kullanılmıştır. Üretim Vakum Destekli Reçine Transferiyle Kalıplama (VARTM - Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding) yöntemi ile yapılmıştır. Karbon ve cam elyaflardan 300 x 300 mm ebatlarında kumaşlar kesilerek, simetrik olacak şekilde 4 tabakalı levhalar üretilmiştir. Kompozit levhaların kurluşma işlemi -0.8 atm basınçta, 80 °C sıcaklıkta 8 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Kurluşma süreci şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen numunelerin elyaf diziliş sıralaması Çizelge 1'de verilmiştir. Üretilen bu levhalardan; üç nokta eğilme testleri için ASTM D790 standardına göre, çekme testleri için ASTM D3930 standardına göre, titreşim testleri için ise ASTM E756-05 standardına göre 5'er adet numune kesilmiş ve her bir numune türü ile 5 adet test yapılmıştır. (ASTM D790-10, ASTM D3039/D3039M-14, ASTM Standard E756-05). Şekil 2'de titreşim ölçüm sistemi gösterilmiştir.



Şekil 1. VARTM yöntemi ile üretilen levhaların kurluşma sürecinin şematik gösterimi

Çizelge 1: Üretimi gerçekleştirilen numunelerin elyaf diziliş sıralaması

Tekil Üretimler	Sade Karbon (4 tabakalı)	Sade Cam (4 tabakalı)
Hibrit Üretimler	Karbon/Cam/Cam/Karbon	Cam/Karbon/Karbon/Cam



Şekil 2. Titreşim ölçüm sistemi

Titreşim karakteristikleri, bilgisayar tabanlı PULSE® (Brüel & Kjør Sound & Vibration Measurement A/S/ Danimarka) titreşim ölçüm sistemi ile belirlenmiştir. Bu sistem, çok kanallı bir analiz sistemi olup çeşitli veri toplama birimleri ve yazılım seçeneklerinden oluşan modüler bir yapıya sahiptir. Testlerde malzeme üzerinde belirli noktalardan darbe çekici kullanarak tahrik kuvveti uygulanmış ve malzemenin cevabı ölçülerek aradaki transfer fonksiyonu (Frequency Response Function, FRF), ME'scope VES® (Vibrant Technology, Inc. / ABD) modal analiz yardımıyla elde edilmiştir. Uygulanan tahrik kuvveti bir kuvvet transdüseri (çekiç) ile, cevap ise lazer vibrometre ile ölçülmüştür. Böylece test

numunesinin deneysel modal parametreleri (rezonans frekansı ve sönüm oranı) ankastre-serbest sınır şartı için bulunmuştur. Test numunelerin malzeme sönüm değerleri yarı güç bant genişliği (half-power bandwidth) metodu ile sistem tarafından hesaplanmıştır. Doğal frekans ve sönüm oranı değerleri direkt olarak titreşim ölçüm sisteminin ara yüzünde görülen Frekans Cevap Fonksiyonu (FRF) grafiğinden okunabilmektedir. ASTM D790-10 standartlarına göre üç nokta eğilme testleri universal test cihazı (Shimadzu® Corp/Japonya) ile yapılmıştır. Maksimum eğilme dayanımı (s_F) ilgili standart gereği aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (Eşitlik 1).

$$s_F = \frac{3 P_{max} L}{2 b h^2} \quad (1)$$

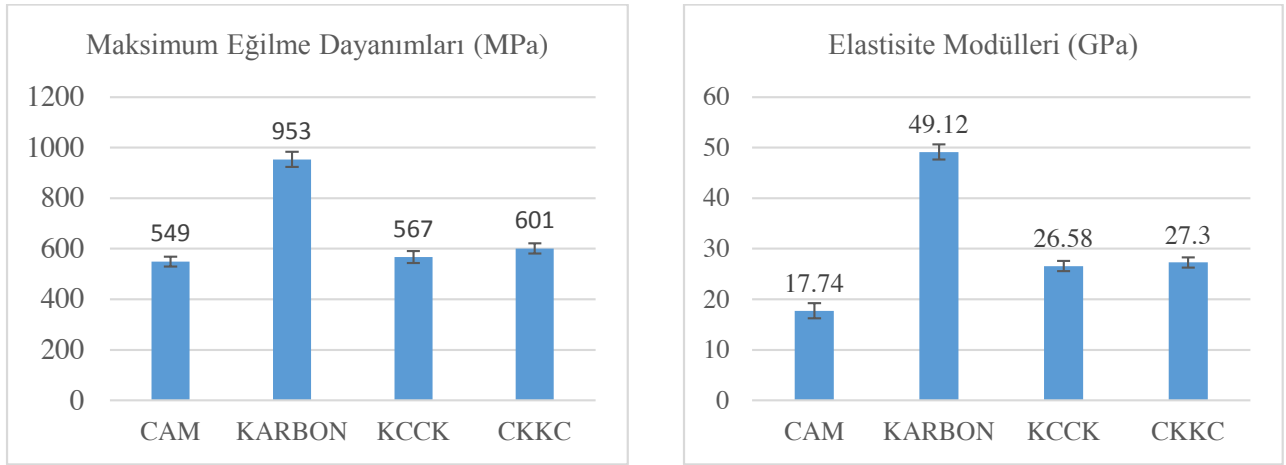
Burada; P_{max} Kırılma anında numuneye uygulanan kuvvet (N); L Mesnetler arası mesafe (mm); b

= Numune genişliği (mm); h = Numune kalınlığı (mm)'dir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Karbon (K) ve cam (C) elyaflar kullanılarak 4 farklı oryantasyonda üretimler yapılmıştır. Bunlardan iki tanesi tekil karbon ve tekil cam numunelerdir. Diğer iki numune ise dört tabakalı, simetrik, farklı diziliş sıralarına sahip KCCK ve CKKC interply hibrit kompozit numunelerdir. Bu numunelerin ilgili ASTM standartlarına göre üç nokta eğilme, çekme testleri

yapılarak elde edilen sonuçların ortalama değerleri 95% güven aralığında Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekil 3.a'da ASTM D790 standardı gereği numunelerin maksimum eğilme dayanımları Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanarak bulunmuştur. Şekil 3.b'de ise çekme testi sonuçlarına göre elde edilen elastisite modülü değerleri verilmiştir.



a) Numunelerin maksimum eğilme dayanımları (Üç nokta eğilme testinden)

b) Numunelerin elastisite modülü değerleri (Çekme testinden)

Şekil 3. Numunelerin maksimum eğilme dayanımları ve elastisite modülleri

Çizelge 2'de titreşim testleri neticesinde elde edilen ortalama doğal frekans değerleri verilmiştir. Şekil 4'te

bu değerlerin değişimi grafik üzerinde gösterilmiştir.

Çizelge 2: Numunelerin doğal frekans değerleri

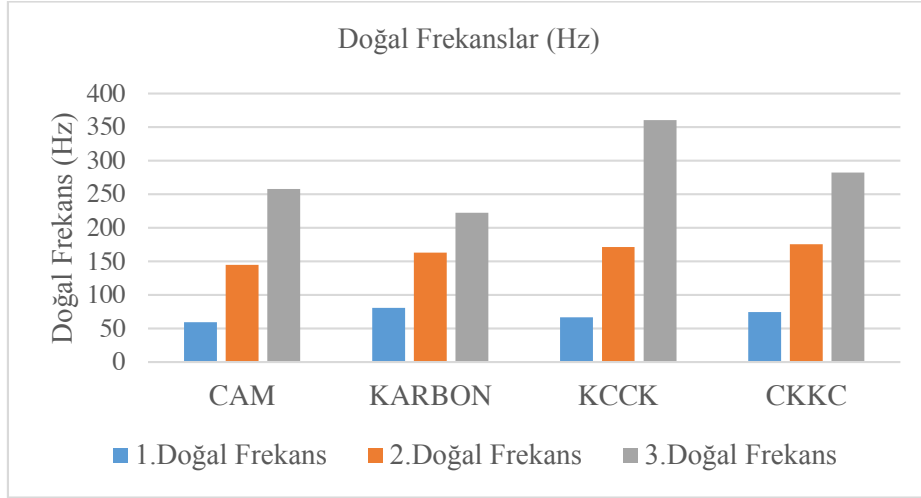
	CAM	KARBON	KCCK	CKKC
1.Doğal Frekans (Hz)	59.4	81.04	66.84	74.72
2.Doğal Frekans (Hz)	144.66	163.08	171.24	175.74
3.Doğal Frekans (Hz)	257.85	222.4	360.07	282.32

Çizelge 3'de ise titreşim testleri neticesinde elde edilen ortalama sönüm oranı değerleri verilmiştir. Şekil 5'de bu değerlerin değişimi grafik üzerinde gösterilmiştir. Üç nokta eğilme testi ve çekme testi

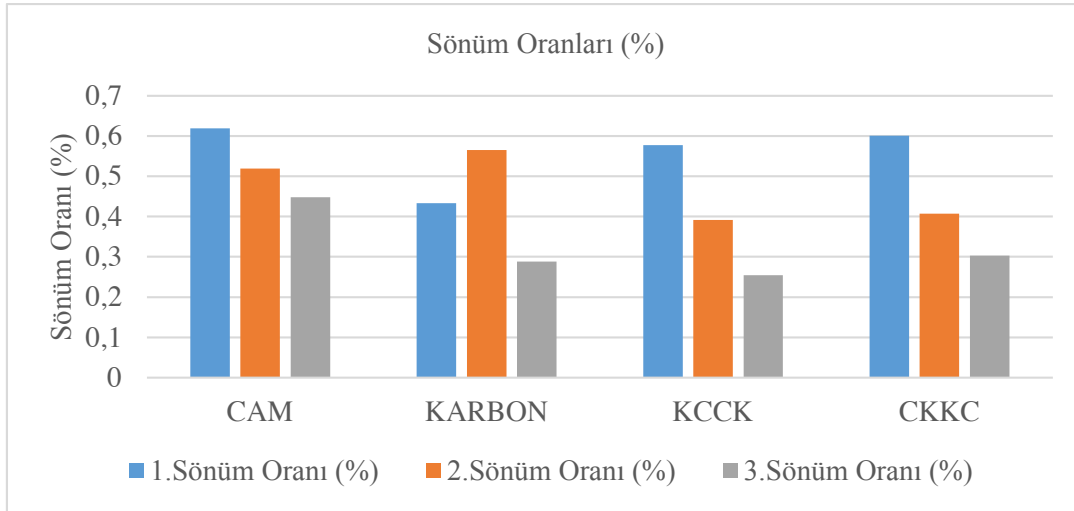
sonunda üretilen kompozit yapılardan, tekil karbon elyaf takviyeli kompozit yapının maksimum eğilme dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin diğer numunelere göre daha yüksektir.

Çizelge 3: Numunelerin sönüm oranı değerleri

	CAM	KARBON	KCKK	CKKC
1.Sönüm Oranı (%)	0.619	0.433	0.577	0.601
2.Sönüm Oranı (%)	0.519	0.565	0.391	0.407
3.Sönüm Oranı (%)	0.448	0.288	0.254	0.303



Şekil 4. Numunelerin ilk üç doğal frekansları



Şekil 5. Numunelerin ilk üç sönüm oranı değerleri

Karbonun yapısı gereği daha gevrek bir yapı göstererek diğer numune tiplerine göre daha erken kırıldığı gözlenmiştir. Dış yüzeylerinde karbon elyaf bulunan interply hibrit kompozit numuneler, dış yüzeyinde cam elyaf bulunan interply hibrit kompozit numunelere göre daha düşük değerler almıştır.

Ayrıca tekil cam elyafli numunelerin maksimum eğilme dayanımı ve elastisite modülü değerleri, tekil karbon elyaf takviyeli kompozitlere ve hibrit yapılara göre daha düşük değerler almıştır ve bu durum literatür çalışmaları ile uyumludur (Subagia et al, 2014).

SONUÇLAR

Titreşim deneylerinde ilk üç doğal frekans ve bu frekanslara karşılık gelen sönüm oranı değerleri incelenmiştir.

- * Tekil cam elyaf takviyeli numunelerin sönüm oranı değerlerinin diğer numunelere göre en yüksek değerleri aldığı görülmüştür.
- * Hibrit numunelerden dış yüzeyinde cam elyafı bulunan numunelerin birinci doğal frekans ve sönüm oranı değerleri dış yüzeyinde karbon elyafı bulunan numunelere göre daha yüksektir.
- * Tekil karbon elyaf takviyeli numunelerin birinci doğal frekans değerinin en yüksek

olduğu görülmüştür, bu durumun karbon elyaf takviyeli kompozit yapının daha yüksek eğilme rijitliği değerlerine sahip olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Yapılan deneyler sonucunda hibrit kompozitlerin, maksimum eğilme dayanımı, elastisite modülü, doğal frekans ve sönüm oranı değerlerinin; matris / elyaf oranı dışında malzemeyi oluşturan elyafların türüne, diziliş sırasına göre değişiklik gösterdiği görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar neticesinde hibrit kompozit yapılar kullanılarak, aynı miktardaki malzemenin farklı diziliş sıraları ile aynı üretim süresinde farklı dinamik ve mekanik özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesinin mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- ASTM D3039/D3039M – 14, 2013. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM D790 – 10, 2011. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. ASTM International, PA 19428-2959, United States.
- ASTM Standard E756-05 (Reapproved 2010), 2013. Standard Test Method for Measuring Vibration-Damping Properties of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA
- Baburaj V, Matsuzaki Y. 1993. Micromechanics and materials damping analysis of an intraply hybrid composite lamina (Conference Paper). Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Volume 20, 40: 473-485.
- Berthelot JM, Assarar M, Sefrani Y, Mahi AE, 2008. Damping analysis of composite materials and structures, Composite Structures, 85: 189–204.
- Bulut M, Bozkurt ÖY, Erklığ A, 2016. Damping and vibration characteristics of basalt-aramid/epoxy hybrid composite laminates. Journal of Polymer Engineering, 36.
- Bulut M, Erklığ A, Yeter E, 2016. Experimental investigation on influence of Kevlar fiber hybridization on tensile and damping response of Kevlar/glass/epoxy resin composite laminates. Journal of Composite Materials, 50: 1875–1886.
- Chung D, 2003. Structural composite materials tailored for damping. Journal of Alloys and Compounds, 355: 216-223.
- Crane R, Gillespie J. 1991. Characterization of the vibration damping loss factor of glass and graphite fiber composites, Composites Science and Technology, 40(4): 355-375.
- De Rosa IM, Marra F, Pulci G, Santulli C, Sarasini F, Tirillo J, Valente M, 2011. Post-impact mechanical characterisation of E-glass/basalt woven fabric interply hybrid laminates. Express Polymer Letters, 5(5): 449-459.
- Doebbling S, Farrar C, Prime M, Shevitz D, 1996. Damage identification and health monitoring of structural and mechanical systems from changes in their vibration characteristics: A literature review. Tech. Rep., Los Alamos National Laboratory, USA.
- Dorigato A, Pegoretti A, 2013. Flexural and impact behaviour of carbon/basalt fibers hybrid laminates. Journal of Composite Materials, 48(9): 1121-1130.
- Maheri M, Adams R, 2002. Modal Vibration Damping of Anisotropic FRP Laminates Using The Rayleigh–Ritz Energy Minimization Scheme. Journal of Sound and Vibration, 259: 17-29.
- Maheri MR, 2010. The effect of layup and boundary conditions on the modal damping of FRP composite panels. Journal of Composite Materials, 45: 1411–1422.
- Mahi AE, Assarar M, Sefrani Y, Berthelot JM, 2008. Damping analysis of orthotropic composite materials and laminates. Composites Part B: Engineering, 39: 1069–1076.
- Mohamed NM, El-Wazery M.S, El-Elamy I, Zoalfakar S.H, 2017. Mechanical and Dynamic Properties of Hybrid Composite laminates. International Journal of Advanced Engineering and Global Technology, 05(03): 1703–1725.
- Murugan R, Ramesh R, Padmanabhan K, 2014. Investigation on Static and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Based Woven Fabric Glass/Carbon Hybrid Composite Laminates. 12th Global Congress on Manufacturing and Management, GCMM 2014, Procedia Engineering, 97: 459 – 468.
- Ni R, Adams R, 1984. A rational method for obtaining the dynamic mechanical properties of laminae for predicting the stiffness and damping of laminated plates and beams. Composites, 15 (3): 193-199.
- Selver E, Ucar N, Gulmez T, 2017. Effect of stacking sequence on tensile, flexural and thermomechanical properties of hybrid flax/glass and jute/glass thermoset composites. Journal of Industrial Textiles, 0(00): 1-26.

- Strong AB, 2008. Fundamentals of Composites Manufacturing - Materials, Methods, and Applications. Second Edition, Society of Manufacturing Engineers (SME), Dearborn, Michigan, USA. 620 p.
- Subagia IDGA, Kim Y, 2013. A study on flexural properties of carbon-basalt/epoxy hybrid composites. Journal of Mechanical Science and Technology, 27 (4): 987-992.
- Subagia IDGA, Kim Y, Tijing LD., Kim CS., 2014. Shond HK, Effect of stacking sequence on the flexural properties of hybrid composites reinforced with carbon and basalt fibers. Composites Part B: Engineering Volume 58: 251-258.
- Swolfs Y, Gorbatiikh L, Verpoest I, 2014. Fibre hybridisation in polymer composites: A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 67:181-200.
- Talbot J, Woodhouse J, 1997. The vibration damping of laminated plates. Compos Part A, Appl Sci Manuf., 97: 1007-1012.
- Treviso A, Genechten BV, Mundo D, Tournour M, 2015. Damping in composite materials: Properties and models. Composites Part B, 78: 144-152.
- Yeter E, Erkliğ A, Bulut M, 2014. Hybridization effects on the buckling behavior of laminated composite plates. Composite Structures, 118: 19-27.
- Zhang J, Chaisombat K, He S, Wang CH, 2011. Hybrid composite laminates reinforced with glass/carbon woven fabrics for lightweight load bearing structures. Materials & Design (1980-2015), 36: 75-80.

Dual-Variable Functions on Time Scale*

Hatice KUŞAK SAMANCI¹

ABSTRACT: In this paper, we study the concept of dual-variable functions parameterized by the product of two arbitrary time scales. Firstly, we give some preliminaries of the dual numbers and dual-variable functions. Secondly, we introduce some properties of the time scales. In the main result, we investigate the limit, derivative, partial differentiation and Cauchy-Riemann equation of the dual-variable functions on time scales.

Keywords: Cauchy-Riemann equation, dual space, dual-variable functions, time scales.



Zaman Skalasında Dual Değişkenli Fonksiyonlar

ÖZET: Bu çalışmada, iki keyfi zaman skalasının çarpımı ile parametrelendirilmiş dual değişkenli fonksiyonlar konusunu inceledik. İlk olarak dual sayıları ve dual değişkenli fonksiyonların bazı özelliklerini verdik. İkinci olarak zaman skalasının bazı özelliklerini tanıttık. Ana sonuçlar kısmında dual değişkenli fonksiyonların limit, türev, kısmi diferensiyel ve Cauchy-Riemann denklemini araştırdık.

Anahtar Kelimeler: Cauchy-Riemann denklemi, dual değişkenli fonksiyonlar, dual uzay, zaman skalası.

¹ Hatice KUŞAK SAMANCI (0000-0001-6685-236X), Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik, Bitlis, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hatice KUŞAK SAMANCI, ecitah_tamus@yahoo.com

* Bu çalışmanın bir kısmı 8-12 Haziran 2015 tarihinde düzenlenen International Conference on Applied Analysis and Mathematical Modelling'nde sunulmuş özet olarak konferans kitapçığında basılmıştır.

INTRODUCTION

W. K. Clifford first proposed the dual numbers in 1873. A dual number z is an ordered pair of real numbers (x, y) combined with the real unit 1 and the dual unit ε , with $\varepsilon^2 = 0$ and $\varepsilon \neq 0$. It is generally given in the form of $z = x + \varepsilon y$, where $\varepsilon^2 = 0$ and $\varepsilon \neq 0$. The dual numbers therefore constitute the elements of the $\mathbb{D} = \{z = x + \varepsilon y \mid \varepsilon^2 = 0 \text{ and } \varepsilon \neq 0\}$ set, generated by 1 and ε (Yaglom, 1969).

The definitions of the two operations in the \mathbb{D} set are given below:

The addition operation in the set \mathbb{D} is '+' and defined by $z_1 + z_2 = (x_1 + x_2) + \varepsilon(y_1 + y_2)$, while the multiplication operation in the set \mathbb{D} is '.' and defined by $z_1 \cdot z_2 = x_1 \cdot x_2 + \varepsilon(x_1 \cdot y_2 + x_2 \cdot y_1)$. The multiplication operation is commutative, associative and distributes over addition. W. K. Clifford showed that since dual numbers do not have any inverse elements, they form an algebra and not a field. Therefore, the divisors of zero in the algebra of dual numbers is $\varepsilon y (y \in \mathbb{R})$.

No εy numbers have an inverse in the algebra of dual numbers (Yaglom, 1969).

The conjugate of the dual number, $z = x + \varepsilon y$, is represented by \bar{z} and defined by $\bar{z} = x - \varepsilon y$; hence, $z \cdot \bar{z} = x^2$. The division of the dual number " $z_1 = x_1 + \varepsilon y_1$ "

by the dual number " $z_2 = x_2 + \varepsilon y_2$ " becomes

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\overline{z_1 \cdot z_2}}{z_2 \cdot z_2} = \frac{x_1}{x_2} + \varepsilon \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{x_2^2} \text{ where } x_2 \neq 0. \text{ Hence, if } x_2^2 \neq 0, \text{ the division}$$

$\frac{z_1}{z_2}$ becomes possible and unambiguous. The modulus of the dual number z is $|z|$

and defined by $|z|^2 = z \cdot \bar{z} = x^2$. In other words, for a dual number " $z = x + \varepsilon y$ ", $|z|$

is replaced by x to allow the modulus of the dual number to be positive, zero, or

negative. The dual plane is the set of all dual number $z \in \mathbb{D}$. The $d(z, z_1)$ is the

distance between two points of the dual plane as z and z_1 and defined by $d(z, z_1) = |z_1 - z|$, $d^2(z, z_1) = (z_1 - z)(\overline{z_1 - z})$ or $d(z, z_1) = |x_1 - x|$. For more details and other algebraic properties, see also: Yaglom, 1969; Onder and Ugurlu, 2013; Study, 1901; Veldkamp, 1976. In 1891, E. Study regarded using associative algebra as an ideal way to describe the group of motions of three-dimensional space. However, up until now, only a few pursued the mathematical study of dual-variable functions. An early attempt was made by Kramer (1930), followed by Ercan and Yüce who, later in 2011, obtained generalized Euler's and De Moivre's formulas for functions with dual quaternion variable. In addition, Messelmi (2013) developed a theory that was inspired by the complex analysis of dual functions in which the notion of holomorphic dual functions was introduced and a general representation of holomorphic dual functions was achieved. The researcher also offered other properties that can be used in the analysis of dual functions. The time scale calculus theory, which is of great importance and use to the unification of discrete and indiscrete analyses and used in the mathematical modelling of several important dynamic processes as well, was developed by Hilger (1990) and Aulbach and Hilger (1990) at an earlier date. The preliminaries for the timescale can be established by referring to Bohner and Peterson (2001). The paper published by Bohner and Guseinov (Bohner and Guseinov, 2006) focused on the complex functions on the products of two time scales. The authors proposed a time scale complex plane, $\mathbb{T}_1 + i\mathbb{T}_2$, by taking \mathbb{T}_1 and \mathbb{T}_2 as time scales and investigated the concept of analyticity for the complex-valued functions of a complex time scale variable and derived a time scale counterpart for the classical Cauchy-Riemann equations. In like manner, in this paper, we introduce the concept of dual-valued

functions and investigate the derivation of dual-valued functions on the products of two timescales. Moreover, we offer Cauchy-Riemann equations of the dual-variable functions on timescales.

MATERIAL AND METHOD

Here, we will give some preliminaries of dual-variable functions.

Definition 2.1. Ω is a dual subset of the dual plane \mathbb{D} if there exists a subset $O \subset \mathbb{R}$ such that $\Omega = O \times \mathbb{R}$. O is called the generator of Ω .

Definition 2.2. A dual-variable function is a mapping from a subset $\Omega \subset \mathbb{D}$ to \mathbb{D} .

Definition 2.3. A dual-variable function f defined on subset $\Omega \subset \mathbb{D}$ is called homogeneous dual functions if $f(\text{real}(z)) \in \mathbb{R}$. Let Ω be an open subset of \mathbb{D} and the function $f : \Omega \rightarrow \mathbb{D}$, $z_0 = x_0 + \varepsilon y_0 \rightarrow f(z_0)$ be a dual function.

Definition 2.4. The dual-variable function f is continuous at z_0 if
$$\lim_{z \rightarrow z_0} f(z) = f(z_0).$$

Definition 2.5. The dual-variable function is continuous in $\Omega \subset \mathbb{D}$ if it is continuous at every point of Ω .

Definition 2.6. The dual-variable function f is said to be differentiable at

$z_0 = x_0 + \varepsilon y_0$, if the limit below exists
$$\frac{df}{dz}(z_0) = \lim_{z \rightarrow z_0} \frac{f(z) - f(z_0)}{z - z_0}$$
 is called the

derivative of f at the point z_0 , if f is differentiable for all points in a neighborhood of the point z_0 then f is called holomorphic at z_0 .

Definition 2.7. The dual-variable function f is holomorphic in $\Omega \subset \mathbb{D}$ if it is holomorphic at every point of Ω .

The definition of derivative in dual sense has to be treated with a little more care

that its real companion.

Lemma 2.1. Suppose f and g are differentiable at $z \in \mathbb{D}$ and that $c \in \mathbb{D}, n \in \mathbb{Z}$

and it is differentiable at $g(z)$. Then following equations are satisfied.

$$\begin{aligned} 1) \frac{d(f+cg)}{dz} &= \frac{df}{dz} + c \frac{dg}{dz} & 2) \frac{d(f \cdot g)}{dz} &= \frac{df}{dz} g + f \frac{dg}{dz} \\ 3) \frac{d\left(\frac{f}{g}\right)}{dz} &= \frac{\frac{df}{dz} g - f \frac{dg}{dz}}{g^2}, \quad g \neq 0 & 4) \frac{d(h \circ g)}{dz} &= \frac{dh}{dz}(g) \frac{dg}{dz} \end{aligned}$$

Theorem 2.1. Let f be a dual function in $\Omega \subset \mathbb{D}$ which can be written in terms of its real and dual parts as $f(z) = \varphi(x, y) + \varepsilon\psi(x, y)$. f is holomorphic in

$\Omega \subset \mathbb{D}$ if and only if the derivative of f satisfies $\frac{df}{dz} = \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \varepsilon$.

Lemma 2.2. Let f be a dual-variable function in $\Omega \subset \mathbb{D}$ which can be written in terms of its real and dual parts as $f = \varphi + \varepsilon\psi$ and suppose that the partial derivatives of f exist. Then

1) f is holomorphic in $\Omega \subset \mathbb{D}$ if and only if its partial derivatives satisfy

$$\varepsilon \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y},$$

2) f is holomorphic in $\Omega \subset \mathbb{D}$ if and only if the following formula holds

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y} \text{ and } \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0.$$

The other properties of the dual-variable functions can be obtain from the reference (Messelmi, 2013). Now, we will give some preliminaries of time scale.

Definition 2.8. Let \mathbb{T} be a timescale. The forward jump operator $\sigma: \mathbb{T} \rightarrow \mathbb{T}$ is defined by $\sigma(t) = \inf \{s \in \mathbb{T} : s \succ t, \forall t \in \mathbb{T}\}$ and the backward jump operator

$g : \mathbb{T} \rightarrow \mathbb{T}$ is defined by $g(t) = \sup\{s \in \mathbb{T} : s < t, \forall t \in \mathbb{T}\}$.

Definition 2.9. The sets \mathbb{T}^k and \mathbb{T}_k are derived from the time scale \mathbb{T} . If \mathbb{T} has a left- scattered maximum t_1 , then $\mathbb{T}^k = \mathbb{T} - \{t_1\}$, otherwise $\mathbb{T}^k = \mathbb{T}$. If \mathbb{T} has right- scattered minimum t_2 , then $\mathbb{T}_k = \mathbb{T} - \{t_2\}$, otherwise $\mathbb{T}_k = \mathbb{T}$.

Definition 2.10. Let \mathbb{T} be an arbitrary time scale and $t \in \mathbb{T}^k$. The delta-

derivative of f is given by $f^\Delta(t) = \lim_{s \rightarrow t} \frac{f(\sigma(t)) - f(s)}{\sigma(t) - s}$.

Theorem 2.2. Assume that $f, g : \mathbb{T} \rightarrow \mathbb{R}$ are delta differentiable at $t \in \mathbb{T}^k$. Then for $a, b \in \mathbb{R}$, the equations satisfy following equations:

$$1) (af + bg)^\Delta(t) = af^\Delta(t) + bg^\Delta(t)$$

$$2) (fg)^\Delta(t) = f^\Delta(t)g(t) + f(\sigma(t))g^\Delta(t) = f(t)g^\Delta(t) + f^\Delta(t)g(\sigma(t))$$

$$3) \left(\frac{f}{g}\right)^\Delta(t) = \frac{f^\Delta(t)g(t) - f(t)g^\Delta(t)}{g(t)g(\sigma(t))} \quad g \neq 0.$$

RESULTS AND DISCUSSION

For given time scales \mathbb{T}_1 and \mathbb{T}_2 , let us set

$$\mathbb{T}_1 + \varepsilon\mathbb{T}_2 : \{z = x + \varepsilon y : x \in \mathbb{T}_1, y \in \mathbb{T}_2\},$$

where $\varepsilon \neq 0$ and $\varepsilon^2 = 0$ is the dual unit. The set $\mathbb{T}_1 + \varepsilon\mathbb{T}_2$ is called the timescale dual plane. Any function $f : \mathbb{T}_1 + \varepsilon\mathbb{T}_2 \rightarrow \mathbb{D}$ can be represented in the form

$$f(z) = \varphi(x, y) + \varepsilon\psi(x, y) \quad \text{for } z = x + \varepsilon y \in \mathbb{T}_1 + \varepsilon\mathbb{T}_2,$$

where $\varphi : \mathbb{T}_1 \times \mathbb{T}_2 \rightarrow \mathbb{R}$ is the real part of f and $\psi : \mathbb{T}_1 \times \mathbb{T}_2 \rightarrow \mathbb{R}$ is the dual part of f . Let σ_1 and σ_2 be the forward jump operators for \mathbb{T}_1 and \mathbb{T}_2 , respectively. For

$z = x + \varepsilon y \in \mathbb{T}_1 + \varepsilon \mathbb{T}_2$, let us set $z^{\sigma_1} = \sigma_1(t) + \varepsilon y$ and $z^{\sigma_2} = x + \varepsilon \sigma_2(y)$. Let ρ_1 and ρ_2 be the backward jump operators for \mathbb{T}_1 and \mathbb{T}_2 , respectively. For $z = x + \varepsilon y \in \mathbb{T}_1 + \varepsilon \mathbb{T}_2$ let us set $z^{\rho_1} = \rho_1(t) + \varepsilon y$ and $z^{\rho_2} = x + \varepsilon \rho_2(y)$.

Theorem 3.1. Suppose f and g are differentiable at $z \in \mathbb{T}_1 + \varepsilon \mathbb{T}_2$ and that $c \in \mathbb{D}$, $n \in \mathbb{Z}$ and

$$1) (f + cg)^\Delta(z) = f^\Delta(z) + cg^\Delta(z)$$

$$2) (fg)^\Delta(z) = f^\Delta(z)g(z) + f(\sigma(z))g^\Delta(z) = f(z)g^\Delta(z) + f^\Delta(z)g(\sigma(z))$$

$$3) \left(\frac{f}{g}\right)^\Delta(z) = \frac{f^\Delta(z)g(z) - f(z)g^\Delta(z)}{g(z)g(\sigma(z))} \quad g \neq 0$$

Proof:

$$\begin{aligned} 1) (f + cg)^\Delta(z) &= \lim_{z \rightarrow z_0} \frac{(f + cg)(\sigma(z)) - (f + cg)(z_0)}{\sigma(z) - z_0} \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0} \frac{[f(\sigma(z)) - f(z_0)] + c \cdot [g(\sigma(z)) - g(z_0)]}{\sigma(z) - z_0} \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0} \frac{[f(\sigma(z)) - f(z_0)]}{\sigma(z) - z_0} + \lim_{z \rightarrow z_0} \frac{[g(\sigma(z)) - g(z_0)]}{\sigma(z) - z_0} \\ &= f^\Delta(z) + cg^\Delta(z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) (f \cdot g)^\Delta(z) &= \lim_{z_0 \rightarrow z} \frac{f \cdot g(\sigma(z)) - f \cdot g(z_0)}{\sigma(z) - z_0} \\ &= \lim_{z_0 \rightarrow z} \frac{f \cdot g(\sigma(z)) - f \cdot g(z_0) + f(\sigma(z)) \cdot g(z_0) - f(\sigma(z)) \cdot g(z_0)}{\sigma(z) - z_0} \\ &= f(\sigma(z)) \cdot \lim_{z_0 \rightarrow z} \frac{g(\sigma(z)) - g(z_0)}{\sigma(z) - z_0} + g(z) \cdot \lim_{z_0 \rightarrow z} \frac{f(\sigma(z)) - f(z_0)}{\sigma(z) - z_0} \\ &= f(\sigma(z)) \cdot g^\Delta(z) + g(z) \cdot f^\Delta(z) \end{aligned}$$

3) The proof is obvious from (2).

Definition 3.1. We say that a dual-valued function $f : \mathbb{T}_1 + \varepsilon\mathbb{T}_2 \rightarrow \mathbb{D}$ is delta differentiable at point $z_0 = x_0 + \varepsilon y_0 \in \mathbb{T}_1^k + \varepsilon\mathbb{T}_2^k$ if there exist a dual number $A = A_1 + \varepsilon A_2$ (depending in general on z_0) such that

$$f(z_0) - f(z) = A(z_0 - z) + \alpha(z_0 - z) \tag{1}$$

$$f(z_0^{\sigma_1}) - f(z) = A(z_0^{\sigma_1} - z) + \beta(z_0^{\sigma_1} - z) \tag{2}$$

$$f(z_0^{\sigma_2}) - f(z) = A(z_0^{\sigma_2} - z) + \gamma(z_0^{\sigma_2} - z) \tag{3}$$

for all $z \in U_\delta(z_0)$, where $U_\delta(z_0)$ is a δ -neighborhood of z_0 in $\mathbb{T}_1 + \varepsilon\mathbb{T}_2$, $\alpha = \alpha(z_0, z)$, $\beta = \beta(z_0, z)$ and $\gamma = \gamma(z_0, z)$ are defined for $z \in U_\delta(z_0)$, they are equal to zero at $z_0 = z$ and $\lim_{z \rightarrow z_0} \alpha(z_0, z) = \lim_{z \rightarrow z_0} \beta(z_0, z) = \lim_{z \rightarrow z_0} \gamma(z_0, z) = 0$.

Then the number A is called the delta derivative of f at z_0 , and is denoted by $f^\Delta(z_0)$.

Theorem 3.2. Let the function $f : \mathbb{T}_1 + \varepsilon\mathbb{T}_2 \rightarrow \mathbb{D}$ have the form

$$f(z) = \varphi(x, y) + \varepsilon\psi(x, y) \text{ for } z = x + \varepsilon y \in \mathbb{T}_1 + \varepsilon\mathbb{T}_2.$$

Also for the function f which is delta differentiable at the point $z_0 = x_0 + \varepsilon y_0 \in \mathbb{T}_1^k + \varepsilon\mathbb{T}_2^k$ has the functions $\varphi(x, y)$ and $\psi(x, y)$ be completely delta differentiable at the point

$$z_0 = x_0 + \varepsilon y_0 \text{ and satisfy the Cauchy-Riemann equations } \frac{\Delta\varphi}{\Delta_1 x} = \frac{\Delta\psi}{\Delta_2 y} \text{ and}$$

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta_2 y} = 0 \text{ at } z_0 = x_0 + \varepsilon y_0. \text{ If these equations are satisfied, then } f^\Delta(z_0) \text{ can be}$$

$$\text{represented as } f^\Delta(z_0) = \frac{\Delta\varphi}{\Delta_1 x} + \varepsilon \frac{\Delta\psi}{\Delta_1 x}.$$

First Method for Proof :

Assume that f is Δ -differentiable at $z_0 = x_0 + \varepsilon y_0$ with $f^\Delta(z_0) = A$. Then

Eq. (1), Eq. (2) and Eq. (3) are satisfied. Let be $f(z) = \varphi(x, y) + \varepsilon\psi(x, y)$,
 $A = A_1 + \varepsilon A_2$, $\alpha = \alpha_1 + \varepsilon\alpha_2$, $\beta = \beta_1 + \varepsilon\beta_2$, $\gamma = \gamma_1 + \varepsilon\gamma_2$. If we replacement the
 above equations on the Eq. (1) we obtain following equations by multiplication
 of dual numbers.

$$f(z_0) - f(z) = A(z_0 - z) + \alpha(z_0 - z)$$

$$[\varphi(x_0, y_0) + \varepsilon\psi(x_0, y_0)] - [\varphi(x, y) + \varepsilon\psi(x, y)] = (A_1 + \varepsilon A_2)(x_0 + \varepsilon y_0 - x - \varepsilon y) \\ + (\alpha_1 + \varepsilon\alpha_2)(x_0 + \varepsilon y_0 - x - \varepsilon y)$$

$$[\varphi(x_0, y_0) - \varphi(x, y)] + \varepsilon[\psi(x_0, y_0) - \psi(x, y)] = (A_1 + \varepsilon A_2)[(x_0 - x) + \varepsilon(y_0 - y)] \\ + (\alpha_1 + \varepsilon\alpha_2)[(x_0 - x) + \varepsilon(y_0 - y)]$$

$$[\varphi(x_0, y_0) - \varphi(x, y)] + \varepsilon[\psi(x_0, y_0) - \psi(x, y)] = A_1(x_0 - x) + \alpha_1(x_0 - x) \\ + \varepsilon[A_2(x_0 - x) + A_1(y_0 - y) + \alpha_2(x_0 - x) + \alpha_1(y_0 - y)]$$

We get from above equations, solving the real and dual parts of both sides in
 each of these equations

$$\varphi(x_0, y_0) - \varphi(x, y) = A_1(x_0 - x) + \alpha_1(x_0 - x)$$

$$\psi(x_0, y_0) - \psi(x, y) = A_2(x_0 - x) + A_1(y_0 - y) + \alpha_2(x_0 - x) + \alpha_1(y_0 - y)$$

Hence, taking into account that $\alpha_{1,2} \rightarrow 0$, $\beta_{1,2} \rightarrow 0$, $\gamma_{1,2} \rightarrow 0$ as $x \rightarrow x_0$ and
 $y \rightarrow y_0$, we get that the functions φ and ψ are completely delta differentiable

$$A_1 = \frac{\partial\varphi(x_0, y_0)}{\Delta_1 x}, \quad A_2 = \frac{\partial\psi(x_0, y_0)}{\Delta_1 x}, \quad A_1 = \frac{\partial\psi(x_0, y_0)}{\Delta_2 y}.$$

Thus we can obtain $\frac{\Delta\varphi}{\Delta_1 x} = \frac{\Delta\psi}{\Delta_2 y}$. Similarly, if we calculate the Eq. (2) and Eq.

(3), we get some results.

Second Method for Proof:

We can proof the Cauchy-Riemann equation with the definition of derivation in

(Messelmi, 2013). Let take $z_0^{\sigma_1} = \sigma_1(x_0) + \varepsilon y_0$ and $z^{\sigma_2} = x_0 + \varepsilon \sigma_2(y_0) \in \mathbb{T}_1 \times \mathbb{T}_2$. If

we take derivation of dual variable function f at the point $z_0^{\sigma_1}$, we get the following equations:

$$\begin{aligned} \frac{df}{\Delta_1 z}(z_0^{\sigma_1}) &= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_1}} \frac{f(z) - f(z_0^{\sigma_1})}{z - z_0^{\sigma_1}} \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_1}} \frac{f(x + \varepsilon y) - f(\sigma_1(x_0) + \varepsilon y_0)}{(x + \varepsilon y) - (\sigma_1(x_0) + \varepsilon y_0)} \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_1}} \frac{[\varphi(x, y) + \varepsilon \psi(x, y)] - [\varphi(\sigma_1(x_0), y_0) + \varepsilon \psi(\sigma_1(x_0), y_0)]}{(x + \varepsilon y) - (\sigma_1(x_0) + \varepsilon y_0)} \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_1}} \frac{\varphi(x, y) - \varphi(\sigma_1(x_0), y_0)}{(x - \sigma_1(x_0))} + \varepsilon \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_1}} \frac{\psi(x, y) - \psi(\sigma_1(x_0), y_0)}{(x - \sigma_1(x_0))} \\ &\quad - \varepsilon \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_1}} \frac{[\varphi(x, y) - \varphi(\sigma_1(x_0), y_0)](y - y_0)}{(x - \sigma_1(x_0))^2} \\ &= \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} - \varepsilon \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_1}} \frac{[\varphi(x, y) - \varphi(\sigma_1(x_0), y_0)](y - y_0)}{(x - \sigma_1(x_0))} \frac{1}{x - \sigma_1(x_0)} = \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} \end{aligned}$$

Here, if the limit exist, thus following rule must satisfied

$$\lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_1}} \frac{\varphi(x, y) - \varphi(\sigma_1(x_0), y_0)}{(x - \sigma_1(x_0))} = \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = 0$$

On the other hand if we take the derivation of at $z_0^{\sigma_2}$, we get

$$\begin{aligned} \frac{df}{\Delta_2 z}(z_0^{\sigma_2}) &= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{f(z) - f(z_0^{\sigma_2})}{z - z_0^{\sigma_2}} \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{f(x + \varepsilon y) - f(x_0 + \varepsilon \sigma_2(y_0))}{(x + \varepsilon y) - (x_0 + \varepsilon \sigma_2(y_0))} \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{[\varphi(x, y) + \varepsilon \psi(x, y)] - [\varphi(x_0, \sigma_2(y_0)) + \varepsilon \psi(x_0, \sigma_2(y_0))]}{(x - x_0) + \varepsilon(y - \sigma_2(y_0))} \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{[\varphi(x, y) - \varphi(x_0, \sigma_2(y_0))](x - x_0) + \varepsilon[\psi(x, y) - \psi(x_0, \sigma_2(y_0))](x - x_0)}{(x - x_0)^2} \\ &\quad - \varepsilon \frac{[\varphi(x, y) - \varphi(x_0, \sigma_2(y_0))](y - \sigma_2(y_0))}{(x - x_0)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{\varphi(x, y) - \varphi(x_0, \sigma_2(y_0))}{y - \sigma_2(y_0)} \cdot \frac{y - \sigma_2(y_0)}{(x - x_0)} \\
&+ \varepsilon \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{\psi(x, y) - \psi(x_0, \sigma_2(y_0))}{y - \sigma_2(y_0)} \cdot \frac{y - \sigma_2(y_0)}{x - x_0} \\
&- \varepsilon \lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{\varphi(x, y) - \varphi(x_0, \sigma_2(y_0))}{y - \sigma_2(y_0)} \cdot \frac{(y - \sigma_2(y_0))^2}{(x - x_0)^2}
\end{aligned}$$

If the first limit exist, so the following limit must be zero.

$$\lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{\varphi(x, y) - \varphi(x_0, \sigma_2(y_0))}{y - \sigma_2(y_0)} = \frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = 0$$

If the second limit exist, so the following limit must be zero.

$$\lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{\psi(x, y) - \psi(x_0, \sigma_2(y_0))}{y - \sigma_2(y_0)} = \frac{\partial \psi}{\Delta_2 y} = 0$$

If the third limit exist, then we have

$$\lim_{z \rightarrow z_0^{\sigma_2}} \frac{\varphi(x, y) - \varphi(x_0, \sigma_2(y_0))}{y - \sigma_2(y_0)} = \frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = 0.$$

Thus the result of above equation is $\frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = \frac{\partial \psi}{\Delta_2 y} = 0$. Because of above results,

we get Cauchy-Riemann equation depend on x variable as

$$\frac{df}{\Delta z} = \frac{df}{\Delta_1 z} = \frac{\partial f}{\Delta_1 x} = \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = 0 \right)$$

Lemma 3.1. Let f be a dual function in $\Omega \subset \mathbb{D}$, which can be written in terms of its real and dual parts as $f = \varphi + \varepsilon \psi$ and suppose that the partial derivatives of f exist on product of two time scales. Then

1) f is holomorphic in $\Omega \subset \mathbb{D}$ if and only if its partial derivatives on time scales

$$\text{satisfy } \varepsilon \frac{\partial f}{\Delta_1 x} = \frac{\partial f}{\Delta_2 y}.$$

2) f is holomorphic in $\Omega \subset \mathbb{D}$ if and only if the following formula holds

$$\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = \frac{\partial \psi}{\Delta_2 y}, \quad \frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = 0$$

Proof: We can assert that the total differential on time scales of the function f can be written as

$$df = \left(\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} \varepsilon \right) d(x + \varepsilon y)$$

$$\frac{\partial f}{\Delta_1 x} dx + \frac{\partial f}{\Delta_2 y} dy = \left(\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} \varepsilon \right) (dx + \varepsilon dy)$$

$$\frac{\partial f}{\Delta_1 x} dx + \frac{\partial f}{\Delta_2 y} dy = \left(\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} \varepsilon \right) dx + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} dy$$

$$\frac{\partial f}{\Delta_1 x} = \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} \tag{4}$$

$$\frac{\partial f}{\Delta_2 y} = \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x}. \tag{5}$$

If we multiply Equation (4) with ε

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial f}{\Delta_1 x} = \varepsilon \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} \right)$$

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial f}{\Delta_1 x} = \varepsilon \cdot \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x}$$

Combination with the second equation in Eq. (5) gives $\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = \frac{\partial f}{\Delta_2 y}$.

Theorem 3.3. The function f is holomorphic in the open subset $\Omega \subset \mathbb{D}$, if and only if there exist a pair of real functions φ and k , such that

$\varphi \in C^{\sigma_1}(P_x(\Omega))$, $\frac{d\varphi}{\Delta_1 x}$ is delta1-(differentiable) in $P_x(\Omega)$ and k is delta1-

differentiable in $P_x(\Omega)$, where P_x is the first projection, so that the function f can be written explicitly

$$f(z) = \varphi(x) + \left(\frac{d\varphi}{\Delta_1 x} y + k(x) \right) \varepsilon, \quad \forall z \in \Omega. \tag{6}$$

Proof:

Since f is holomorphic in Ω , we find $\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = \frac{\partial \psi}{\Delta_2 y}$ and $\frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = 0$. It follows

that $\varphi(x, y) = \varphi(x)$. Hence $\frac{\partial \psi}{\Delta_2 y} = \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = 0$. So we find $\psi(x, y) = \frac{d\varphi}{\Delta_1 x} y + k(x)$.

Thus if we put the $\psi(x, y)$ in the equation $f(z) = \varphi(x, y) + \varepsilon \psi(x, y)$, then we

have $f(z) = \varphi(x) + \left(\frac{d\varphi}{\Delta_1 x} y + k(x)\right)\varepsilon, \forall z \in \Omega$.

Remark 3.1. If, in particular, f is an homogeneous function, the Eq.(6) gives

$$k \equiv 0. \text{ Thus } f(z) = \varphi(x) + \varepsilon \frac{d\varphi}{\Delta_1 x} y.$$

Definition 3.2. A dual function $z = \lambda(t) = \varphi(t) + \varepsilon \psi(t), t \in [a, b] \in \mathbb{T}$ where $\varphi: [a, b] \rightarrow \mathbb{T}_1$ and $\psi: [a, b] \rightarrow \mathbb{T}_2$ are continuous functions, is defined a dual curve on the timescale plane $\mathbb{T}_1 + \varepsilon \mathbb{T}_2$.

Example1: If the function $f(z) = \text{constant}$ on $\mathbb{T}_1 + \varepsilon \mathbb{T}_2$, then $\varphi(x, y) = \text{constant}$ and $\psi(x, y) = 0$ satisfy the Cauchy-Riemann equations of the dual-variable

$$\text{functions } \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = 0 = \frac{\partial \psi}{\Delta_2 x} \text{ and } \frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = 0.$$

Example2: The function $f(z) = z = x + \varepsilon y = \varphi(x, y) + \varepsilon \psi(x, y)$

on $\mathbb{T}_1 + \varepsilon \mathbb{T}_2$, then the functions $\varphi(x, y) = x$ and $\psi(x, y) = y$ functions satisfy the

Cauchy-Riemann equations of the dual-variable functions

$$\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = 1 = \frac{\partial \psi}{\Delta_2 y} \text{ and } \frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = 0. \text{ Thus } f^\Delta(z_0) = \frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\Delta_1 x} = 1 + \varepsilon 0. \text{ Therefore the}$$

derivation of $f(z) = z$ becomes $f^\Delta(z_0) = 1$, here $z_0 \in \mathbb{T}_1 + \varepsilon \mathbb{T}_2$.

Example3: Consider the function $f(z) = x^2 + \varepsilon 2xy$ on $\mathbb{T}_1 + \varepsilon \mathbb{T}_2$. Hence

$\varphi(x, y) = x^2$, $\psi(x, y) = 2xy$ and $\frac{\partial \varphi}{\Delta_1 x} = x + \sigma_1(x)$, $\frac{\partial \psi}{\Delta_2 y} = 2x$, $\frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = 0$. Because of

the Cauchy-Riemann equations of the dual-variable functions, the conditions

$x + \sigma_1(x) = 2x$ and $\frac{\partial \varphi}{\Delta_2 y} = 0$ are satisfied.

CONCLUSION

In current paper, we research some differential properties of dual-variable functions on time scales. In the literature, up to now, there is not any working about this concept. This research is a guideline for future work.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their sincere thanks to Prof. Dr. A. ÇALIŞKAN and referee(s) for their careful reading and very helpful comments and suggestions that helped to improve the presentation of this paper.

REFERENCES

- Aktan N, Sarikaya M, Ilarslan K, Yildirim H, 2009. Directional Nabla-derivative and Curves on n-dimensional Time Scales, *Acta Appl. Math.*, (105), 45-63.
- Aulbach B, Hilger S, 1990. Linear Dynamic Processes with in Homogeneous Time Scale, *Nonlinear Dynamics and Quantum Dynamical System*, Berlin Academia Verlag, 9-20.
- Bohner M, Peterson A, 2001. *Dynamic Equations on timescales, An Introduction with Applications*, Birkhäuser.
- Bohner M, Guseinov G, 2006. An introduction to complex functions on products of two time scales, *Journal of Difference Equations and Applications*, (12), 369-384.
- Ercan Z, Yuce S, 2011. On properties of dual quaternions, *Eur. J. Pure Appl. Math.*, (4) No.2, 142-146.
- Hilger S, 1990. Analysis on Measure Chains-a Unified Approach to Continuous and Discrete Calculus, *Results math.*, (18), 18-56.
- Kramer EE, 1930. Polygenic functions of the dual variable, *Amer. J. Math.*, (52), No.2, 370-376.
- Messelmi F, 2013. Analysis of Dual Functions, *Annual Review of Chaos Theory, Bifurcations and Dynamical Systems, Mechanisms and Machine Theory*, (4), 37-54.
- Onder M, Ugurlu HH, 2013. Normal and Spherical Curves in Dual space D^3 , *Mediterr. J.Math* (10), 1527-1537.
- Study E, 1901. *Geometrie der dynamen*, Teubner, Leipzig.
- Veldkamp GR, 1976. On the use of dual numbers, vectors and matrices in instantaneous spatial kinematics, *Mechanism and Machine Theory*, (11), 141-156.
- Yaglom IM, 1969. *A Simple Non- Euclidean Geometry and Its Physical Basis*.

Some New Integral Inequalities Related to Convex Functions

Çetin YILDIZ¹, Mustafa GÜRBÜZ²

ABSTRACT: We gathered several new integral inequalities with the help of a kernel and using functions which are convex. The proofs are made with quite basic analysis and stated on Hölder and Power mean inequalities.

Keywords: convexity, convex functions, integral inequality



Konveks Fonksiyonlarla İlgili Bazı Yeni İntegral Eşitsizlikler

ÖZET: Konveks fonksiyonları kullanarak, bir çekirdek yardımıyla bazı yeni integral eşitsizlikler elde ettik. İspatlarda kullanılan analiz oldukça elementer olup Hölder ve Power mean eşitsizliği üzerine kurgulandı.

Anahtar Kelimeler: konvekslik, integral eşitsizlik, konveks fonksiyonlar

¹ Çetin YILDIZ (0000-0002-8302-343X), Atatürk University, Kazım Karabekir Education Faculty, Mathematics Department, Erzurum, Türkiye

² Mustafa GÜRBÜZ (0000-0002-7092-4298), Ağrı İbrahim Çeçen University, Education Faculty, Mathematics Department, Ağrı, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mustafa GÜRBÜZ, mgurbuz@agri.edu.tr

* Bu çalışma 18-21 Nisan 2017 tarihinde Antalya’da düzenlenen “International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences” kongresinde sunulmuş ve kongre özet kitabında yayınlanmıştır.

INTRODUCTION

Convexity, with very old background, has many application areas such as probability theory, graph theory, functional analysis and also nonlinear analysis. Inequalities have application areas not only in mathematics but also in physics and

engineering. Hermite-Hadamard inequality is very significant inequality in the literature which was published in Mathesis 3 in 1883. This famous inequality says if f is a convex mapping defined from I to \mathbb{R} then

$$f\left(\frac{a+b}{2}\right) \leq \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x)dx \leq \frac{f(a)+f(b)}{2} \tag{1}$$

holds where $a, b \in I \subseteq \mathbb{R}$ with a is less than or equal to b . That is, image of midpoint of bounds of domain is always less than or equal to mean value of function and mean value of function is less than or equal to midpoint of images of bounds of domain. Many papers including Hermite-Hadamard, Ostrowski, Simpson etc. type results valid for

different types of convex functions classes have been published. Some of those inequalities have been put together in a monograph in Dragomir and Pearce (2000) which is very useful for interested readers. On the other hand, there are many generalizations of this inequality with fractional integral types.

MATERIAL AND METHOD

In 1984, Toader introduced the m –convexity definition (1984, as cited in Dragomir and Pearce, 2000) as noted below:

Definition 2.1. “The function $f: [0, b] \rightarrow \mathbb{R}$ is said to be m –convex, where $m \in [0,1]$, if for every $x, y \in [0, b]$ and $t \in [0,1]$ we have:

$$f(tx + m(1 - t)y) \leq tf(x) + m(1 - t)f(y). \tag{2}$$

Denote by $K_m(b)$ the set of the m –convex functions on $[0, b]$ for which $f(0) \leq 0$ ” (p.293).

For $m = 1$, definition of m –convex functions reduces to definition of classical convex

functions and also for $m = 0$ definition of m -convex functions reduces to definition of starshaped functions defined on same domain with m -convex function. Also some new results has been proved by Lara et al. (2017).

Example 2.1. Let $x \in [0, r]$ with $r > 0$, f defined from $[0, r]$ to \mathbb{R} be a linear function described as $f(x) = mx + n$ ($m, n \in \mathbb{R}$) with $a \neq 0$. If $n \leq 0$, then we have $f \in K_m(r)$ (Gürbüz, 2013).

Besides, Miheşan (1993) introduced (α, m) -convexity (1993, as cited in Dragomir and Pearce, 2000) as noted below:

Definition 2.2. “The function $f: [0, b] \rightarrow \mathbb{R}$ is said to be (α, m) -convex, where $(\alpha, m) \in [0, 1]^2$, if for every $x, y \in [0, b]$ and $t \in [0, 1]$ we have

$$f(tx + m(1-t)y) \leq t^\alpha f(x) + m(1-t^\alpha)f(y). \quad (3)$$

Note that for $(\alpha, m) \in \{(0, 0), (\alpha, 0), (1, 0), (1, m), (1, 1), (\alpha, 1)\}$, one obtains the following classes of functions: increasing, α -starshaped, starshaped, m -convex, convex and α -convex. Denote by $K_m^\alpha(b)$ the set of the (α, m) -convex functions on $[0, b]$ for which $f(0) \leq 0$ ” (p.299).

In our main results we came across with Euler’s integral of the first kind which is also well known as Beta function which is defined as:

$$\beta(x, y) = \int_0^1 t^x(1-t)^{y-1} dt$$

for $x, y > 0$ (Chaudhry, 1997).

To find more information about convexity in the mean of partial ordering, one can see the references of Bakula et al., 2008; Özdemir et al., 2010; Özdemir et al., 2011; Alomari et al., 2012; İşcan, 2013; Yıldız et al. 2013; Set et al., 2017.

We used the following lemma gathered by Yıldız (2018) for evidence of our theorems:

Lemma 2.1. “Let $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ be n -times differentiable function. If $f^{(n)} \in L[a, b]$, then

$$\int_a^b f(t)dt = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{f^{(k)}(a)+(-1)^k f^{(k)}(b)}{(k+1)!} \left(\frac{b-a}{2}\right)^{k+1} + (-1)^n \frac{(b-a)^{n+1}}{2^{n+1}n!} \left\{ \int_0^1 (t-1)^n f^{(n)}\left(t\frac{a+b}{2} + (1-t)a\right) dt + \int_0^1 (1-t)^n f^{(n)}\left(t\frac{a+b}{2} + (1-t)b\right) dt \right\} \tag{4}$$

where n is a naturel number with $n \geq 1$ ” (p.2)

The primary aim of the current study is to handle some new and original inequalities handled by using (α, m) –convex functions. Results are associated with the thousands of times cited integral inequality by name Hermite-Hadamard. We will typify the notation \mathfrak{R} instead of

“ $\left(\int_a^b f(t)dt - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{f^{(k)}(a)+(-1)^k f^{(k)}(b)}{(k+1)!} \left(\frac{b-a}{2}\right)^{k+1}\right)$ ” throughout the paper.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In present part, we handled some new results for (α, m) –convex function by using Hölder and Power-mean inequalities. Also with special selections of α and m , some new results are revealed.

Theorem 3.1. Let f defined from $[0, b]$ to \mathbb{R} be n –times differentiable (α, m) –convex function. If $f^{(n)} \in L[a, b]$ with $0 < a < b$ then

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ 2\beta(1+n, 1+\alpha) \left| f^{(n)}\left(\frac{b+a}{2}\right) \right| + m \left(\frac{1}{1+n} - \beta(1+n, 1+\alpha) \right) \left[\left| f^{(n)}\left(\frac{a}{m}\right) \right| + \left| f^{(n)}\left(\frac{b}{m}\right) \right| \right] \right\} \tag{5}$$

where $(\alpha, m) \in [0,1] \times [0,1]$, n naturel number, $n \geq 1$ and $\beta(.,.)$ is used to specify Euler’s integral of the first kind.

Proof. By means of Lemma 2.1. and features of absolute value we get

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ \int_0^1 (1-t)^n \left| f^{(n)}\left(t\frac{b+a}{2} + m(1-t)\frac{a}{m}\right) \right| dt + \int_0^1 (1-t)^n \left| f^{(n)}\left(t\frac{b+a}{2} + m(1-t)\frac{b}{m}\right) \right| dt \right\}. \tag{6}$$

With the help of (α, m) -convexity of $|f^{(n)}|$ we note that

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ \int_0^1 (1-t)^n \left[t^\alpha \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right| + m(1-t^\alpha) \left| f^{(n)} \left(\frac{a}{m} \right) \right| \right] dt \right. \\ \left. + \int_0^1 (1-t)^n \left[t^\alpha \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right| + m(1-t^\alpha) \left| f^{(n)} \left(\frac{b}{m} \right) \right| \right] dt \right\} \quad (7)$$

$$= \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \\ \times \left\{ \beta(1+\alpha, 1+n) \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right| + m \left(\frac{1}{1+n} - \beta(1+n, 1+\alpha) \right) \left| f^{(n)} \left(\frac{a}{m} \right) \right| \right. \\ \left. + \beta(1+\alpha, 1+n) \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right| + m \left(\frac{1}{1+n} - \beta(1+n, 1+\alpha) \right) \left| f^{(n)} \left(\frac{b}{m} \right) \right| \right\} \quad (8) \\ = \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ 2\beta(1+n, 1+\alpha) \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right| \right. \\ \left. + m \left(\frac{1}{1+n} - \beta(1+n, 1+\alpha) \right) \left[\left| f^{(n)} \left(\frac{a}{m} \right) \right| + \left| f^{(n)} \left(\frac{b}{m} \right) \right| \right] \right\}. \quad (9)$$

So, the proof is done.

Corollary 3.1. In Theorem 3.1., if we elect $\alpha = m = 1$, we attain

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(1+n)(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}(2+n)!} \left\{ \left| f^{(n)}(a) \right| + \frac{2}{(1+n)} \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right| + \left| f^{(n)}(a) \right| \right\}. \quad (10)$$

Theorem 3.2. Let f defined from $[0, b]$ to \mathbb{R} be n -times differentiable (α, m) -convex function. If $f^{(n)} \in L[a, b]$ with $0 < a < b$ then

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{n+1}}{2^{1+n}n! (1+np)^{\frac{1}{p}} (1+\alpha)^{\frac{1}{q}}} \left\{ \left(\left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + \alpha m \left| f^{(n)} \left(\frac{a}{m} \right) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} \right. \\ \left. + \left(\left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + \alpha m \left| f^{(n)} \left(\frac{b}{m} \right) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} \right\} \quad (11)$$

where $(\alpha, m) \in [0, 1] \times [0, 1]$, n naturel number, $n \geq 1$ for $p > 1$ and $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$.

Proof. Under necessary stipulations of Theorem 3.2., by using features of absolute value

and Hölder inequality in Lemma 2.1. we note that

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ \int_0^1 (1-t)^n \left| f^{(n)} \left(t \frac{b+a}{2} + (1-t)a \right) \right| dt + \int_0^1 (1-t)^n \left| f^{(n)} \left(t \frac{b+a}{2} + (1-t)b \right) \right| dt \right\} \tag{12}$$

$$\leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ \left(\int_0^1 (1-t)^{np} dt \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_0^1 \left| f^{(n)} \left(t \frac{b+a}{2} + (1-t)a \right) \right|^q dt \right)^{\frac{1}{q}} + \left(\int_0^1 (1-t)^{np} dt \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_0^1 \left| f^{(n)} \left(t \frac{b+a}{2} + (1-t)b \right) \right|^q dt \right)^{\frac{1}{q}} \right\}. \tag{13}$$

With simple calculation and using (α, m) -convexity of $|f^{(n)}|^q$ on $[0, b]$ we note that

$$\begin{aligned} |\mathfrak{R}| &\leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ \left(\frac{1}{1+np} \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_0^1 \left(t^\alpha \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + m(1-t^\alpha) \left| f^{(n)} \left(\frac{a}{m} \right) \right|^q \right) dt \right)^{\frac{1}{q}} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{1+np} \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_0^1 \left(t^\alpha \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + m(1-t^\alpha) \left| f^{(n)} \left(\frac{b}{m} \right) \right|^q \right) dt \right)^{\frac{1}{q}} \right\} \tag{14} \\ &= \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ \left(\frac{1}{1+np} \right)^{\frac{1}{p}} \left(\frac{1}{1+\alpha} \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + m \left(1 - \frac{1}{1+\alpha} \right) \left| f^{(n)} \left(\frac{a}{m} \right) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{1+np} \right)^{\frac{1}{p}} \left(\frac{1}{1+\alpha} \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + m \left(1 - \frac{1}{1+\alpha} \right) \left| f^{(n)} \left(\frac{b}{m} \right) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} \right\}. \tag{15} \end{aligned}$$

With rearranging the last step, the proof is completed.

Corollary 3.2. By electing $\alpha = m = 1$ in Theorem 3.2., we handle the inequality for convex functions given below

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+\frac{1}{q}+n} n!(1+np)^{\frac{1}{p}}} \times \left\{ \left(\left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + \left| f^{(n)}(a) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} + \left(\left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + \left| f^{(n)}(b) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} \right\} \tag{16}$$

Theorem 3.3. Let f defined from $[0, b]$ to \mathbb{R} be n -times differentiable (α, m) -convex function. If $f^{(n)} \in L[a, b]$ with $0 < a < b$ then

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!(1+n)^{1-\frac{1}{q}}} \times \sum_{i=a,b} \left(\beta(1+n, 1+\alpha) \left| f^{(n)}\left(\frac{b+a}{2}\right) \right|^q + m \left(\frac{1}{1+n} - \beta(1+n, 1+\alpha) \right) \left| f^{(n)}\left(\frac{i}{m}\right) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} \tag{17}$$

where $(\alpha, m) \in [0,1] \times [0,1]$, n naturel number, $n \geq 1$ and q real number, $q \geq 1$.

Proof. Under the conditions of Theorem 3.3. by using properties of absolute value and Power mean inequality in Lemma 2.1. we handle

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \left\{ \int_0^1 (1-t)^n \left| f^{(n)}\left(t\frac{b+a}{2} + (1-t)a\right) \right| dt + \int_0^1 (1-t)^n \left| f^{(n)}\left(t\frac{b+a}{2} + (1-t)b\right) \right| dt \right\} \tag{18}$$

$$\leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \times \left\{ \left(\int_0^1 (1-t)^n dt \right)^{1-\frac{1}{q}} \left(\int_0^1 (1-t)^n \left| f^{(n)}\left(t\frac{b+a}{2} + (1-t)a\right) \right|^q dt \right)^{\frac{1}{q}} + \left(\int_0^1 (1-t)^n dt \right)^{1-\frac{1}{q}} \left(\int_0^1 (1-t)^n \left| f^{(n)}\left(t\frac{b+a}{2} + (1-t)b\right) \right|^q dt \right)^{\frac{1}{q}} \right\}. \tag{19}$$

Calculating some expressions and using $|f^{(n)}|^q$ as (α, m) –convex function we note that

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \times \left\{ \left(\frac{1}{1+n} \right)^{1-\frac{1}{q}} \left(\int_0^1 (1-t)^n \left(t^\alpha \left| f^{(n)}\left(\frac{b+a}{2}\right) \right|^q + m(1-t^\alpha) \left| f^{(n)}\left(\frac{a}{m}\right) \right|^q \right) dt \right)^{\frac{1}{q}} + \left(\frac{1}{1+n} \right)^{1-\frac{1}{q}} \left(\int_0^1 (1-t)^n \left(t^\alpha \left| f^{(n)}\left(\frac{b+a}{2}\right) \right|^q + m(1-t^\alpha) \left| f^{(n)}\left(\frac{b}{m}\right) \right|^q \right) dt \right)^{\frac{1}{q}} \right\} \tag{20}$$

$$= \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}n!} \times \left\{ \left(\frac{1}{1+n} \right)^{1-\frac{1}{q}} \left(\beta(1+n, 1+\alpha) \left| f^{(n)}\left(\frac{b+a}{2}\right) \right|^q + m \left(\frac{1}{1+n} - \beta(1+n, 1+\alpha) \right) \left| f^{(n)}\left(\frac{a}{m}\right) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} \right\}$$

$$+ \left. \left(\frac{1}{1+n} \right)^{1-\frac{1}{q}} \left(\beta(1+n, 1+\alpha) \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + m \left(\frac{1}{1+n} - \beta(1+n, 1+\alpha) \right) \left| f^{(n)} \left(\frac{b}{m} \right) \right|^q \right)^{\frac{1}{q}} \right\}. \quad (21)$$

With editing the last step, desired result is gathered.

Corollary 3.3. In Theorem 3.3., by electing $\alpha = m = 1$, then we achieve

$$|\mathfrak{R}| \leq \frac{(b-a)^{1+n}}{2^{1+n}(1+n)!} \left\{ \left[\frac{1}{(2+n)} \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + \left(\frac{1+n}{2+n} \right) \left| f^{(n)}(a) \right|^q \right]^{\frac{1}{q}} + \left[\frac{1}{2+n} \left| f^{(n)} \left(\frac{b+a}{2} \right) \right|^q + \left(\frac{1+n}{2+n} \right) \left| f^{(n)}(b) \right|^q \right]^{\frac{1}{q}} \right\}. \quad (22)$$

CONCLUSION

In conclusion, Hermite-Hadamard type new inequalities related to convex functions have been established. Then some new corollaries have been obtained by choosing some particular selections of α and m .” Our results include integral form and discrete form of sum of function values together.

Interested readers can find new results by using the aforementioned lemma for other kinds of convex functions or try to get better upper bounds for left side of the lemma by using different properties. Also by applying several convex functions to inequalities proved in this study, some new relations between special means can be found out.

REFERENCES

- Alomari MW, Latif MA, Hussain S, 2012. On Ostrowski-type inequalities for functions whose derivatives are convex and convex functions with applications. *Tamkang Journal of Mathematics*, 43 (4): 521-532.
- Bakula MK, Özdemir ME, Pečarič J, 2008. Hadamard Type Inequalities for and Convex Functions. *Jour. of Ineq. In Pure and App. Math.*, Vol. 9 (4), Art. 96, 12 pp.
- Chaudhry MA, Qadir A, Rafique M, Zubair SM, 1997. Extension of Euler’s beta function. *Jour. of Comp. and App. Math.*, Vol 78, 19-32 pp.
- Dragomir SS, Pearce CEM, 2000. *Selected Topics on Hermite-Hadamard Inequalities and Applications*. RGMIA Monographs, Victoria University.
- Gürbüz, M., 2013. Farklı Türden Konveks Fonksiyonların Çarpımı Üzerine İntegral Eşitsizlikleri ve Uygulamaları. *Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum*.
- İşcan İ, 2013. A new generalization of some integral inequalities for convex functions. *Mathematical Sciences*, 7 (22), 8 pp.
- Lara T, Quintero Roy, Rosales E, 2017. Convexity and Functional Equations. *Moroccan J. Pure and Appl. Anal.*, Vol 3(1), 56-62 pp.
- Miheşan VG, 1993. A generalization of the convexity. *Seminar on Functional Equations, Approx. and Convex.*, Cluj-Napoca, Romania.
- Özdemir ME, Kavurmacı H, Set E, 2010. Ostrowski’s Type Inequalities for Convex Functions. *Kyungpook Math. J.* 50: 371-378.
- Özdemir ME, Avcı M, Kavurmacı H, 2011. Hermite-Hadamard-type inequalities via convexity. *Comput. Math. Appl.*, 61: 2614-2620.
- Set E, Özdemir ME, Sarıkaya MZ, Karakoç F, 2017. Hermite-Hadamard type inequalities for convex functions via fractional integrals, *Moroccan Journal of Pure and Applied Analysis* 3 (1): 15-21.
- Toader G, 1984. Some generalizations of the convexity. *Proceedings of The Colloquium On Approximation and Optimization*, Univ. Cluj-Napoca, Cluj-Napoca, 329-338.
- Yıldız Ç, Gürbüz M, Akdemir AO, 2013. The Hadamard Type Inequalities for Convex Functions. *Konuralp Journal of Mathematics*, 1 (1): 40–47.
- Yıldız Ç, 2018. New general integral inequalities for convex functions. *New Trends in Mathematical Sciences*, 6 (1): 1-7.

Meyan Kökü (*Glycyrrhiza glabra*) Ekstraktı ve Sıvıcam Karışımı ile Boyanan Bazı Odun Türlerinin Yanma Özellikleri*

Mehmet YENİOCAK¹, Osman GÖKTAŞ¹, Ertan ÖZEN¹, Mehmet ÇOLAK¹, Mehmet UĞURLU²

ÖZET: Bu çalışmanın amacı; Meyan kökü (*Glycyrrhiza glabra*) bitkisinden elde edilen ekstraktlar ve sıvıcam karışımı ile ağaç malzemenin boyanması ve yangın geciktiricilik özelliklerinin belirlenmesidir. Bu kapsamda; deneylerde üç odun türü sarıçam (*Pinus sylvestris* L.), kestane (*Castanea sativa* Mill.) ve maun (*Khaya ivorensis*) kullanılmıştır. Meyan kökü ekstraksiyonu kaynatma metoduyla elde edilmiş, mordan maddeleri; alüminyum sülfat ($KAl_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$) ve üzüm sirkesi ile sırasıyla 5%, 3% ve 10% oranında karıştırılmış ve %20 oranında sıvıcam maddesi ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltiler, ahşap örnekler daldırma metoduyla uygulanmıştır. Yanma testleri ASTM-E 69-02 (2002) standardına uygun olarak yapılmıştır. Deneyler sonucunda yanmada ağırlık kaybı, CO, O₂ ve sıcaklık °C verileri elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde meyan kökü ekstraktı, mordan ve hatta sıvıcam katkısının yanmada ağırlık kaybı değerlerine herhangi bir etkisinin olmadığını, fakat sentetik boyaya yakın sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Bu sebeple sentetik boyaların kullanılabilirliği yangın riskinin bulunmadığı yerlerde doğal boyaların kullanılabilirliği sonucuna varılabilir.

Anahtar Kelimeler: Doğal boya, meyan kökü, sıvıcam, yanma.

Combustion Characteristics of Some Wood Species Dyed by Liquorice (*Glycyrrhiza glabra*) Extraction and Liquid Glass (SiO₂) Mixture

ABSTRACT: The scope of this study was to determine flame retardation on wood material dyed by eco-friendly Liquorice (*Glycyrrhiza glabra*) and liquid glass mixture. Three species of wood material have been used; scotch pine (*Pinus sylvestris* L.), chesnut (*Castanea sativa* Mill.) and mahogany (*Khaya ivorensis*). Boiling method were used for extraction of Liquorice and then extract were mixed with mordant agents; Aluminum sulphate ($KAl_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), Iron sulphate ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$), and grape vinegar respectively in ratio 5%, 3% and 10% afterwards liquid glass added in ratio 20%. The solution applied to wood materials by using deeping method. The combustion test was realized according to ASTM-E 69-02 (2002) standard. The mass losses release of gasses (CO, O₂) and the temperature °C differences of samples were detected for each 30 seconds during combustion. The results exhibited that the liquorice extract, mordant agents and even liquid glass had not played operative role against fire effect. However the results of synthetic paint were similar, therefore eco-friendly natural colorants could use instead of synthetic dyes where fire resistance is not desired.

Keywords: Combustion, liquorice, liquid glass, natural colorant.

¹ Mehmet YENİOCAK (0000-0002-8757-5688), Osman GÖKTAŞ (0000-0001-7459-1104), Ertan ÖZEN (0000-0002-2593-0146), Mehmet ÇOLAK (0000-0003-4780-587X), Muğla Sıtkı Koçman Ünv., Teknoloji Fakültesi, Ağaççileri Endüstri Mühendisliği Bölümü, Muğla, Türkiye

² Mehmet UĞURLU (0000-0002-8757-5688), Muğla Sıtkı Koçman Ünv., Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Muğla, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehmet YENİOCAK, myeniocak@mu.edu.tr

* Bu çalışma 19-21 Ekim 2017 tarihinde düzenlenen 4.Uluslararası Mobilya ve Dekorasyon Kongresi'nde sunulmuştur.

GİRİŞ

Ağaç malzemenin çok önemli avantajları yanında, zamanla renk değiştirme, şekil değiştirme, yanma, çürüme gibi dezavantajları da vardır. Biyotik ve abiyotik zararlılara karşı, ağaç malzemenin korunması hakkında literatürde çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır (Sönmez, 1989; Feist, 1990; Hafizoğlu ve ark., 1994; Baysal and Yalınkılıç, 2005; Kartal et al., 2006). Bu dezavantajların önüne geçmek amacıyla ağaç malzemeye uygulanan koruyucu ve renklendiriciler çeşitli problemleri beraberinde getirmektedir. Bunlardan bazıları; kullanılan maddelerin canlılar üzerinde sitotoksik ve kanserojen etkileri sonucu, karaciğerlerde ur oluşumu, solunum yolları tahribatına neden olmaları (Sinha et al., 2012), suda yıkanabilmeleri ve zamanla renk değişimine uğramaları şeklinde sıralanabilir (Furuno, 2001; Kartal et al., 2006). Koruyucu ve renklendiricilerin yukarıda belirtilen dezavantajlarının ortadan kaldırılması veya azaltılması adına çok sayıda bilimsel çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalara örnek olarak, canlılara zararlı, uçucu organik bileşikler içeren boyar maddelerin yerine, bitki ekstraktlarından ağaç malzeme renklendirici ve koruyucuları geliştirilme çalışmaları verilebilir (Özen, E., 2005; Göktaş et al., 2008a; Göktaş et al., 2008b; Atılğan, 2009; Salmi ve Özdemir, 2012; Peker et al., 2012; Göktaş, 2013; Yeniocak, 2013).

Bu çalışmada meyan kökünden elde edilen doğal ekstraktlara, sıvıcam materyali eklenerek kullanılmıştır. Sıvıcamın sırrı, 15 ila 30 molekül kalınlığındaki yani, insan saçından 500 kat daha ince olan filmde gizlidir. Sıvıcamı yegâne yapan özelliğinin sırrı, kaplanacak malzeme tipine bağlı olarak, su ve alkol solüsyonu şeklinde satılabilmesidir (Ecocorpasia, 2012). Sıvıcam malzemeye uygulandığında, esnek, son derece ince bir tabaka haline gelmekte ve çok güçlü elektrostatik kuvvetlerle yüzeyde bağlar kurmakta, aynı zamanda bir su itici gibi suya maruz kalan bölgelerde malzemeyi sudan korumaktadır.

Bu amaçla; çalışmada ahşap malzemenin renklendirilmesinde kullanılan doğal boyanın, yanmaya karşı dayanımının artırılması için boyanın sıvıcam ile karışımı şeklinde ağaç malzeme üzerine uygulanması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda,

yenilik değeri yüksek, çevre ve insan sağlığına zararsız, uygulandığı yüzeylerde çok ince bir katman yapma özelliğine sahip, çıplak gözle görünmeyen ve son yılların önemli bir buluşu olan sıvıcamın, ahşap malzemelerde, yanmayı geciktirici bir koruyucu gibi kullanılabilirliği araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada, ağaç malzeme olarak sarıçam, kestane, maun kerestelerinden elde edilen örnekler kullanılmıştır. Deney örnekleri budaksız, ardaksız, düzgün lifli, çatlaksız, renk ve yoğunluk farkı olmayan yıllık halkaları yüzeylere dik gelecek şekilde ve diri odun kısımlarından elde edilmiştir. Bitki boyası elde etmek için meyan kökü bitkisi (*Glycyrrhiza glabra* L.) satın alınmıştır. Kıyaslama yapmak amacıyla da sanayi ortamında kullanılan bir sentetik ahşap renklendirici ile boyanan örneklerde teste tabi tutulmuştur. Çalışmada mordan olarak; demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$), alüminyum sülfat ($KAl_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) ve üzüm sirkesi kullanılmıştır.

Boya Eldesi ve Uygulanması

Yanma deneylerinde kullanılan deney örnekleri, TS 2470'e göre, sarıçam (*Pinus sylvestris* L.), kestane (*Castanea sativa* Mill.) ve maun (*Khaya ivorensis*) odunlarından hazırlanmıştır. Örnekler 9.5x19x1016 mm olacak şekilde kesilmiş ve $20 \pm 2^\circ C$ sıcaklık ve 65 ± 5 bağıl nem ortamında yaklaşık %12 rutubet derecesine gelinceye kadar bekletilmişlerdir. Meyan kökü bitkisi küçük parçalar halinde kesildikten sonra 20/1 (saf su(gr)/bitki (gr)) oranında ısı ayarlı bir kazana konularak $45^\circ C$ sıcaklık altında 180 dk boyunca ekstrakte edilmiştir. En sonunda elde edilen boyalı su süzgeç kâğıdı ile süzülerek katı kısımlar ayrılmış boyar maddeler elde edilmiştir. Ekstraktlar içerisine %3 oranında demir sülfat, %5 oranında alüminyum sülfat ve %10 oranında üzüm sirkesi eklenmiştir. Sıvıcam (SiO_2) maddesi ise ağırlıkça %20 oranında, elde edilen boyar maddelerin içine ilave edilmiştir. Elde edilen renklendirici maddeler ısı ayarlı bir kazan içerisinde $45^\circ C$ sıcaklık ve 60 dakika süre ile ağaç malzemeye daldırma yöntemiyle uygulanmıştır. Uygulama sonrası deney örneklerinin retensiyon oranı (R, %) aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \frac{M_{oes} - M_{oeö}}{M_{oeö}} \times 100 \quad (1)$$

Burada:

M_{oes} :Boyama öncesi deney örneğinin tam kuru ağırlığı (g),

$M_{oeö}$:Boyama sonrası deney örneğinin tam kuru ağırlığı (g) ifade etmektedir.

Yanma Testi

Doğal boya-sıvıcam ile boyanan örneklerinin yanma deneyleri, ASTM-E-69'a göre, ilk 4 dakika alev kaynaklı yanma olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüleri 9.5x19x1016 mm olan test örnekleri, daha sonra alev kaynağı ateş borusundan uzaklaştırılarak 6 dakika da kendi kendine yanması beklendikten sonra, yanma sonucu açığa çıkan kimyasal gazlar ve ağırlık kaybı her 30 sn.' de ölçülerek kaydedilmiştir. Deney sonunda yanmamış parça ve kül miktarı toplanıp tartılarak her yöntem ve boyar madde çeşidinin yanma olayına etkisi ve yanma esnasında açığa çıkan zehirli gaz ve ortalama sıcaklık değerleri Testo 350 M and XL model baca gaz analiz cihazıyla belirlenmiştir.

İstatiksel Analiz

Çalışma kapsamında elde edilen veriler, SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) istatistiksel paket programı kullanılarak ve %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilerek bunlar arasındaki istatistiksel

farklılık varyans analizi ile ortaya konulmuştur. Elde edilen farklılıkların hangi faktörler arasında olduğunu belirlemek üzere Duncan testi uygulanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Boya çözeltilerinin retensiyon oranları hesaplanarak Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde en yüksek retensiyon oranları; sarıçamda sirke çözeltilisinin sıvıcamsız grubunda %2.96, kestane'de sıvıcamsız kontrol grubunda (%22.95) ve maun odununda sıvıcamlı sirke (%3.34) karışımında elde edilmiştir. Genel olarak bakıldığında sıvıcamsız grupların retensiyon oranları sıvıcamlı gruplara göre daha fazladır. Bunun sebebinin sıvıcamın ağaç malzemenin yüzeylerinde gözeneklerin kapanmasına ve içeri daha fazla sıvı alımının engellenmesi olarak düşünülmektedir. Sentetik boya ile bir kıyaslama söz konusu olursa sarıçam grupları hariç genel olarak diğer grupların bazılarında daha yüksek bir retensiyon oranı tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Retensiyon oranları

Mordan tipi	Karışım	Retensiyon Oranları (%)		
		Sarıçam	Kestane	Maun
Kontrol (mordansız)	Sıvıcamsız	1.00	2.95	3.12
	Sıvıcamlı	0.95	0.61	0.97
Demir sülfat	Sıvıcamsız	1.53	2.33	3.20
	Sıvıcamlı	1.28	0.91	1.12
Alüminyum Sülfat	Sıvıcamsız	2.17	1.61	2.99
	Sıvıcamlı	1.63	0.79	1.29
Sirke	Sıvıcamsız	2.96	2.21	2.98
	Sıvıcamlı	1.09	0.86	3.34
Sentetik boya		5.25	1.25	1.42

Meyan kökü boyası ve karışımları ile renklendirilen örneklerin, ölçülen sıcaklık (°C), CO (ppm), O₂ (%) ve yanma sonucu ağırlık kaybı (%) değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Meyan kökü boyası ve karışımları ile renklendirilen örneklerin genel verileri

Boya tipi	Odun Tipi	Karışım	Sıcaklık (°C)	CO (ppm)	O ₂ (%)	Ağırlık kaybı (%)
Kontrol (mordansız)	Sarıçam	Sıvıcamsız	384.15 (65.92)	1854.37 (91.52)	15.89 (3.35)	86.24 (0.98)
		Sıvıcamlı	295.88 (62.58)	1187.58 (83.12)	15.67 (3.01)	85.54 (1.12)
	Kestane	Sıvıcamsız	370.21 (45.02)	975.45 (18.18)	15.74 (0.85)	75.36 (2.52)
		Sıvıcamlı	272.67 (74.59)	994.75 (84.49)	15.48 (3.43)	73.04 (2.59)
	Maun	Sıvıcamsız	310.49 (70.60)	870.65 (73.03)	18.18 (3.34)	75.16 (1.47)
		Sıvıcamlı	256.08 (68.88)	1310.95 (81.52)	15.40 (3.94)	75.37 (1.96)
Meyan kökü + Demir sülfat	Sarıçam	Sıvıcamsız	352.04 (62.41)	1682.55 (54.46)	15.39 (3.63)	86.95 (1.02)
		Sıvıcamlı	265.76 (41.02)	1028.93 (77.67)	15.80 (2.82)	85.38 (1.95)
	Kestane	Sıvıcamsız	360.78 (10.76)	823.18 (88.90)	16.13 (3.17)	74.68 (1.85)
		Sıvıcamlı	330.88 (56.40)	879.03 (29.32)	16.56 (2.17)	74.29 (3.14)
	Maun	Sıvıcamsız	329.51 (62.62)	1024.93 (77.83)	17.88 (3.12)	76.34 (0.86)
		Sıvıcamlı	217.01 (75.98)	978.35 (74.12)	17.07 (1.91)	66.60 (1.77)
Meyan kökü + Alüminyum sülfat	Sarıçam	Sıvıcamsız	369.06 (53.13)	599.22 (26.84)	16.31 (3.34)	80.86 (2.04)
		Sıvıcamlı	368.42 (63.12)	1617.30 (20.00)	15.76 (3.62)	80.99 (0.39)
	Kestane	Sıvıcamsız	383.79 (15.69)	1777.32 (55.82)	15.90 (3.56)	72.80 (1.13)
		Sıvıcamlı	315.94 (85.63)	1253.03 (60.34)	16.38 (2.52)	71.92 (2.50)
	Maun	Sıvıcamsız	327.35 (58.61)	825.26 (48.65)	18.13 (3.26)	73.02 (2.10)
		Sıvıcamlı	313.43 (70.41)	752.50 (27.41)	16.53 (3.25)	71.79 (1.22)
Meyan kökü + Sirke	Sarıçam	Sıvıcamsız	337.94 (61.97)	1281.23 (32.47)	16.63 (2.79)	85.31 (1.92)
		Sıvıcamlı	372.63 (58.95)	995.30 (41.46)	15.48 (4.03)	85.77 (1.99)
	Kestane	Sıvıcamsız	350.30 (34.72)	872.36 (60.58)	15.87 (3.72)	75.66 (2.02)
		Sıvıcamlı	348.48 (59.66)	820.54 (22.70)	15.91 (1.94)	75.26 (0.86)
	Maun	Sıvıcamsız	355.55 (72.20)	1066.91 (28.90)	15.81 (3.36)	76.55 (1.04)
		Sıvıcamlı	359.23 (70.83)	1204.08 (34.83)	15.78 (3.60)	77.96 (0.92)
Sentetik boya	Sarıçam	-	381.58 (48.08)	918.33 (28.80)	16.41 (3.55)	84.99 (1.04)
	Kestane	-	380.00 (42.99)	389.72 (16.50)	16.73 (2.76)	73.41 (0.63)
	Maun	-	353.28 (61.01)	1039.90 (39.61)	15.56 (3.75)	74.25 (1.27)

Sonuçlar incelendiğinde, en düşük ağırlık kaybı değeri % 66.60 ile demir sülfat ve sıvıcam karışımı uygulanan maun odununda, en yüksek değer ise sarıçam odununun, meyan kökü + demir sülfat uygulanan grubunda %86.95 olarak ölçülmüştür.

Mordan maddeleri ve sıvıcam karışımlarının yanmaya karşı korumada olumlu performans gösteremediği görülmüştür. Çalışmada kullanılan sentetik boya ile boyanan örneklerinde diğer gruplara yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu değerler Yeniocak et al, (2015) çalışması ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 2'ye göre sıcaklık değerleri incelendiğinde; yanma esnasında en düşük sıcaklık değeri meyan kökü demir sülfat ve sıvıcam karışımı uygulanan maun odununda 217.01 °C olarak ölçülürken, en yüksek sıcaklık değeri ise sıvıcamsız kontrol grubunda sarıçam türünde 384.15 °C ölçülmüştür.

CO değerleri incelendiğinde; yanma esnasında en düşük CO değerinin sıvıcamsız meyan kökü + alüminyum sülfatın karışımının sarıçam türüne uygulanmasında 599.22 ppm, en yüksek değer ise

sıvıcamsız kontrol grubunda ve yine sarıçam türünde 1854.37 ppm olarak ölçülmüştür.

Yanmada O₂ konsantrasyonu değerleri %15.39 ile %17.88 arasında kaydedilmiştir. Normal koşullarda atmosferde %21 oranında oksijen bulunduğu bilinmektedir. Ölçülen oksijen değerlerinin yanma esnasında ortaya çıkan duman yoğunluğundan kaynaklandığı, korumaya katkı yapan herhangi bir gaz çıkışının olmadığı düşünülmektedir.

Meyan kökü ve karışımları ile renklendirilen örneklerin genel karşılaştırma sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir.

Sonuçlara göre mordan tipi düzeyinde en iyi sonuçlar; ağırlık kaybında alüminyum sülfat (%75.22), sıcaklık ortalamasında demir sülfat (308.36 °C), CO konsantrasyonunda sentetik ve O₂ değerlerinde ise sentetik ve sirke gruplarında tespit edilmiştir. Veriler odun türü düzeyinde incelendiğinde en iyi sonuçlar; kestane ve maun türlerinde, Sıcaklık ve CO konsantrasyonunda maun türünde sırasıyla 305.65 ppm ve 994.47 ppm, O₂ oranları ise sarıçam ve kestane türlerinde sırasıyla %15.73 ve %15.80 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 3. Meyan kökü ve karışımları ile renklendirilen örneklerin genel karşılaştırma sonuçları

Karşılaştırma Kaynağı	Sıcaklık. (°C)			CO (ppm)		O ₂ (%)		Ağırlık kaybı (%)	
	Ort.	HG		Ort.	HG	Ort.	HG	Ort.	HG
Mordan tipi düzeyinde	Kontrol	312.97	b	1311.09	b	16.21	b	78.45	b
	Meyan kökü + Demir Sülfat	308.36	a	1069.14	b	16.48	c	77.37	b
	Meyan kökü + Alüminyum Sülfat	347.26	b	1194.87	b	16.22	b	75.22	a
	Meyan kökü + Sirke	354.95	c	1113.71	b	15.71	a	79.41	b
	Sentetik	373.59	d	762.70	a	15.69	a	77.55	b
Odun tipi düzeyinde	Sarıçam	343.87	b	1358.24	b	15.73	a	84.63	b
	Kestane	340.87	b	1158.20	ab	15.80	a	74.12	a
	Maun	312.06	a	994.47	a	16.84	b	74.09	a
Karışım düzeyinde	Sıvıcamlı	307.95	a	1158.48	a	15.94	a	76.99	a
	Sıvıcamsız	353.65	b	1187.24	a	16.25	a	78.24	a

Değerler karışım düzeyinde incelendiğinde yalnızca sıcaklık ortalamasında sıvıcamlı grubun daha üstün olduğu fakat CO, O₂ ve ağırlık kaybı gibi değerlerde karışımın etkisiz olduğu görülmüştür. Çizelge 4'te meyan kökü örneklerinin yanmada ağırlık

kayıplarına ilişkin çoklu varyans analiz sonuçları verilmiştir. Çizelge incelendiğinde odun türü ve mordan faktörlerinin istatistiksel olarak önemli olduğu diğer faktörlerin ise beklentileri karşılamadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4. Meyan kökü örneklerinin yanmada ağırlık kayıplarına ilişkin çoklu varyans analiz sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F hesap	Önem Düzeyi (P)
A: Odun türü	2950.33	2	1475.16	100.15	0.00
B: Mordan	291.12	3	97.04	6.58	0.00
C: Karışım	47.02	1	47.02	3.19	0.07
A*B	155.26	6	25.87	1.75	0.11
A*C	19.44	2	9.72	0.66	0.51
B*C	78.99	3	26.33	1.78	0.15
A*B*C	125.03	6	20.83	1.41	0.21
Hata	1413.95	96	14.72		
Toplam	728043.58	120			

Meyan kökü örneklerinin yanmada CO değerlerine ilişkin çoklu varyans analizi Çizelge 5'te verilmiştir. Buna göre odun türü-mordan-karışım etkileşiminin

istatistiksel olarak önemli olduğu diğer faktörlerin etkisinin önemsiz olduğu görülmüştür.

Çizelge 5. Meyan kökü örneklerinin yanmada CO değerlerine ilişkin çoklu varyans analizi

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F hesap	Önem Düzeyi (P)
A: Odun türü	24229934.30	2	12114967.15	2.51	0.08
B: Mordan	10112659.97	3	3370886.65	0.70	0.55
C: Karışım	5602.06	1	5602.06	0.00	0.97
A*B	46794098.28	6	7799016.38	1.61	0.13
A*C	9271401.38	2	4635700.69	0.96	0.38
B*C	15011781.91	3	5003927.30	1.03	0.37
A*B*C	72322544.01	6	12053757.33	2.50	0.02
Hata	5115490959.61	1062	4816846.47		
Toplam	8905484289.00	1347			

Meyan kökü örneklerinin yanmada sıcaklık değerlerine ilişkin çoklu varyans analizi Çizelge 6'da verilmiştir. Bu değerlere göre odun türü, mordan, karışım, odun türü-mordan etkileşimi, mordan-karışım

etkileşimi ve odun türü-mordan-karışım etkileşiminin sıcaklık değerlerinin ortalamasında önemli olduğu kaydedilmiştir.

Çizelge 6. Meyan kökü örneklerinin yanmada sıcaklık değerlerine ilişkin çoklu varyans analizi

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F hesap	Önem Düzeyi (P)
A: Odun türü	282580.065	2	141290.032	47.319	.000
B: Mordan	489173.341	3	163057.780	54.609	.000
C: Karışım	563421.288	1	563421.288	188.693	.000
A*B	239823.322	6	39970.554	13.386	.000
A*C	6913.946	2	3456.973	1.158	.315
B*C	415209.472	3	138403.157	46.352	.000
A*B*C	258484.733	6	43080.789	14.428	.000
Hata	3177018.570	1064	2985.920		
Toplam	159584778.320	1349			

Çizelge 7’de meyan kökü örneklerinin yanmada O₂ değerlerine ilişkin çoklu varyans analizi verilmiştir. Çizelge incelendiğinde; odun türü, mordan, karışım, odun türü-mordan etkileşimi ve odun türü-karışım

etkileşiminin istatistiksel olarak anlamlı mordan-karışım etkileşimi ile odun türü- mordan-karışım etkileşiminin ise anlamsız olduğu kaydedilmiştir.

Çizelge 7. Meyan kökü örneklerinin yanmada O₂ değerlerine ilişkin çoklu varyans analizi

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F hesap	Önem Düzeyi (P)
A: Odun türü	249.314	2	124.657	65.189	.000
B: Mordan	36.890	3	12.297	6.431	.000
C: Karışım	44.894	1	44.894	23.477	.000
A*B	163.942	6	27.324	14.289	.000
A*C	40.665	2	20.332	10.633	.000
B*C	.469	2	.234	.123	.885
A*B*C	22.317	3	7.439	3.890	.009
Hata	1648.357	862	1.912		
Toplam	299312.355	1099			

SONUÇ

Meyan kökü boyası ve mordan karışımlarının sıvıcamlıvesıvıcamsızkonsantrasyonlarıırenklendirilen örneklerin ağırlık kaybı değerleri herhangi bir işlem görmemiş odun örnekleri verileri ile kıyaslandığında yanmaya karşı direnci performanslarına önemli bir katkı yapmadığı gözlenmiştir. Fakat sentetik boya ile renklendirilen örneklerin ağırlık kaybı sonuçları

kullanılan sentetik boyanın da yanmaya karşı bir direnç sağlayamadığını göstermiştir.

Meyan kökünden elde edilen doğal boya ve karışımları sentetik boyalara alternatif olabilir. Bu sonuçlara göre doğal boya ve karışımlarının yanmaya karşı direnç özelliği beklenen yerlerden çok yanma direnci istenmeyen dâhili alanlarda kullanımının daha doğru olacağı sonucuna varılabilir. Günümüzde

sağlık ve çevreye olan duyarlılığın artması ile doğal boyalara olan talebin azımsanmayacak oranda artacağı düşünülmektedir. Bu sebeple daha sonraki çalışmalarda

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada kullanılan veriler TÜBİTAK tarafından desteklenen “Bitki Ekstraktları ve Sıvıcam (Suda Çözünmüş SiO₂) Karışımı İle Ahşap Malzeme Üstyüzeyleri İçin Dayanıklı Doğal Boyaların Geliştirilmesi ve Hızlı Yaşlandırma, Yıkama, Tuzlu

doğal boyaların içerisine yine kendileri gibi sağlığa zararsız olan maddeler katılarak bu zayıf özelliklerinin iyileştirilmesi kaçınılmazdır.

Su Sisi, Sıcak-Soğuk Şoku, Yanma ve Çürüklük Mantarlarına Karşı Dirençlerinin Araştırılması” isimli ve 2130185 no’lu proje kapsamında elde edilmiştir. TÜBİTAK’ a katkı ve desteklerinden dolayı teşekkür ederiz. Ayrıca bu çalışma Düzce Üniversitesi tarafından düzenlenen 4. Uluslararası Mobilya ve Dekorasyon kongresinde sözlü olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- ASTM-E-69, 2007. Standart Test Method for Combustible Properties of Treated Wood by the Fire-Tube Apparatus.
- Atılğan A, 2009. Bitki Boyaları ile Boyanan Ahşap Malzemenin Hızlandırılmış Yaşlandırma Ortamında Renk Değişim Değerlerinin Belirlenmesi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Baysal E, Yalınkılıç MK, 2005. Comparative Study on Stability and Decay Resistance of Some Environmentally-Friendly Fire Retardant Boron Compounds. Wood Science and Technology, 39(5): 169-186.
- Ecocorpasia 2012. <http://www.ecocorpasia.com/products/nanopool.html>, (Erişim tarihi 18.12.2012).
- Feist WC, 1990. Weathering Performance of Finishing Wood Pretreated Water Repellent Preservatives. Forest Products Journal, 40(3): 21-22.
- Furuno T, 2001. Histochemical Study on Wood Deterioration by UV Irradiation and Prevention of Deterioration Using Poly PEGMA. High Performance Utilization of Wood for Outdoor Uses. Report on Research Project, Grant-in-Aid for Scientific Research, 71-84.
- Göktaş O, 2013. Malzemenin Yıkama Performansları (Boya Tutunma) ve UV-Hızlı Yaşlandırma Şartları Altındaki Renk Değişim Değerlerinin Belirlenmesi. TÜBİTAK-TOVAG 110 O 141 nolu Proje.
- Göktaş O, Baysal E, Ozen E, Mammadov R, Duru E.M, 2008b. Decay Resistance and Color Stability of Wood Treated With Juglans Regia Extract. Wood Research, 53(3): 27-36.
- Göktaş O, Duru EM, Yeniocak M, Ozen E, 2008a. Determination of the Color Stability of an Environmentally Friendly Wood Stain Derived from Laurel (Laurus nobilis L.) Leaf Extracts Under UV Exposure. Forest Products Journal, 58 (1/2): 77-80.
- Hafizoğlu H, Yalınkılıç MK, Yıldız ÜC, Baysal E., Demirci Z., Peker H, 1994. Türkiye Bor Kaynaklarının Odun Koruma (Emprenye) Endüstrisinde Değerlendirilme İmkanları. TÜBİTAK-TOVAG-875 Nolu Proje.
- Kartal SN, Hwang WJ, Shinoda K, Imamura Y, 2006. Laboratory Evaluation of Boron-Containing Quaternary Ammonia Compound, Didecyl Dimethyl Ammonium Tetrafluoroborate (DBF) for Control of Decay and Termite Attack and Fungal Staining of Wood. Holz Als Roh Und Werkstoff, 64 (1): 62-67.
- Özen E, 2005. Zehirli bitki geofit ekstraktları ile ağaç malzemenin mantar çürüklüklerine karşı korunmasına ilişkin bir araştırma. Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Peker H, Atılğan A, Ulusoy H, Göktaş O, 2012. Usage Opportunities of the Natural Dye Extracted from Acorn (Quercus ithaburensis Decaisne) in the Furniture Industry Upper Surface Treatment. International Journal of Physical Sciences, 7(40): 5552-5558.
- Salmi B, Özdemir Z, 2012. Doğal Boyar Madde Üretimi Ve Uygulamaları. TÜBİTAK – BİDEB Kimya Lisans Öğrencileri – Kimyagerlik, Kimya Öğretmenliği, Kimya Mühendisliği – Biyomühendislik – Araştırma Projesi Kimya – 3 (Çalıştay).
- Sinha K, Saha PD, Datta S, 2012. Extraction of Natural Dye from Petals of Flame of Forest (Butea monosperma) Flower, Process Optimization Using Response Surface Methodology (RSM). Dyes and Pigments, 94: 212-216.
- Sönmez A, 1989. Ağaçtan Yapılmış Mobilya Üst Yüzeylerinde Kullanılan Verniklerin Önemli Mekanik, Fiziksel ve Kimyasal Etkilere Karşı Dayanıklılıkları. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- TS 2470, 1976. Odunda Fiziksel ve Mekanik Deneyler İçin Numune Alma Metotları ve Genel Özellikler.
- Yeniocak M, Göktaş O, Çolak M, Özen E, Uğurlu M, 2015. Natural coloration of wood material by red beetroot (Beta vulgaris) and determination color stability under UV exposure. Maderas. Ciencia y tecnología, 17(4): 711-722., Doi: 10.4067/S0718-221X2015005000062.
- Yeniocak M, 2013. Ultrasonik Yöntem İle Elde Edilen Çeşitli Doğal Boyar Maddelerle Ahşap Malzemenin Boyanabilirliğinin İncelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 330s.

The Concept of Resilience: A Critical Evaluation of Erzurum*

Doğan DURSUN¹

ABSTRACT: This study aims to evaluate existing urbanization practices of Erzurum in terms of the concept of resilience. In this context, consistency of existing urbanization dynamics and ecological system is questioned through resilience perspective in order to determine the future economic, social and ecological risks for Erzurum. Thus, to cover all these three areas, indicators such as the changes in employment rate, income and main economic activities; changing population, education and migration status, dependency ratios and welfare; changing land use characteristics in historical process are used. The findings show that urbanization policy and practices, economic situation and social structure in Erzurum are not resilient against the changes in the system and sometimes they are the reasons of ecologic, economic and social vulnerabilities. A new planning approach should immediately be developed with the resilience perspective. Otherwise, the city will be faced with immense risks in the near future, especially in terms of livability.

Keywords: Resilient City, Adaptation, Planning, Erzurum

Dirençlilik Kavramı: Erzurum Kentinin Eleştirel Değerlendirmesi

ÖZET: Bu çalışmanın temel amacı dirençlilik kavramı ile Erzurum'un kentleşme sürecini değerlendirmektir. Bu kapsamda mevcut kentleşme süreçleri ile ekolojik sistemin uyumu dirençlilik perspektifinden sorgulanmıştır. Ayrıca, Erzurum kentinin ekonomik, sosyal ve ekolojik riskleri çeşitli göstergeler (işgücü sayıları, gelir, temel ekonomik aktiviteler, eğitim, göç, bağımlılık oranı, refah, değişen arazi kullanımları) kullanılarak belirlenmiştir. Bulgular Erzurum kentindeki kentleşme politika ve pratiklerinin, ekonomik yapının ve sosyal durumun dirençli olmadığını ve ekolojik, sosyal ve ekonomik riskleri ortaya çıkaran faktörlerden olduğunu göstermiştir. Dirençlilik kavramı ve gereklilikleri üzerinden yeni bir planlama yaklaşımı geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu şekilde bir gelişme olmadığında, yaşanabilirlik açısından gelecekte büyük tehditlerle karşı karşıya kalacak bir Erzurum ortaya çıkacaktır.

Anahtar Kelimeler: Dirençli Kent, Adapte Olma, Planlama, Erzurum

¹ Doğan DURSUN (0000-0003-3791-0027), Atatürk Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Doğan DURSUN, dogan08@gmail.com

* Bu çalışmanın taslak hali 3-4 Aralık 2015 tarihinde Karadeniz Teknik Üniversitesinde düzenlenen 15. Ulusal Bölge Bilimi ve Planlama Kongresi ve 19-20 Ağustos 2017 tarihinde (Seul) Güney Kore de düzenlenen International Conference on Spatial Planning and Sustainable Development sempozyumunda sözlü olarak sunulmuştur.

INTRODUCTION

The concept of resilience rises in importance as it refers to sustainable urban development and ways how to deal with the factors threatening the urban life. Resilience concept is predicated on increasing the capacities to struggle and survive at sudden shocks and stress conditions, and involves diminishing the vulnerabilities. There are threats and risks for cities to preserve and develop their existing economic, social and ecological positions. Cities should be dynamic and creative as they may face a new challenge in today's global competitive economy. The awareness of their decisions on environmental issues should provide sensitiveness of any spatial development to ecological changes, such as global warming. Thus, cities should develop strategies to increase their resilience capacities in such an environment where the attitude of social structures; that is both innovator and open to diversities; determines their other resilience capacities.

The main feature of a resilient system is its capacity to deal with change and degeneration (Eraydın, 2010; Walker and Salt, 2006). Providing the preservation and continuity of a system as it is with its basic functions and structures is important with regards to resilience. Thus, resilience is the *defence capacity* that can be described as being prepared to future shocks (Eraydın, 2010; Adger, 2000). Resilience as *foreseeing capacity* comprises the process of planning and minimizing the effects of crisis through system changes by predicting them in advance (Aguirre, 2006). Thus, this concept does not only involve answering and adaptation but also preventive arrangements (Baud ve Hordijk, 2009). In this context, resilience concept becomes an approach that can be involved in urban planning, design and participation processes. Thus, resilience concept, its approach and policies change their directions from controlling the changes in order to provide the system to maintain its condition, to multiple meanings such as struggling, adaptation, managing the change, creating new opportunities and innovation. (Eraydın, 2010). All these meanings come forward as the facilitator elements for the use of resilience concept in urban planning field.

Determination of the fragility and adaptation capacities of cities comprises the first step for the

resilience based urban planning. Putting forward the indicators and techniques of detecting the existing situation; determining the principles and opportunities has been the key actions for *resilience planning*. The guide made for understanding the resilience of urban systems (Urban Resilience Research Prospectus, 2007) states that understanding the quality of life, governance networks, learning capability of societies, social dynamics, flows between urban activities, economic activities, built structure and the relations with it has an important role in this process. The works emphasizing the versatile structure of resilience (Eraydın, 2010; Adger, 2000; Berkes and Folke, 1998; Folke and Carpenter, 2000; Abel, Cummings, Anderies, 2006) also states that all three fields -economic, social and ecological- are interconnected with each other. That is, there is a need for an analysis involving ecologic, economic and social indicators and an urban plan developed by means of the findings of this analysis to increase the resilience capacity of an urban system.

In this context, after the explanation of the concept and scope of resilience, this article continues with the determination of the indicators for the analysis regarding ecological, economical and sociological resilience. Thirdly, all variables are tested through Erzurum case. The last section of the paper includes the discussions on the ecologic, spatial, economic and social resilience levels of Erzurum city within the scope of these variables.

MATERIALS AND METHODS

This research was carried out for Erzurum within interpretative approach over economic, ecologic and social data especially for the last fifteen years. First, spatial development process of the Erzurum was analyzed with the aim of evaluating its ecological resilience. In this process, the development of urban area of Erzurum since 13th century was evaluated and projected to 2035 by using previous plans, reports together with the new plan suggesting development areas for the next twenty years.

Secondly, economic performance of the city was analysed to measure the economic resilience of Erzurum. This perspective leads us to analyse the existing condition of Erzurum through the change of selected economic indicators (Table 1). Some of the

economic data is analysed in comparison with Turkey and TRA¹ Region (NUTS² Region of Erzurum) to understand the general context, as in the analysis of change in general income states (Table 2). Moreover, the change of the shares for population and income per capita data of Turkish NUTS2 Regions, are analysed to put forward the change in the spatial redistribution of population and capital between 2000-2007 and 2007-2011 periods (Figure 2). These analyses are followed by a location quotient (LQ) analysis made for the local production facilities, in order to understand the existing situation in industrial production capacity of Erzurum and the leading sub-sectors in the city.

Then, the social resilience of Erzurum was evaluated by using the properties and the changes in its demographic structure especially in 2000s (Table 3). Here, some variables related to the quality of life and change of human capital in the city are also used to test the reciprocal affects of economic and social realities. The education level is one of them which is the determinant of supply for skilled labor; and helps to increase both social and economic resilience (Table 4). In addition, the age structure of a society demonstrates not only its social resilience but also the fragility points against contingencies (Figure 3). This indicator is important especially for the settlements trying to develop through intense industrial facilities; as it indicates the possible future labor supply; and thus possible fragilities. Age dependency ratio, migration movements and the level of education for the working population were evaluated to see the social resilience of Erzurum (Figure 4).

RESULTS AND DISCUSSION

The concept of *ecological resilience* is related to ecosystems; which directly influences the future scenarios. Developments caused by humanbeings' damages to the ecosystem together with the natural developments (such as disasters) often affect the ecological resilience. The natural values that are lost and the urban ecosystems that were incorrectly built

downscale the resilience of the related city/region against any disasters. First two of the indicators used to determine the ecological resilience is urban sprawl and unplanned developments (Eraydın et al., 2011). These two developments also minimize the cities' adaptation capacities. Except for consuming the natural resources, wrong land use decisions also trigger some negativities. Unplanned development increases the problems and diminishes the resilience. Moreover, the adaptation capacity of cities also weakens as the urban sprawl process ends up with the consumption of agricultural areas. As travels increase in both number and time, traffic problems arise and energy waste rises. Inadequacy of public transportation systems encourages the usage of personal vehicles, and then the increasing traffic and pollution causes negative effects on the ecological resilience. The effects of urban development models on ecosystems are highly discussed in literature. Sprawled and compact urban models have different affects to the environment. However, compact urban models are preferred from the perspective of the ecological resilience.

Erzurum is a city located at 1850m height. The center of the city is placed at the arc of Erzincan-Erzurum-Kars Highway. Until the foundation of Dadaşkent on Erzincan Highway as a satellite city, Erzurum had a tendency to develop on the northeast-southwest line. Erzurum Plain which is in the north part of the city comprises of agricultural areas with high groundwater. Additionally, the area the city settled on has serious earthquake risks. Geographical properties of the city and structure of its land support the development of compact urban macroform. However, Erzurum had showed a compact development model until 1940s, but then started to develop and sprawl to all directions. And the newly designed urban development would negatively affect the ecological resilience. The proposed development areas of the development plan signed at 2015 puts forward that these ecological factors and risks were not considered.

¹ The name of the NUTS2 level region including the city of Erzurum

² Nomenclature of territorial units for statistics

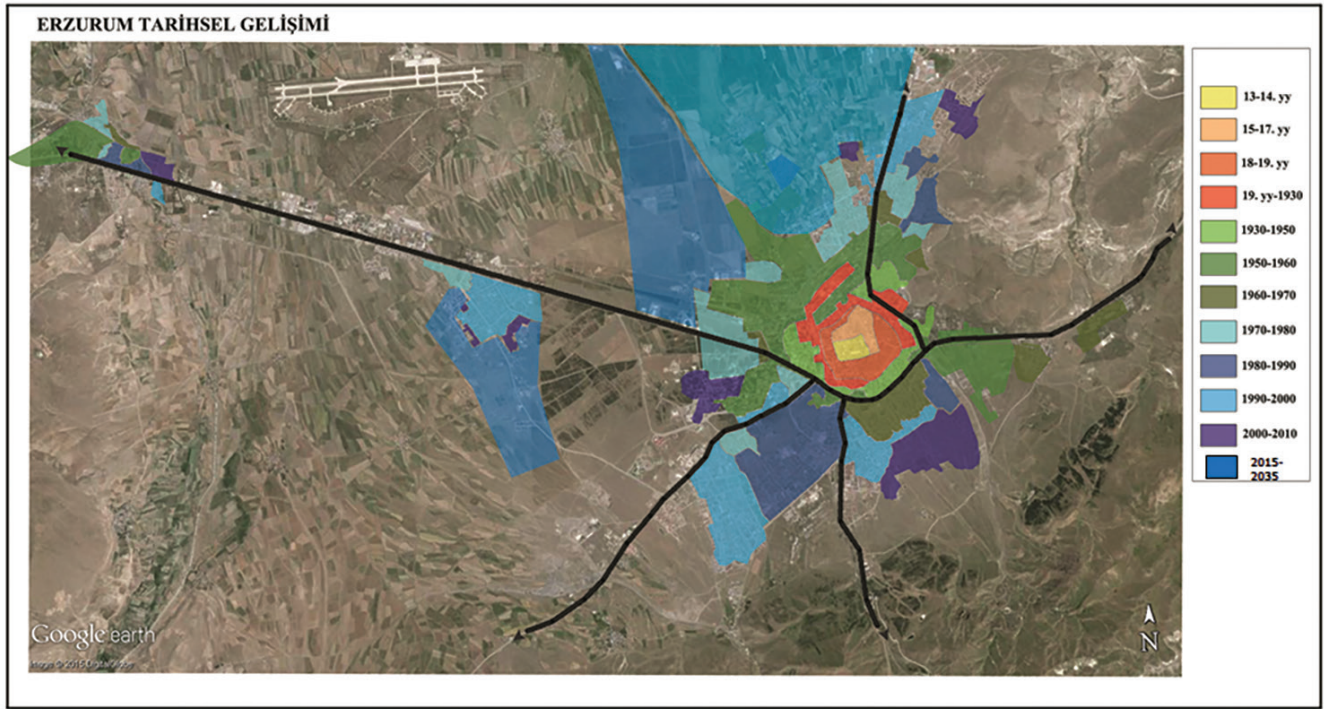


Figure 1. Historical development of the city of Erzurum

This plan has projected a population of 700.000 (at 2035) for the urban area of Erzurum. The development area for the additional 300.000 people is generally located to the north, towards the Erzurum plain, and to the agricultural areas in the south of Dadaşkent. Besides, the plan suggests the transfer of existing industrial area towards the recommended north orbital road. Some urban service areas are also suggested around this axis, while big recreational areas are planned on the northwest border of the city as a buffer zone. All these suggestions of the plan would alter the urban macroform which would not only increase the traffic density but also threat the whole ecosystem of the region. Thus, these interventions on the ecosystem would decrease the adaptation capacity of the city.

The sensitivity of the plan to the ecosystem is very low, as it suggests development on and around the plain and other ecologically sensitive regions. As the future development of Erzurum city is projected to be on the Erzurum Plain, the plan come forward as a threat for ecological resilience. It has lots of negativities regarding the future scenarios with its development methods and suggested macroform; and thus minimizes the adaptation capacity of the city.

The planning history of Erzurum between 1939 and 2015 reveals that spatial and ecological risks

increase rapidly, the plain and underground water resources are threatening and no attentions were paid to the big earthquake risks (Figure 1). We cannot talk about a healthy planning approach to the Erzurum city, but ad-hoc spatial interventions which were triggered by land speculations and increasing demand for rent. This is one of the indicators that show the fragility is high and resilience is low.

Economic resilience is one of the concepts which become prominent as the production and consumption chains get more complicated owing to the increasing global network relations. The world economy had been reorganized according to increasing flows of goods, capital, ideologies and technology. Both people and the cities controlling them are open to perpetual change; which makes it harder to sustain the economic success. Thus, cities/regions should develop their capacities in order to adapt the changing conditions, i.e. changing flows, rivalry conditions, crisis and alterations of global economy.

There are three different types of results of these economic crises and shocks for cities and regions (Eraydın et al., 2011). Some of the cities; i.e. *economically resilient cities*; can go back to their previous development levels and even sometimes pass it being more successful. Some other cities; *resilient*

cities; are not affected by crises or any shocks and continue to sustain their existing development levels. However, third type of cities/regions, the ones that are *not resilient*; cannot compete with those crises and cannot catch up with their previous development levels (Hill et al., 2008).

According to the analysis on the sectoral division of Turkey, the share of agriculture decreases (from 35% to 26%) while that of services increases (from 38% to 48% between 2000 and 2011 (that of industry remain nearly the same, around %26). This tendency seems to be same for Erzurum (from 62% to 46%), and

TRAI region (from 63% to 45%), with the difference of increase in the share of industry (from 3% to 13%, for Erzurum). This seems to be associated with the reduction of the total number of employment in the region as a result of increasing disengagement from rural areas and tendency to migrate from Erzurum. However, the analysis indicates that the increase in the share of industry depends on the construction sector, which reveals the fragility of the urban economy; especially as the accumulated capital in this sector cannot be transferred to other economic sectors in the city (Dursun, 2015).

Table 1. Annual percentage change in financial and employment indicators

	Name of the Data	Erzurum		Change	Ann.Aver. % Change
		2003	2013		
FINANCIAL	Ratio of Bank Credits to that of Turkey (%)	2003	2013	0.2	11.1
		0.18	0.38		
	Ratio of Saving Deposits to that of Turkey (%)	2003	2013	-0.04	-1.8
		0.22	0.18		
Average Saving Deposits per capita (TL)	2008	2013	1220.3	22.7	
	1073.2	2293.5			
Share of Total Tax Revenues in Turkey (%)	2003	2012	0.1	10.1	
	0.11	0.21			
EMPLOYMENT	Unemployment Ratio (%)	2000	2012	-2.6	-2.38
		9.1	6.5		
	Employment Participation Rate (%)	2000	2012	-4.4	-0.70
		52.4	48		
	Employment Ratio (%)	2000	2012	-2.7	-0.47
		47.6	44.9		
	Ratio of Economically Active Population (15-64) (%)	2000	2012	3.59	0.50
		60.04	63.63		
	Ratio of Employment for Manufacturing Industry (%)	2000	2012	8.38	24.08
		2.9	11.28		
	Ratio of Employment for Construction Sector (%)	2000	2012	18	39.47
		3.8	21.8		

Source: Dursun, 2015

Indicators in Table 1 show that the problem of intense flow of people (employment) and capital from Erzurum is diminishing. Bank credits, saving deposits and total tax revenues are the indicators giving ideas about the investment climate in the city. Also they provide clues about capital movements in the case study area. On the other hand, ratio of

unemployment can provide an information about the economic situation of cities. If that ratio is higher than the national average, it shows bigger fragility for the cities. Moreover, the increase in both total tax revenues and saving deposits per capita plays a positive role in the downtrend of the economic fragility of the city. The tendency of downsizing in unemployment, employment

participation and employment ratios reveal that the increase in the share of industry has not yet affected the urban economy in terms of general employment conditions. This negative change in employment data corresponds to that of population data; which may

become a threat for economy of Erzurum in near future. Despite there seems to be a slowing down in this tendency as a result of the pickup in construction sector, the problem cannot be solved to increase the economic resilience of Erzurum.

Table 2. The Change in the General Income State of Turkey and TRA1; GVA³ / percapita

	Gross Value-Added (\$/percapita)			Difference with Turkiye
	Turkiye	TRA1		TRA1
2004	5103	2975		2128
2011	9244	5901		3343
2004-2011	4141	2926		1215
Change (%)	81,15	98,35		57,10

Source: www.tuik.com.tr, Regional Statistics, Notes:TRA1: Erzurum(leading city), Erzincan, Bayburt

According to Table 2, which puts forward the relative change of economic situation, the level of income has increased for both Turkey and TRA1 region. However, the increase in TRA1 goes beyond that of Turkey reaching 98.35% of change.

But the real change can be monitored via the difference between regional and the national data; which has increased between 2004 and 2011 despite the GVA per capita of TRA1 had doubled.

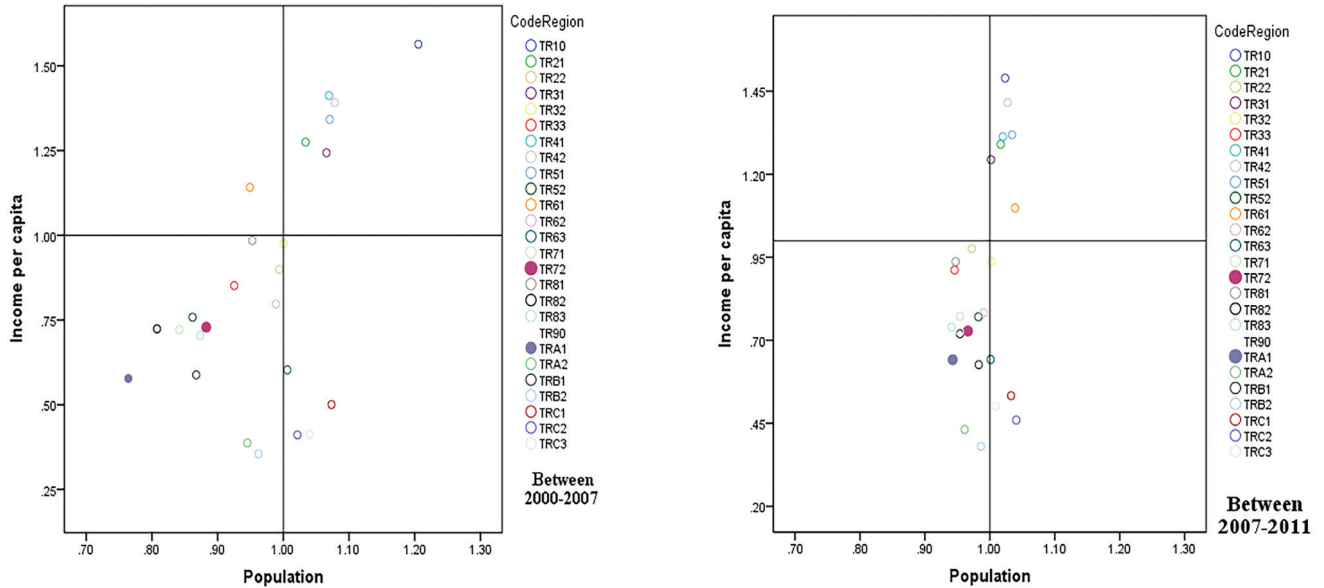


Figure 2. Re-distribution of Population and Capital in Space for NUTS2 Regions; between 2000 and 2011; (Source: Dursun, 2015)

³ Gross Value Added

According to the graphic presenting the redistribution process of capital and population (Figure 2), the regions at the bottom-left of the diagram are the ones that lose in this process. This figure reveals that although TRA1 Region is one of those losers, it started to gain within the redistribution of population and capital after 2007. The change in the relative position of TRA1 after 2007 is owed to the increase in construction sector (Table 2). The capital accumulated through construction sector did not transferred to investments producing more value-added goods; i.e. to manufacture sector. So, especially in a downsizing city like Erzurum, even this relatively positive development in the redistribution of population and capital is not enough to overcome the fragility of its economy. Size of the urban macroform is increasing and creating ecological risks for Erzurum but population is decreasing. Urban development process and population growth dynamics shows a contradiction as physically growing cities but decreasing population. It can be understood with the investments concentrated on construction sector.

According to the location quotient (LQ) analysis; that shows which facility of the city provides its production identity; there is concentration for forestry (LQ: 3.91), mining (LQ:1.32) and food production sectors (LQ:1.17) in Erzurum together with activities on service sectors. This analysis reveals that manufactural facilities are very limited in the city. Specialization in the city is realized at the facilities in service sector; which move the economy forward with education, health and commercial facilities –especially when the capital accumulated in these sectors can be transferred to the manufactural sectors. In addition, the tendency of the capital holders to migrate to the metropolitan cities (Dursun, 2015) in the country may continue in the near future; which in turn increase the vulnerability of the local urban economy. Thus, it is important to increase the numbers and diversity of investments in the productive fields to provide economic resilience for Erzurum.

The social structure of a city or a region is the determinant of its adaptation capacity against new situations. The character of the people is their distinctive property providing to survive after crisis, shocks or threats. Maguire ve Hagan (2007) defines *social resilience* concept as the capability of societies to overcome negative situations and transform them to positive. According to them social resilience concept has three components; i.e. resistance, recovery/overcoming, and creativity. The societies with these properties are accepted to have very high degree of resilience. In order to evaluate the social resilience of a city, demographic properties and the changes in demographic structure of a settlement given in the methodology section were used. In terms of those variables, high levels of education, high ratios of young population, increased labour force participation of women, and higher levels of education of the ones migrated to the city indicate higher levels of social resilience for the case city/region.

Any change in the population determines the future employment potentials of the city and directly affects its economic resilience. The population data of Erzurum indicates the decrease in its population, especially due to the ongoing migration from the city. Even though it is not happened yet, this may create a serious problem for labour supply in near future. The data on Table 3 proves that Erzurum is a shrinking city. However, it also shows that migration from Erzurum has been decreased within the last decade; which is a positive development regarding the social resilience of the city. Moreover, the urbanization ratio and average household size indicates that Erzurum has changed its social structure from rural to urban, especially after 2000s. According to the variables, Erzurum seems very fragile with its social structure but the changes indicate a possible positive development in the future.

Table 3. The annual percentage change in population indicators

	Name of the Data	Erzurum		Change	Ann.Aver. % Change
		2000	2012		
POPULATION	Population Density (km ² /per capita)	37.3	31	-6.3	-1.4
		59.79	65.47		
	Urbanization Ratio (%)	2000	2012	5.68	0.79
		59.79	65.47		
	Rate of net migration (%)	1995-2000	2011-2012	41.17	25.2
		-54.8	-13.6		
	Average Household Size	2000	2012	-1.13	-1.6
		5.73	4.6		
Age Specific Fertility Rate (15-49) (#/1000people)	2001	2012	-3.66	-0.4	
	90.86	87.2			
Dependency Ratio for 0-14 age (%)	2000	2012	-6.1	-1.4	
	35.1	29			

Source: Dursun, 2015

The increase in the number of graduates from higher education and above (Table 4), puts forward the positive change in human capital of Erzurum. If this

growth tendency can be maintained, Erzurum may become resilient, as its social residence increase.

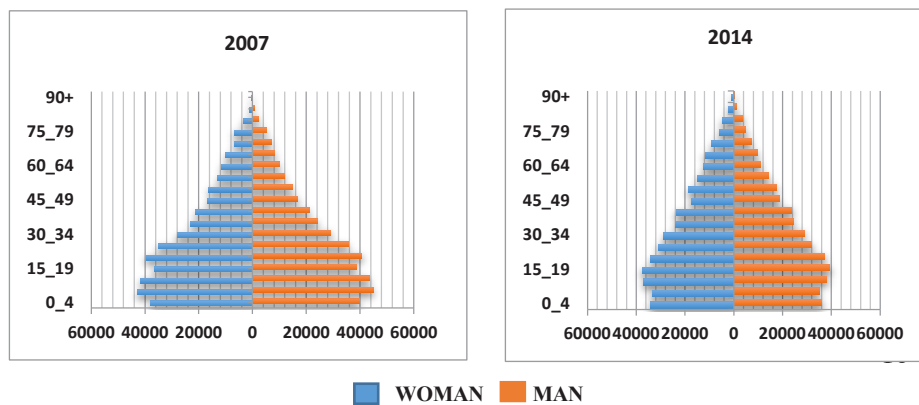
Table 4. Education Level in Erzurum; for 15+ Aged Ones

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2012	47827	46948	134172	112448	23248	112465	48213	3536	1735
2013	45386	46031	130505	113462	22735	108412	54376	3948	1841
2014	44281	43588	130251	100395	42869	108719	58881	4456	1973

Source: TUIK, 2014, Regional Statistics-Education, 1. Illiterate; 2. Not completed school 3. Primary school; 4. Primary education; 5. Junior High School or Equal; 6. High School or Equal; 7. Higher Education / Undergraduate; 8. Masters; 9. Doctorate

The age structure of a society was evaluated to see social resilience and fragility points. Figure 3 shows an accumulation of the population aged between 10 and 35 as young populations. However, it also indicates that the population of Erzurum started to be aged between 2007 and 2014. Even though being

lower than that of Turkey, the ratio of the population aged more than 65 increased more rapidly between 2007 and 2014 in Erzurum (from 6.6% to 7.9%) than Turkey (from 7.1% to 8%). Thus, even it has not yet created fragility for Erzurum; it may in the future if it maintains this rate of increase.

**Figure 3.** Age Pyramids of Erzurum; 2007-2014 (TUIK, 2014, Regional Statistics)

Age dependency ratio⁴ is another variable regarding the aging of any settlement. There is a decrease in the dependency ratio of young people between 2007 and 2014 (from 51.8% to 43.8%); while the dependency ratio of elderlies has increased within the same period. Thus, the ratio of elderly people who do not attend the workforce in Erzurum is increasing as the society is aging (from 10.8% to 12.5%); which by time increases the fragility of the city.

Population data indicates that this is not only created by natural population increase; but migration moves.

A detailed analysis on migration movements indicates that migration from Erzurum increases in parallel with the increase in the level of education. Additionally, the ones migrated to Erzurum also have higher educational status; and their educational level is increasing through the years. Erzurum is one of the important centers in its region regarding educational, health and administrative services. All these institutions attract educated and skilled people in the city. However, this seems to be not enough to increase the social resilience of the city as these newcomers generally do not integrate the city life as the local community.

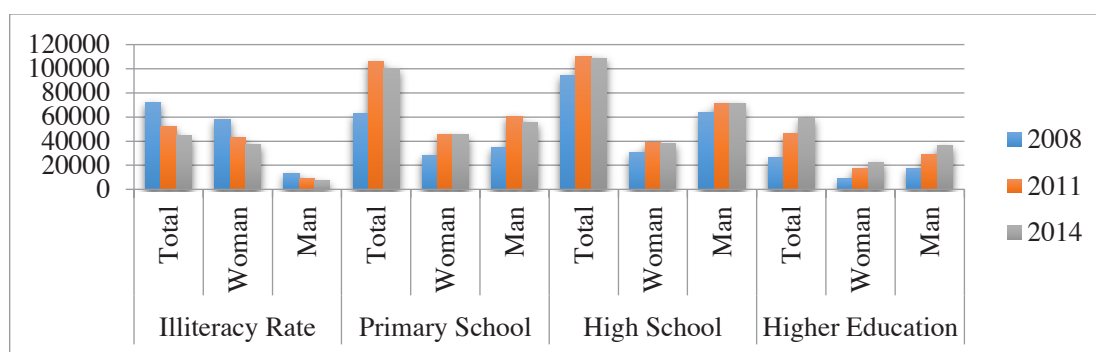


Figure 4. Education Status of Working Population (15+ Age Group) (TUIK, 2014, *Regional Statistics; Education*)

However, the average level of education for the working population is generally in Erzurum primary education or high school; which states that labour intensive productive facilities based on unskilled labourers are common in Erzurum. Even so, the increase in the number of women labourers, especially the educated women, is increasing the social resilience

of the city. They generally work in agricultural sectors in Erzurum and most of them are graduated from primary school. However, especially between 2008 and 2014, the number of more educated women in Erzurum labour market has started to increase (Figure 4). The continuity of this tendency may increase the social resilience of the city in near future.

CONCLUSION

Resilience analyses offer a new approach for the future of the cities regarding the possible shocks the cities may face and their capacities to adapt them. Planning discipline should adopt this approach and try to find new ways to intervene cities through a resilient planning perspective. Thus, this study aims to analyse the urbanization experience of Erzurum through the resilience perspective using economic and social indicators; questioning its capability to adapt.

Plans and efforts to provide a planned development reveal that urbanization policies and practices of Erzurum create fragilities which generate ecological risks and make the city unprovided for possible shocks, risks and threats. The analysis indicates that the economy of the city has the tendency to grow, based on service sector. Thus, the capital accumulation is provided through service sector in Erzurum. However, this accumulated capital cannot be transferred to productive facilities in the city; which makes it vulnerable to any crises.

⁴ Age dependency ratio indicates the ratio of young people (aged between 0 and 14) and elderlies (aged above 65) to the others (the ones aged between 15 and 64).

Actually, the migration of investors to bigger cities from Erzurum after accumulating a significant capital is the explicit signal of such a crisis. Social resilience analysis states that Erzurum is a shrinking city. Erzurum loses its population; especially the educated ones. In addition, the aging in the population increases the dependency ratio of the elderly. All of these characteristics of the city reduce its capacity to resist a possible crisis and recover afterwards.

REFERENCES

- Abel ND, Cumming, HM, Anderies JM, 2006, Collapse and reorganization in socialecological systems: questions, some ideas, and policy implications. *Ecology and Society* 11(1): 17. [online] URL: <http://www.ecologyandsociety.org/vol11/iss1/art17/>
- Adger WN, 2000, Social and ecological resilience: are they related? *Progress in human geography*; 24; 347
- Aguirre BE, 2006, Preliminary Paper 356: On the Concept of Resilience. Disaster Research Centre, University of Delaware
- Baud ISA, Hordjick MA, 2009, Dealing with risks in urban governance: what we can learn from resilience thinking, The 4th International Conference of the International Forum on Urbanism (IFoU) 2009 Amsterdam/Delft The New Urban Question – Urbanism beyond Neo-Liberalism
- Berkes F, Folke C, eds., 1998, *Linking Social and Ecological Systems: Management Practices and Social Mechanisms for Building Resilience*. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press.
- Demircan N, 2010, Mevcut ve Öneri Kentsel Dönüşüm Projelerinin Peyzaj Mimarlığı Açısından İncelenmesi, Erzurum Örneği, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Doğanay H, 1983, Erzurum'un Şehirsel Fonksiyonları ve Başlıca Planlama Sorunları, Doçentlik tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
- Dursun D, 2015, The Effects of Restructuring in the Property Development Sector on Urban Processes: A Case Study on Erzurum and Kayseri, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Kentsel Politika Planlaması ve Yerel Yönetimler Anabilim Dalı, ODTÜ
- Dursun D, Yılmaz S, Yılmaz H, Irmak A, Demir M., Yavaş M, 2015, Hava Kirliliğinde Ekolojik Koridor Senaryoları: Erzurum Kenti, Rana Medya, Erzurum
- Eraydın A, 2010, Resilience Thinking for Urban Analysis and Planning: An Exploratory Research On Istanbul, 24th AESOP Annual Conference, Finland
- Eraydın A, Durmaz B, Erdem A, Yaman C, Yavuz B, 2011, The concept of Resilience: Ankara region case study, Bölge Planlama Stüdyosu Yayınlanmamış Çalışma Raporu, Bölge Planlama Yüksek Lisans Programı, ODTÜ, Ankara
- Erzurum İli Analitik Etüd Raporu, 1965, İller Bankası Yayını, Güzel Sanatlar Matbaası, Ankara
- Folke C, Carpenter S, eds, 2000, Resilience and sustainable development: building adaptive capacity in a world of transformations, Stockholm, Edita Norstedts Tryckeri AB.
- Hill EW, Wial H, Wolman H, 2008, Exploring Regional Economic Resilience, Working Paper 2008-04, University of California, USA
- Maguire B, Hagan P, 2007, Disasters and Communities: Understanding Social Resilience. *The Australian Journal of Emergency Management*, 22(2), 16-20.
- Resilience Alliance, 2007, *Urban Resilience Research Prospectus*, CSIRO, Australia — Arizona State University, USA — Stockholm University, Sweden
- SGK İstatistik Yıllıkları, 2014, www.sgk.gov.tr/wps/portal/tr/kurumsal/istatistikler
- TÜİK, 2013, Seçilmiş Göstergelerle Erzurum, Türkiye İstatistik Kurumu Yayını, Ankara
- TÜİK, 2013- 2014, Bölgesel İstatistikler
- TÜİK, 2011, Hanehalkı İşgücü Anketleri
- TÜİK, 2014, Gayri Safi Katma Değer Bölgesel Sonuçlar 2004-2011
- TÜİK, 2015, www.tuik.gov.tr
- Walker B, Salt D, Reid W, 2006, Resilience thinking: sustaining ecosystems and people in a changing World, Island Pr.

Farklı Ekim Oranlarının Mısır-Soyanın Birlikte Üretimine Bazı Agronomik ve Verim Özellikleri Üzerine Etkisi*

Serap KIZIL AYDEMİR¹

ÖZET: Bu çalışmanın amacı, Bilecik koşullarında yalın ve farklı ekim oranlarında kullanılan soyanın ve mısırın bitkisel özellikleri ile yem verimlerinin incelenmesi ve mısır bitkisinin ekim normunu azaltmadan soyanın katılım oranını belirleyerek otun verim ve kalitesini ve miktarını artırmaktır. 2015 yılında, tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekrarlamalı olarak yürütülen denemede, mısır sıra arası 70, sıra üzeri 15 cm olacak şekilde ekilmiş ve mısır sıra üzerine %30, %50 ve %70 oranlarında soya eklenerek, farklı ekim oranları kullanılarak mısır ve soya birlikte yetiştirilmiştir. Bu araştırma sonucunda; mısırdaki en yüksek bitki boy uzunluğu, yaprak ve sap oranı, ham protein oranı, ham protein verimi ve toplam kuru madde verimi Mısır+%70 soya ekim oranından elde edilmiştir. Ayrıca istatistikî olarak önemli çıkmamakla birlikte, en yüksek yeşil ot ve kuru madde verimi de Mısır+%70 soya ekim oranından elde edilmiştir. Bununla birlikte, sindirim düzeyi çok yavaş ve düşük olduğundan, rasyonda düşük miktarlarda olması istenen ADF ve NDF oranları da Mısır+%70 soya ekim oranından en düşük oranda bulunmuştur. Araştırma sonunda, en yüksek toplam kuru madde verimi, toplam ham protein verimi, kuru madde verimi bakımından alan eş değeri oranı ve ham protein verimi bakımından Mısır+%70 soya ekim oranı uygunluğuna karar verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alan eşdeğer oranı, ekim oranı, mısır, soya.

The Effect of Different Sowing Rates on Some Agronomic and Yield Characteristics of Corn-Soybean Together Production

ABSTRACT: The aim of this study is to investigate the plant characteristics and forage yields of corn and soybeans grown together at simple and different sowing rates in Bilecik conditions and to increase the forage yield and quality by determining the contribution share of soybean without decreasing the sowing norm of corn. In 2015, the experiment was carried out with three replications according to the randomized blocks trial design. The dominant plant corn was planted to be 15 cm over 70 rows between rows and added with 30%, 50% and 70% soybean on the row, soybean is grown together. In this study, the highest plant height, leaf and stem ratio, crude protein ratio, crude protein yield and total dry matter yield were obtained from Corn + 70% soybean cultivation in order to increase forage efficiency and quality. Besides, statistically, the highest green and dry matter yields were obtained from Corn + 70% soybean sowing rate. However, since the level of digestion is very slow and low, the ratio of ADF and NDF required to be in low amounts in the region is found to be lowest in Corn + 70% soybean sowing rate. At the end of the study, the highest total dry matter yield, the total crude protein yield, the dry matter yield rate and the crude protein yield equivalent yield ratio were determined as Corn + 70% soybean seed rate. Bilecik conditions were also favorable for Corn+ 70% soybean cultivation rates in order to obtain good quality forage and to increase the field use intensity.

Keywords: Corn, land equivalent ratio, soybean, seeding rate.

¹ Serap KIZIL AYDEMİR (0000-0003-0291-8598), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Serap KIZIL AYDEMİR, serap.kizil@bilecik.edu.tr

* Bu çalışma 19-22 Ekim 2017 tarihinde Afyon-Türkiye’de düzenlenen 4. Ulusal Tarım Kongre’sinde sunulmuş ve kongre özet kitabında yayımlanmıştır.

GİRİŞ

Hayvanlarımız yeterli ve dengeli beslenememektedir. Bunun başlıca nedenleri çayır-mera alanlarının yetersiz olması, yem bitkileri ekiliş alanlarının yeterli düzeyde olmaması ve diğer yem kaynaklarının da sınırlı olmasıdır. Yem üretimini artırabilmek için yeni üretim tekniklerini kapsayan alternatif yöntemlerin geliştirilmesi gereklidir. Geliştirilmesi hedeflenen üretim teknikleri ile üretimi artırmanın yolu ekolojik koşullara bağlı olarak yılda aynı tarlada birden çok ürün elde etmekten geçmektedir. Bu ise iki ana ürün arasında geçen sürede başka bir ürünün yetiştirilmesi ile sağlanabildiği gibi, aynı alan ve aynı zamanda birden fazla bitkinin birlikte yetiştirilmesi olarak tanımlanan birlikte ekim sistemleri ile de gerçekleştirilebilmektedir Rao and Willey (1983); Francis (1985). Aynı şekilde başka bir alternatifde buğdaygil yem bitkileri ile baklagil yem bitkilerini karışım olarak birlikte yetiştirmektir. Bu şekildeki karışımlarla hem verim artmakta, hem de hayvan beslenmesi açısından önemli olan karbonhidrat ve protein oranı dengeli yem elde edilebilmektedir Kavut ve ark. (2014). Baklagillerle buğdaygillerin birlikte yetiştirilmesi ile birim alandan elde edilebilecek toplam verim artmakta, aynı zamanda topraktaki bitki besin elementlerinin daha etkin kullanılması sağlanarak ürün çeşitliliğine bağlı olarak oluşabilecek risk faktörleri de azalmaktadır Rao and Willey (1983); Akman (1993). Su ve besin elementlerinin yeterli olduğu durumlarda, bitkinin yeşil aksamı tarafından tutulan ışık toplam kuru madde üretimini belirler. Bitki yetiştiriciliği açısından çok önemli olan ışık, kloroplastlar tarafından tutulmadığı için depo edilemez ve kaybolur. Bitki aksamı arasından geçerek toprağa ulaşan ışık miktarını azaltabilmek için, birlikte yetiştirilmeye uygun bitki türlerini seçerek, birlikte yetiştirilme teknikleri kullanılmalıdır Pekşen ve Gülümser (1995). Mısır ile soyanın birlikte yapılan silajlarında, protein içeriği, enerji içeriği ve lezzetliliği artığı için ideal bir silaj elde edilmektedir Kılıç (2010). Soya bitkisinin tek başına silajı yapıldığı zaman, kokusunun hoş olmaması ve lezzetsiz olmasından dolayı hayvanlar tarafından tüketilememektedir ve fermantasyonunu düzenli olmamaktadır. Bu nedenle, mısır, sorgum veya sudan otu ile karışık ekilerek de silajının yapılması daha uygun olur Ayaşan (2011).

Sulama imkanının olduğu, Marmara Bölgesi gibi benzer ekolojik koşullarda mısır-soya birlikte

ekiminden yüksek kaliteli kaba yem elde edilebilir. Bu araştırmada amaç, yeşil ot yada silajlık materyal elde etmek amacıyla dominant bitki olan Mısır bitkisinin ekim oranını azaltmadan silajlık soyanın en uygun katılım pay oranını belirlemektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu araştırma 2015 yılında, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Araştırma ve Deneme tarlasında yürütülmüştür. Bilecik ili Metroloji İstasyonundan alınan değerlere göre; araştırmanın gerçekleştirildiği 2015 yılının Mayıs, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında ortalama sıcaklık, sırasıyla 17.4, 23.2, 24.3 ve 22.4 °C değerleri ile uzun yıllar ortalaması ortalama sıcaklık, (sırasıyla 15.9, 21.9, 21.7 ve 18.9 °C) değerlerinden yüksek olduğu Haziran ayında ise 19.3 °C değerleri ile uzun yıllar ortalamasından (19.7 °C) düşük olduğu saptanmıştır. Aynı yıl Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında oransal nem ise, sırasıyla % 62.5, 74.6, 61.9, 63.3, 66.0 değerleri ile uzun yıllar ortalamasından (sırasıyla % 66.8, 64.3, 64.6, 65.6, 64.9) yüksek olduğu saptanmıştır. 2015 yılının Mayıs, Ağustos aylarında toplam yağış ortalaması ise, sırasıyla 84.9, 27.2 mm değerleri ile uzun yıllar ortalamasından (45.2, 10.3 mm) yüksek olduğu, Haziran, Temmuz ve Eylül aylarında ise 21.9, 19.3, 22.1 mm değeri ile uzun yıllar ortalamasından (37.3, 23.8, 26.5 mm) düşük olduğu tespit edilmiştir. Araştırmanın yapıldığı Bilecik lokasyonundan, toprak numune alma yöntemine göre alınan örneklerde, toprak analizi Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü Toprak Analiz Laboratuvarında yaptırılmıştır. Bu analiz sonucuna göre, Bilecik lokasyonunun toprağı, kumlu tınlı, orta alkali ve orta tuzludur. Toprağın kireç (% 8.30) ve organik madde miktarı (% 1.50) ortadır. Fosfor (3.50 kg da⁻¹) ve potasyum (1.10 kg da⁻¹) miktarı ise azdır. Bu denemede Syngenta L.T Ş. ait Sylucroso mısır çeşidi ve Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsüne ait Yeşilsoy soya çeşidi materyal olarak kullanılmış ve 18.05.2015 tarihinde ekim yapılmıştır. Tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekrarlamalı olarak yürütülen denemede, dominant bitki olan mısır sıra arası 70 sıra üzeri 15 cm olacak şekilde ekilmiş ve mısır sıra üzerine saf soyada kullanılan tohumluk miktarının %30, %50 ve %70'i olacak şekilde soya eklenerek farklı ekim oranlarında yetiştirilmiştir. Ayrıca kontrol

amaçlı yalın mısır (2.5 kg da⁻¹ tohum olacak şekilde) ve yalın soya (10 kg da⁻¹ tohum olacak şekilde) parselleri oluşturulmuştur. Saf mısır ve saf soya parsellerinde ekim, mısırdaki 15 cm sıra üzeri ve 70 cm sıra aralıklı 5 m uzunluğundaki 4 sraya (14.285 bitki da⁻¹), soya çeşitlerinde ise, 5 cm sıra üzeri ve 35 cm sıra aralıklı yine 5 m uzunluğundaki 4 sraya (57.150 bitki da⁻¹) elle yapılmıştır. Tüm deneme parsellerinde hasada kadar elle yabancı ot savaşı ve mısırdaki püsküller çıkıncaya kadar 4 defa sulama yapılmıştır. Araştırmada mısır ve soyada incelenen özelliklere ait gözlem değerleri Tansı (1987) 'nın belirttiği metotlar esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Mısır bitkisi için bitki süt olum dönemine geldiğinde hasattan hemen önce gerek saf parsellerden ve gerekse soya ile birlikte ekili olduğu parsellerden rastgele seçilen 10 bitkide bitki boyu, bitkide yaprak oranı, sap oranı ve koçan oranı saptanmıştır. Daha sonra kenar tesiri çıkarıldıktan sonra ot hasadı yapılarak yeşil ot verimi hesaplanmıştır hasat sırasında yeşil bitki örnekleri alınmış 70°C de 48 saat kurutularak kuru madde verimleri hesaplanmıştır. Kuru bitki örnekleri öğütülerek ham protein, ADF ve NDF analizleri yapılmıştır. Kuru madde verimleri ham protein oranları ile çarpılarak ham protein verimleri hesaplanmıştır. Soyada ise, yalın soya parsellerinde ve karışık ekim parsellerinde 10 bitkide bitki boyu, bitkide yaprak, sap ve bakla oranı belirlenmiştir. Daha sonra kenar tesiri çıkarıldıktan sonra ot hasadı yapılarak yeşil ot verimi hesaplanmıştır hasat sırasında yeşil bitki örnekleri alınmış 70°C de 48 saat kurutularak kuru madde verimleri hesaplanmıştır. Kuru bitki örnekleri öğütülerek ham protein, ADF ve NDF analizleri yapılmıştır. Kuru madde verimleri ham protein oranları ile çarpılarak ham protein verimleri hesaplanmıştır. Ham protein analizleri "Kjeldahl Yöntemi" ile yapılmıştır Akyıldız (1984). Ham protein oranları 6.25 katsayısı ile çarpılarak hesaplanmıştır. Bitkilerde hücre duvarı bileşenleri: (ADF ve NDF analizleri) Ankom Fiber Analiz cihazından (Fiber Analyser, ANKOM marka, A220 model) yararlanılarak yapılmıştır Van Soest (1994). Toplam (mısır+soya) verim değerleri karışık parsellerde her iki bitkiye ait verimler toplanarak hesaplanmıştır. Alan kullanım etkinliğinin saptanması amacıyla karışık ekim parselleri için alan eş değer oranı (AEO) değerleri,

AEO (Alan Eşdeğer Oranı): Karışık yetiştirmede elde edilen verimin, bitkileri saf yetiştirmede elde edilebilmesi için gerekli alan miktarını gösteren oran

olarak aşağıdaki formül uyarınca saptanmıştır Tansı (1987). $AEO = \frac{[(\text{Birlikte ekimdeki mısır verimi}) / (\text{Yalın ekimdeki mısır verimi})] + [(\text{Birlikte ekimdeki soya verimi}) / (\text{Yalın ekimdeki soya verimi})]}{2}$ değerlerin toplanması yolu ile hesaplanmıştır. AEO>1 uygulanan sistem alan kullanım intensitesini arttırmakta, AEO=1 uygulanan sistem alan kullanım intensitesini etkilememekte, AEO<1 uygulanan sistem alan kullanım intensitesini azaltmaktadır.

2015 yılına ait veriler Tesadüf Blokları Deneme Deseni'ne göre varyans analize tabi tutulmuş ve önemlilik testlerinde %1 ve %5, farklı grupların belirlenmesinde ise %1 olasılık düzeyi kullanılmıştır. Bütün hesaplamalar MSTATC programında yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Soyanın farklı ekim oranlarında mısır ile birlikte yetiştirildiği ve her iki bitkinin de yalın olarak ekildiği bu çalışmada, ekim oranları açısından; mısırın bitki boyu ortalama değerleri arasında istatistikî olarak % 0.01 düzeyinde önemli farklar bulunmuştur. Bununla birlikte, mısırdaki en yüksek bitki boyu Mısır+%70 soya uygulamasından 343.5 cm değeri ile elde edilirken, en düşük bitki boyu uzunluğu 283.5 cm değeri ile saf mısır uygulamasından elde edilmiştir. Soyanın bitki boyu uzunluğu ortalama değerleri arasında istatistikî olarak önemli farklar bulunmamakla beraber soyanın bitki boyu uzunlukları 92.6 (Mısır+70 soya uygulaması)-66.3 (saf soya uygulaması) cm arasında değişmiştir. Çizelge 1'de de izlendiği üzere bitki sıklığındaki artışı bitki boyunun uzamasına neden olmaktadır ve bitki boyu uzunlukları gölgeleme baskısı ile artmaktadır. Bitki sıklığı azaldıkça bitkilere ulaşan ışık artmakta ve fazla ışık, alt boğumlardaki odunlaşmayı teşvik ederek bitki boyunun kısalmasına neden olmaktadır Sencar ve ark. (1994). Düşük ekim sıklığında mısırdaki bitki boyunun kısalmasını bildiren başka araştırmacılar da vardır Enyi (1973); Akman ve Sencar (1991). Soya ile birlikte ekilen mısırdaki Erdoğan ve ark. (2013) ve Hirpa (2013) bitki boyunun arttığını vurgulamışlardır.. Mısır yaprak oranı, sap oranı ortalama değerleri arasında istatistikî olarak % 0.01 düzeyinde önemli farklar bulunmuştur. Bununla beraber mısırın koçan oranı ortalama değerleri aralarında ise istatistikî açıdan önemli bir fark bulunmamıştır (Çizelge 1). Mısırdaki en fazla yaprak oranı %24.5 değeri ile Mısır+%70

soya uygulamasından elde edilirken, en düşük yaprak oranı %20.2 değeri ile saf mısır uygulamasından elde edilmiştir. En fazla sap oranı %50.8 değeri ile saf mısır uygulamasından elde edilirken, en az sap oranı ise %42.6 değeri ile Mısır+%70 soya uygulamasından elde edilmiştir. Koçan oranı değerleri ise %32.8-29 arasında değişmiştir. Görüldüğü üzere, bitki sıklığı arttıkça yaprak oranı ve koçan oranı artmış sap oranı ise azalmıştır. Soyanın, yaprak oranı (% 0.01), sap oranı (% 0.05) ve bakla oranı (% 0.01) ortalama değerleri aralarında istatistikî açıdan önemli bir fark bulunmuştur. Soya bitkisinde en yüksek yaprak ve bakla oranı sırasıyla %43.7 ve %9.4 ortalama

değerleri ile saf soya ekim sistemi uygulamasından elde edilirken, en düşük yaprak ve bakla oranı sırasıyla %33.9 ve %2.1 ortalama değerleri ile Mısır+%70 soya ekim sistemi ve Mısır+%30 soya ekim sistemi uygulamalarından elde edilmiştir. En fazla sap oranı ise, %61.6 ortalama değerleri ile Mısır+%70 soya ekim sistemi uygulamasından elde edilirken, en düşük sap oranı %54.6 ortalama değerleri ile saf soya ekim sistemi uygulamasından elde edilmiştir. Görüldüğü üzere, soya bitkisinin, saf ekimlerinde yaprak ve bakla oranı artarken, sap oranı azalmıştır, mısırla olan karışımlarımda ise mısırın gölge etkisi ile soyanın yaprak ve bakla oranı azalmış, sap oranı artmıştır.

Çizelge 1. Mısır ve Soya Bitkisinden elde edilen ortalama bitki boyu, yaprak, sap, koçan, bakla oran değerleri.

Ekim Oranları	Mısır				Soya			
	Bitki Boy Uzunluğu (cm)	Yaprak Oranı (%)	Sap Oranı (%)	Koçan Oranı (%)	Bitki Boy Uzunluğu (cm)	Yaprak Oranı (%)	Sap Oranı (%)	Bakla Oranı (%)
Saf Mısır	283.5 C	20.2C	50.8A	29.0				
Mısır+%30	298.5 BC	20.5BC	50.3AB	29.1	67.8	39.5 B	60.0 A	2.1 B
Mısır+%50	310.9 B	21.9B	46.2BC	31.8	74.1	38.3 B	58.5 AB	3.2 B
Mısır+%70	343.5 A	24.5A	42.6C	32.8	92.6	33.9 C	61.6 A	3.1 B
Saf Soya					66.3	43.7 A	54.6 B	9.4 A
Ortalama	309.1	21.81	47.5	30.7	75.2	38.8	58.7	4.4
LSD	19.41**	1.483**	4.352**	Ö.D.	Ö.D.	3.753**	4.280*	1.936**
CV (%)	2.07	2.25	3.03	5.52	12.77	3.19	3.65	14.40

*: P<0.05 **: P<0.01 Ö.D.:Önemli Değil

Mısır ve soyanın saf ve farklı ekim oranlarında birlikte yetiştirildiği bu çalışmada, mısırın çiçeklenme gün sayısı 60 gün, soyanın çiçeklenme gün sayısı 62 gün olarak bulunmuştur (Çizelge 2). Görüldüğü üzere mısır ve soya bitkileri hemen hemen eş zamanlı çiçeklenmiş ve eş zamanlı hasat olgunluğuna ulaşmıştır. Ekim oranları açısından; mısırın yeşil ot verimi ve kuru madde verimi ortalama değerleri arasında istatistikî olarak önemli bir fark bulunmamakta birlikte yeşil ot verimleri 1028.0 (Mısır+%70 soya uygulaması)-8590.5 (Saf mısır uygulaması) kg/da arasında, kuru madde verimleri ise 2561.5 (Mısır+%70 soya uygulaması)-2074.7 (Saf mısır uygulaması) kg/da arasında değişmiştir. Mısırın yeşil ot ve kuru madde verimleri değerlerindeki artışlar,

mısırın bitki boy uzunluğu ve yaprak oranındaki artışlara paralellik göstermiştir. Sonuçlarımız Erdoğan ve ark. (2013) ve Hirpa (2013)'nin bulguları ile örtüşür niteliktedir. Soyanın yeşil ot verimi ve kuru madde verimi ortalama değerleri arasında ise istatistikî olarak % 0.01 düzeyinde önemli farklar bulunmuştur (Çizelge 2). Soyada en yüksek yeşil ot verimi ve kuru madde verimi sırasıyla 3223.8 kg da⁻¹, 1169.0 kg da⁻¹ ortalama verim değerleri ile saf soya uygulamasından elde edilirken, en düşük yeşil ot verimi ve kuru madde verimi sırasıyla, 847.6 kg da⁻¹, 307.3 kg da⁻¹ ortalama verim değerleri ile Mısır+%30 soya ekim oranı uygulamasından elde edilmiştir.

Çizelge 2. Mısır ve Soya Bitkisinden elde edilen ortalama yeşil ot ve kuru madde değerleri.

Ekim Oranları	Mısır			Soya		
	Çiçeklenme Gün Sayı (gün)	Yeşil Ot Verimi (kg da ⁻¹)	Kuru Madde Verimi (kg da ⁻¹)	Çiçeklenme Gün Sayısı (gün)	Yeşil Ot Verimi (kg da ⁻¹)	Kuru Madde Verimi (kg da ⁻¹)
Saf Mısır	60	8590.5	2074.7			
Mısır+%30	60	8984.3	2083.8	62	847.6 B	307.3 B
Mısır+%50	60	9452.4	2272.2	62	1019.1 B	374.1 B
Mısır+%70	60	10281.0	2561.5	62	1166.6 B	431.1 B
Saf Soya				62	3223.8 A	1169.0 A
Ortalama	60	9327.0	2248.1	62	1564.3	570.4
LSD	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.	1093.0**	304.8**
CV (%)		6.62	8.22		23.07	17.66

*:P<0.05 **: P<0.01 Ö.D.:Önemli Değil

Mısır ve soyanın saf ve farklı ekim oranlarında birlikte yetiştirildiği bu çalışmada, ekim oranları bakımından, mısırın ADF oranları (P<0.05), NDF oranları(P<0.01), ham protein oranları (P<0.01) ve ham protein verimi (P<0.05) ortalama değerleri arasında istatistikî açıdan önemli bir fark bulunmuştur (Çizelge 3). Mısırdaki en yüksek ADF oranı %35.53 değeri ile, en yüksek NDF oranı ise %55.80 değeri ile, saf mısır ekim oranından elde edilirken, en düşük ADF oranı %32.27 değeri ile, en düşük NDF oranı ise %48.67 değeri ile Mısır+%70 soya ekim oranından elde edilmiştir. Mısırdaki en yüksek protein oranı % 9.88 değeri ile, en yüksek ham protein verimi 252.49 kg/da değeri ile Mısır+%70 soya ekim oranından elde edilirken, en düşük ham protein oranı % 8.87 ve en düşük ham protein verimi ise 184.07 kg da⁻¹ değeri ile saf mısır ekim oranı

uygulanmasından elde edilmiştir. Tansı (1987) birlikte ekimde mısır ham protein oranının yalın ekime göre daha fazla olduğunu belirlemiştir, buda sonuçlarımızla örtüşmektedir. Soya da ekim oranları bakımından, ham protein oranları (P<0.01) ve ham protein verimi (P<0.01) ortalama değerleri arasında istatistikî açıdan önemli bir fark bulunurken, ADF oranları ve NDF oranları bakımından ise istatistikî açıdan önemli bir fark bulunmamıştır. En yüksek ham protein oranı %33.80 ortalama değeri ile, en yüksek ham protein verim değeri ise 394.80 kg da⁻¹ ortalama değeri ile saf soya ekim oranından elde edilirken, en düşük ham protein oranı %30.55 değeri ile, en düşük ham protein verim değeri ise 92.58 kg da⁻¹ ortalama değeri ile Mısır+%30 soya ekim oranı uygulanmasından elde edilmiştir.

Çizelge 3. Mısır ve Soya Bitkisinden elde edilen ortalama ADF, NDF, ham protein oranı ve ham protein verimi değerleri.

Ekim Oranları	Mısır				Soya			
	ADF (%)	NDF (%)	Ham Protein Oranı (%)	Ham Protein Verimi (kg da ⁻¹)	ADF (%)	NDF (%)	Ham Protein Oranı (%)	Ham Protein Verimi (kg da ⁻¹)
Saf Mısır	35.53 A	55.80 A	8.87 B	184.07 B				
Mısır+%30	35.40 A	52.77 B	8.93 B	186.14 B	29.57	44.63	30.20 B	92.58 B
Mısır+%50	33.87 AB	50.97 C	9.45 AB	215.42 B	28.40	43.80	31.17 B	116.65 B
Mısır+%70	32.27 B	48.67 D	9.88 A	252.49 A	29.83	44.73	31.13 B	134.13 B
Saf Soya					28.10	43.77	33.80 A	394.80 A
Ortalama	34.267	52.050	9.28	209.53	28.98	44.23	31.57	184.55
LSD	1.775*	1.707**	0.6443*	36.03*	Ö.D.	Ö.D.	2.331**	95.46**
CV (%)	2.59	1.08	3.48	8.61	2.83	1.60	2.44	17.09

*:P<0.05 **: P<0.01 Ö.D.:Önemli Değil

Soyada ADF oranları %29.83-%28.10 değerleri arasında, NDF oranları %44.73-%43.77 değerleri arasında (Mısır+%30 soya - saf soya) değişmiştir. Yemin kalitesi, hayvanların yemleme davranışını, yem tüketim miktarını, yemin sindirilebilirliğini ve hayvansal ürüne dönüştürülmesini etkiler. Yem kalitesi, yemin fiziksel, kimyasal ve biyolojik değerleri ile hesaplanır. Yemin ADF ve NDF oranı yükseldikçe sindirilebilirliği azalmaktadır, bu nedenle rasyonda yemin ADF ve NDF değerlerinin düşük olması istenir Van Soest (1994). Bu bilgiler ışığında, karışık ekimlerde Mısır+%70 soya ekim oranının daha yüksek besleme değerine sahip oldukları söylenebilir. Soyada ADF oranları %29.83-%28.10 değerleri arasında, NDF oranları %44.73-%43.77 değerleri arasında (Mısır+%30 soya - saf soya) değişmiştir. Bu bilgiler ışığında, karışık ekimlerde Mısır+%70 soya ekim oranının besleme değerinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

Mısır ve soyanın saf ve farklı ekim oranlarında birlikte yetiştirildiği bu çalışmada, ekim oranları bakımından, toplam kuru madde verimi ortalama değerleri, AEO (kuru madde verimi) ortalama değerleri, toplam ham protein verimi ortalama değerleri

ve AEO (ham protein verimi) ortalama değerleri arasında istatistikî açıdan % 0.01 seviyesinde önemli bir fark bulunmuştur. En yüksek toplam kuru madde verimi 2992.63 kg da⁻¹ değeri ile Mısır+%70 soya ekim oranından elde edilirken, en düşük toplam kuru madde verimi 1169.00 kg da⁻¹ değeri ile saf soya ekim oranından elde edilmiştir. En yüksek toplam ham protein verimi 394.8 kg da⁻¹ ortalama değeri ile saf soya ekim sisteminden elde edilirken, bu değeri 386.63 kg da⁻¹ ortalama değeri ile Mısır+%70 soya ekim sistemi izlemiştir. En düşük toplam ham protein verimi 184.07 kg da⁻¹ değeri ile saf mısır ekim oranından elde edilmiştir. Allen ve Obura (1983) ve Bryan ve Materu (1987) yaptıkları araştırmalarda balkagil buğdaygil birlikte ekimlerinde, baklagil ekim sıklığındaki artışların toplam yem verim değerlerini artırdığını bildirmektedirler, bu sonuçlar elde ettiğimiz sonuçlar ile örtüşmektedir. En yüksek kuru madde verimi ve ham protein verimi bakımından alan eş değerlik oranı sırasıyla 1.61 ve 1.72 değerleri ile Mısır+%70 soya ekim oranından elde edilmiştir bu sonuç, Mısır+%70 soya ekim oranının diğer ekim oranlarına göre daha elverişli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4. Mısır ve Soya Bitkisinden elde edilen ortalama toplam kuru madde verimi, AEO (kuru madde verimi), toplam ham protein verimi ve AEO (ham protein verimi) değerleri.

Ekim Oranları	Toplam Kuru Madde Verimi (kg da ⁻¹)	AEO (Kuru Madde Verimi)	Toplam Ham Protein Verimi (kg da ⁻¹)	AEO (Ham Protein Verimi)
Saf Mısır	2074.70 B	1.00 C	184.07 C	1.00 C
Mısır+%30	2391.04 B	1.27 B	278.72 BC	1.25 BC
Mısır+%50	2646.33 AB	1.42 AB	332.07 AB	1.47 AB
Mısır+%70	2992.63 A	1.61 A	386.63 A	1.72 A
Saf Soya	1169.00 C	1.00 C	394.8 A	1.00 C
Ortalama	2818.43	1.58	394.08	1.61
LSD	563.4**	0.2708**	99.61**	0.2872**
CV (%)	8.25	7.05	10.44	7.49

*:P<0.05 **: P<0.01 Ö.D.:Önemli Değil

SONUÇ

Yem verimi ve kalitesini artırmak amacıyla, mısır ekim oranını değiştirmeden farklı oranlarda soya ilavesiyle yapılan araştırma sonucunda; 60 günde çiçeklenen Mısırdaki en yüksek bitki boy

uzunluğu, yaprak ve sap oranı, yeşil ot verimi, kuru madde verimi, ham protein oranı, ham protein verimi ve toplam kuru madde verimi Mısır+%70 soya ekim oranından elde edilmiştir. Ayrıca, rasyonda sindirim düzeyi çok yavaş ve düşük olduğundan, düşük

miktarlarda olması istenen ADF ve NDF oranları da Mısır+%70 soya ekim oranından en düşük oranda bulunmuştur. 62 günde çiçeklenen soya da ise en yüksek yaprak ve bakla oranı, yeşil ot verimi, kuru madde verimi, ham protein oranı, ham protein verimi ve toplam ham protein verimi ortalama değerleri saf soya ekim sisteminden elde edilmiştir.

Araştırma sonunda, en yüksek toplam kuru madde verimi, toplam ham protein verimi, kuru madde verimi bakımından alan eş değerlik oranı ve ham protein verimi bakımından alan eş değerlik oranı Mısır+%70 soya ekim oranında belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, yem verimi ve kalitesini artırmak ayrıca alan kullanım intensitesini arttırmak amacıyla, Mısır+%70 soya ekim sistemi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akman Z, 1993. Modern Tarımda Karışık Ekimin (Intercropping) Rol. (Horwith, 1983 'den çeviri) Hasat Dergisi, Ekim, Sayı 101, 39-43.
- Akman Z ve Sencar Ö, 1991. Şeker Mısırında (*Zea mays saccharata* Sturt) Ekim Sıklığı ve Ekim Zamanının Verim ve Diğer Agronomik Karakterler üzerine Etkileri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Tokat Ziraat Fak. Dergisi, Cilt 7:(1), 25-36.
- Akyıldız R, 1984. Yemler Bilgisi Laboratuvar Kılavuzu, 213. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları. 895, Ankara.
- Allen JR and Obura RK, 1983. Yield of Corn, Cowpea and Soybean under Different Intercropping Systems. *Agronomy Journal*, 75(6); 1005-1009.
- Ayaşan T, 2011. Soya silajı ve hayvan beslemede kullanımı. *Erciyes Univ. Vet. Fak. Derg.* 18(3): 193-200.
- Bryan WB and Materu MB, 1987. Intercropping Maize with Climbing Beans, Cowpeas and Velvet Beans. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 159(4); 245-250.
- Enyi BAC, 1973. Effects of Intercropping Maize or Sorghum with Cowpeas, Pigeonpeas or Beans. *Expl. Agric.*, 9:83-90.
- Erdoğan İ, Altınok S ve Genç A, 2013. Farklı sıralara ekilen mısır ve soya bitkisinde ekim oranlarının bazı bitkisel özellikler ve yem verimine etkileri. *Biyoloji Bil. Araştırma Dergisi*, ISSN: 1308-3961, 6(1): 6-10, Ankara.
- Francis CA, 1985. Intercropping-Competititon and Yield Advantage. *Cropping Systems*, Rodale Research Center, Box 323, RD1, Kutztown, PA 19530.
- Hirpa T, 2013. Effect of interceding date on growth and yield of three legume crops intercropped with maize (*Zea mays*). *Journal of Biological and Chemical Research*, ISSN0970-4973 Ms30/2/84/2013, ISSN2319-3077 (Online Electronic), 30(2): 652-673, Ethiopia, <http://www.jbcr.in>, Erişim Tarihi: 10.01.2015.
- Kavut YT, Geren H, Soya H, Avcıoğlu R ve Kır B, 2014. Karışım Oranı ve Hasat Zamanlarının Bazı Yıllık Baklagil Yembitkileri ile İtalyan Çimi Karışımlarının Kışlık Ara Ürün Performansına Etkileri. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.* 51 (3):279-288.
- Kılıç A, 2010. Silo Yemi Öğretimi (Öğretim, Öğrenim ve Uygulama Önerileri), Hasat Yayıncılık, 264 s.
- Pekşen E ve Gülümser A, 1995. Karışık Ekimin Karadeniz Bölgesi Tarımındaki Önemi ve Bazı Yemelik Baklagil ve Buğdaygil Bitkilerinin Karışık Ekimde Kullanılabilme İmkânları. Karadeniz Bölgesi Tarımının Geliştirilmesinde Yeni Teknikler Kongresi, 307-315, 10-11 Ocak, Samsun.
- Rao MR and Willey R W, 1983. Effects of Pigeonpea Plant Populations and Row Arrangement in Sorghum / Pigeonpea Intercropping. *Field Crops Res.*, 7:203-12.
- Sencar Ö, Gökmen S, Yıldırım A, Kandemir N, 1994. Tarla Bitkileri Üretimi. G.O.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları:3, Ders Kitabı:3: s.16-17, Tokat.
- Tansı V, 1987. Çukurova Bölgesinde Mısır ve Soyanın İkinci Ürün Olarak Değişik Ekim Sistemlerinde Birlikte Yetiştirilmesinin Tane ve Hasıl Verimine Etkisi Üzerinde Araştırmalar. Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana.
- Van Soest PJ, 1994. *Nutritional Ecology of the Ruminant* (2nd Ed.). p. 528. Cornell University Press. Ithaca, N.Y.

Sera Gazı Salınımı ve Çevre Kirliliğinin Azaltılması Yönünden Yemlik Baklagillerin Önemi

Zeki ACAR¹, Mehmet CAN¹, Özlem ÖNAL AŞÇI², Erdem GÜLÜMSER³, Gülcan KAYMAK¹, İlknur AYAN¹

ÖZET: Nüfus, şehirleşme oranı ve gelir artışı gibi nedenlerle yüksek kaliteli gıdalara (özellikle hayvansal gıdalar) olan talep dünya genelinde artmaktadır. Bu artışın gelecek yıllarda da sürmesi beklenmektedir. Bu durum gıda üretiminin artırılması ve çevresel yönden sürdürülebilir bir sisteme oturtulması gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Son yüzyılda, atmosferdeki CO₂ düzeyi yaklaşık 100 ppm, dünyanın ortalama ısısı 0.9 °C ve deniz suyu seviyesi 20 cm kadar yükselmiştir. Hayvancılık faaliyetleri, tarımsal kimyasallar, çeltik tarımı, tarımda kullanılan makineler ve anız yakma gibi bazı tarımsal faaliyetler önemli düzeyde sera gazı salınımına neden olmaktadır. Yürütülen birçok araştırmanın sonuçlarına göre, ekim nöbeti sistemlerinde ve hayvan beslemede yemlik baklagillerin kullanılması, sera gazı salınımı ve çevresel kirliliği önemli oranda azaltmaktadır. Bitkisel üretimde en sınırlayıcı element azottur ve tarımda kullanılan azotlu gübrelerin üretiminde çok yüksek oranda sera gazı salınımına neden olan fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Azotlu gübrelerin yerine, simbiyotik yolla N₂ bağlayan baklagillerin tarım sistemine dahil edilmesi, daha çevre dostu ve sürdürülebilir bir uygulamadır. Baklagiller simbiyotik yolla yılda hektara 100-380 kg N bağlayabilme yeteneğindedirler. Hayvancılık, sindirim sistemi fermentasyonu, atık gübreler ve diğer üretim faaliyetleri sırasında ortaya çıkan CO₂, CH₄ ve N₂O nedeniyle, tarımsal kökenli sera gazı salınımının en önemli kaynağıdır. Yemlik baklagillerin hayvan rasyonlarına katılması verimliliği artırırken, aynı zamanda et ve süt üretiminde CH₄ ve N₂O salınımını azaltmakta ve karbon tutumunu da artırmaktadır. Dünya genelinde antropojenik CH₄ salınımının yaklaşık % 21-25'i hayvan sindirim sisteminde üretilmektedir. Bazı yemlik baklagiller bünyelerinde tanen ve polifenoloksidaz gibi ikincil metabolitler bulundurlar. Bu maddeler hayvanın sindirim sisteminde metan oluşumunu azaltırlar ve ayrıca sindirilemeyen azotu idrar yerine dışkıya yönlendirirler. İdrardaki N hızlıca N₂O'ya dönüşüp, sera gazı olarak atmosfere geçerken, dışkıdaki azot organik madde olarak toprakta depolanır. Çayır-mera alanlarının ana bileşenlerinden olan yemlik baklagiller toprak-bitki-hayvan-atmosfer sisteminin farklı aşamalarında çok önemli katkı sağlarlar.

Anahtar Kelimeler: Baklagil, Kirlilik, Küresel ısınma, Sera gazı.

Mitigating Effects of Forage Legumes on Greenhouse Gases Emission and Some Pollutants

ABSTRACT: The demand for high quality foods is increasing due to increase of urbanization, population and disposable income. Thus increased global food production is required and this increase must be achieved through environmentally sustainable production systems. It is a fact that CO₂ concentration of atmosphere about 100 ppm, average global temperature about 0.9 °C, and sea level about 20 cm increased in the last century. Some agricultural activities such as, enteric fermentation, agricultural chemicals, paddy farm, agricultural machines and burning of stubble causes highly greenhouse gases (GHG) emission. Regard the results of studies, forage legumes used in crop rotation and livestock feeding decreases GHG emissions and pollute of natural sources. Currant agricultural production is highly N limited, while the provision of industrial N is largely based on fossil energy with its associated emission of GHG. Thus, substitution of industrial N fertilizer with N derived from legumes' symbiotic N₂ fixation is an important contribution to more environmental friendly and resource efficient agricultural systems. Livestock production is a significant source of GHG emissions, generating CO₂, CH₄ and N₂O from enteric fermentation, manure management and other production activities. Inclusion of forage legumes in ruminant diets can potentially improve productivity while at the same time reducing the C footprint of meat and milk production through reduced CH₄ and N₂O emissions as well as enhanced C sequestration. Several forage legumes possess plant secondary metabolites that include tannins and polyphenoloxidase. In the rumen, these secondary metabolites protect proteins from degradation and ruminants excrete less urinary N but more fecal N. This is important because the urinary N is quickly converted to ammonia and N₂O which induces environmental problems. There is evidence that forage legumes, as components of mixed grass-legume swards, can provide multiple benefits to agriculture by acting at different stages in the soil-plant-animal-atmosphere system.

Keywords: Forage legumes, GHG, Global warming, Pollution.

¹ Zeki ACAR (0000-0002-0484-1961), Mehmet CAN (0000-0003-0230-6209), Gülcan KAYMAK (0000-0002-0915-0529), İlknur AYAN (0000-0002-5097-9013), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Samsun, Türkiye

² Özlem ÖNAL AŞÇI (0000-0002-9487-9444), Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Ordu, Türkiye

³ Erdem GÜLÜMSER (0000-0001-6291-3831), Şeyh Edebali Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Zeki ACAR, zekiacar@omu.edu.tr

GİRİŞ

Sanayi devriminden sonra başlayan ve son yüzyıl içerisinde giderek hızlanan bir küresel ısınma sorunu ile karşı karşıyayız. Bunun nedeni atmosferdeki başta karbon dioksit, metan, azot oksit ve su buharı olmak üzere çeşitli ısı tutucu gazların yoğunluğunun artmasıdır. Çeşitli endüstriyel faaliyetler, motorlu taşıtlar, solunum ve fermentasyon, tarımsal faaliyetler (çeltik tarımı, anız yakma, kimyasallar, enterik fermentasyon, tarım makinaları vb.) sözü edilen gazların salınımını hızlandırmaktadır. Nitekim, küresel ısınma konusunda faaliyet yürüten Uluslararası İklim Değişikliği Paneli (IPCC), 1950'lerden sonra atmosferdeki karbondioksit yoğunluğunun 1/3 oranında, yani 300 ppm'den 400 ppm'e yükseldiğini bildirmektedir (Anonymous, 2014). Türkiye'de 2015 yılı verilerine göre atmosfere yılda 475.1 milyon ton kadar CO₂ salınımı olduğu, bunun ağırlıklı çoğunluğunun enerji sektöründen kaynaklandığı, bunu sanayi sektörü, çeşitli atıklardan kaynaklanan salınımlar ve tarımsal faaliyetlerin takip ettiği belirlenmiştir (Anonim, 2015). Isı tutucu gazların oranındaki artış, dünyanın ortalama sıcaklığını yükseltmektedir. Aynı kurum tarafından yayınlanan veriler, son yüzyıl içerisinde dünyanın ortalama sıcaklığında 1^o C kadar bir artış olduğunu göstermektedir. Atmosfer ısısındaki artışın, başta Kuzey Kutbu olmak üzere, dünya üzerindeki buzulların hızla erimesine yol açtığı ve eriyen buzulların son yüzyılda deniz suyu seviyesinde 20 cm kadar yükselmeye neden olduğu tespit edilmiştir (Anonymous, 2014).

Diğer yandan, nüfusun ve şehirleşmenin artması, kişi başına düşen gelirin yükselmesi gibi nedenlerle, başta hayvansal ürünler olmak üzere, kaliteli gıdalara olan talep dünya genelinde hızla artmaktadır (Delgado, 2005). Gelecek yıllarda da artış eğiliminin sürmesi beklenmektedir. Artan talebi karşılayabilmek için, dünya gıda üretiminin artırılması zorunludur. Ancak, üretim artışlarının çevresel yönden sürdürülebilir olması gereklidir. Bitkisel ve hayvansal üretimde, hem üretim artışı sağlaması, hem de çevresel yönden sürdürülebilir olması nedeniyle, baklagillerin tarım sisteminin içerisinde daha çok yer alması ve baklagil ağırlıklı kaliteli kaba yem üretiminin artırılması büyük önem taşımaktadır. Bu derleme çalışmasında, tarım (büyük ölçüde hayvancılık) sektöründen kaynaklanan sera gazı salınımı ve tarımsal faaliyetlerle oluşan kirliliğin azaltılması açısından yemlik baklagillerin önemi vurgulanmıştır.

Sera Gazı Salınımının Azaltılması

Dünya genelinde sera gazı salınımına yol açan en önemli sektörlerden birisi de tarımdır. Tarım sektörü içerisinde de, atmosfere salınan CO₂, CH₄ ve N₂O gibi gazlar büyük ölçüde hayvancılık sektöründen kaynaklanmaktadır. Bu sera gazları sindirim sistemi fermentasyonu (enterik fermentasyon), hayvan dışkı ve idrarı, solunum ve diğer faaliyetler sonucu oluşmaktadır (Hristov et al., 2013). İnsan faaliyetleri (antropojenik) kökenli atmosfere salınan metan gazının %21-25'inin ruminantların sindirim sisteminde üretildiği tahmin edilmektedir (Lascano and Cardenas, 2010). Karbon (C) salınımı (C ayak izi) CO₂ eşdeğeri olarak açıklanmakta ve ürün ve hizmetlerden kaynaklanan doğrudan ve dolaylı yollardan C salınımı şeklinde tahmin edilmektedir (Desjardins et al., 2012).

Örneğin, 27 AB ülkesinde yapılan bir değerlendirmede 1 kg sığır eti üretimi için ortalama net 22.6 kg CO₂^{-eq} eşdeğeri sera gazının atmosfere salındığı, bu değer için domuz eti için 3.5, tavuk etinde 1.6, süt üretiminde 1.3 ve yumurta üretiminde 1.7 kg CO₂^{-eq} olduğu tahmin edilmiştir (Lesschen et al., 2011). Kanada'da 1 kg karkas sığır eti üretimi için C ayak izinin 22 kg CO₂^{-eq} olduğu ve bunun %63'ünün sindirim sisteminde üretilen metandan, %27'sinin de gübreden ve topraktan atmosfere geçen N₂O'dan kaynaklandığı tahmin edilmiştir (Beauchemin et al., 2010). Üretim sistemlerinde açığa çıkan metan ve azot oksit üretim kaybı anlamına gelmektedir. Diğer bir ifadeyle metan ve azot oksit salınımı arttıkça, o üretim sisteminin verimliliği düşüyor demektir. Çünkü açığa çıkan metan ve azot oksit üretime (et, süt vb.) dönüşmeyen enerji anlamına gelmektedir. Ruminantların yemlerine baklagillerin katılması verim potansiyelini artırmanın yanı sıra, et ve süt üretiminde amonyak ve azot oksit salınımını düşürerek C ayak izini azaltmakta ve karbon tutumunu artırmaktadır (Undi et al., 2016).

Kaba yem kalitesi iyileştirilerek sindirim sistemi kaynaklı metan salınımı azaltılabilmektedir (Chung et al., 2013). Baklagillerin buğdaygillere göre sindirilmeye oranları daha yüksektir ve sindirim sisteminden daha kısa sürede atıldıkları için, hayvansal üretimin iyileştirilmesine katkıda bulunurlar (Hristov et al., 2013). Artan hayvansal verimlilik nedeniyle besleme süresi kısalmaktadır. Böylece hem aynı miktarda üretim daha az hayvanla yapılabilir, hem de sindirim sistemi kaynaklı gaz çıkışı azalır. Sindirim sisteminden

gaz salınımının azalması, yapısal karbonhidratların (lif) azalması ve sindirim hızının artması nedeniyle, rumen fermantasyonunda daha çok propiyonik asit üretilmesinden kaynaklanmaktadır (Iwaasa and Lemke, 2014).

Yemin bileşimine, hasat devresine ve depolama şekli ve koşullarına göre değişmekle birlikte, genel olarak baklagiller yenen her birim ünite yemden rumende oluşan metan miktarını azaltmaktadırlar (Martin et al., 2016). Örneğin, yalın çayır üçgülü ile beslenen koyunların sindirim sistemindeki metan oluşumunun azaldığı (Niderkorn et al., 2014), yonca ile beslenen etlik sığırların %70 daha az metan çıkardıkları (McCaughey et al., 1999) belirlenmiştir. Yine yonca+buğdaygil karışımından oluşan merada otlayan et sığırları, yalnız buğdaygiller üzerinde otlayanlara göre %25 daha az sindirim sistemi gazı üretmişlerdir (McCaughey et al., 1997). Bölgelere göre uygun bitkiler seçilip, sindirilebilir enerjinin en yüksek olduğu uygun zamanda hasat edilerek, sindirim sistemi kaynaklı gaz çıkışının %5-10, rasyonlara baklagillerin katılmasıyla da %5 oranında azaltılabileceği belirtilmiştir (Undi et al., 2016). Bu durum, baklagillerde buğdaygillere göre, yenen miktarın daha fazla olması ve baklagil otlarının daha kısa sürede sindirilmesi ile açıklanabilir (Martin et al., 2016).

Aslında, tek bir türden oluşan kaba yemlerle yapılan beslemede, bu bitkilerdeki parçalanabilir azot ve fermente olabilir enerji arasındaki dengesizlik nedeniyle, rumenden kaybolan azot miktarı genellikle daha yüksektir (Martin et al., 2016). Yalın yemlerle beslenen hayvanlarda, rumen duvarından aşırı amonyum emilimi olmakta, emilen amonyumun bir kısmı karaciğerde üreye dönüştürülüp idrar yoluyla atılmaktadır. Özellikle baklagillerdeki azotun rumende parçalanabilirliği daha yüksek olduğundan, idrar yoluyla kayıp artmakta ve N kullanım etkinliği düşmektedir. Bu nedenle, azot kullanım etkinliğini geliştirme çabaları, rumende ham proteinin parçalanma hızını azaltma ve süreyi uzatma üzerine yoğunlaşmıştır (Südekum et al., 2016). Ruminantlar için hazırlanan rasyonlar, içerisinde mutlaka baklagillerin de yer aldığı karışımlardan oluşturularak protein-enerji dengesi sağlanmalı ve böylece N kullanım etkinliği artırılmalıdır. Böylece, yalnızca dışkı ile atılan N miktarı azaltılmaz, aynı zamanda idrara geçen uçucu özellikteki üre azotu oranı da azaltılır (Reynolds and

Kristensen, 2008).

Çayır üçgülü gibi bazı baklagillerin yapısında “Polifenol Oksidaz” (PPO) adlı çözünebilir bir enzim bulunmaktadır. PPO kaffeik asitle reaksiyona girerek o-quinones’e dönüşmektedir. Bu madde de hem proteazlar, hem de substrat proteinleri ile birleşerek, rumende yavaş parçalanan bir yapı ortaya çıkmaktadır (Südekum et al., 2016). Yine, korunga, gazal boynuzu, İspanyol korungası, alaca taç otu ve nohut geveni gibi bazı baklagillerin yapısında kondanse tanen olarak adlandırılan bir ikincil bileşik bulunmaktadır. Kondanse tanenler proteaz ve substrat proteinlerine bağlanarak rumende (pH=6-7) zor parçalanan bir yapı oluşturmaktadırlar. Rumenden parçalanmadan geçen bu yapı, pH’nın 2.3-3.5 aralığına düştüğü obamasuma geldiğinde yeniden parçalanmakta, böylece ince bağırsakta sindirim ve esansiyel amino asitlerin emilimi artmaktadır (Barry and McNabb, 1999; Archimede et al., 2011). Böylece, PPO ve kondanse tanen gibi ikincil bileşikler sindirim sisteminde üretilen metan miktarını azaltmaktadırlar. Yeni Zelanda’da, yalnızca çok yıllık çimle oluşturulmuş merada otlayanlarla karşılaştırıldığında, çok yıllık çimle birlikte kondanse tanen içeren İspanyol korungası (*Hedysarum coronarium L.*) ve gazal boynuzu (*Lotus corniculatus L.*) bulunan meralarda otlayan sığırların, tüketilen her kg kuru madde için %13-25 daha az metan çıkardıkları saptanmıştır (Waghorn and Woodward, 2006). İnce bağırsaklardan da parçalanmadan geçen azot, tanenlerin etkisiyle, idrara değil dışkıya yönlendirilmektedir. İdrardaki N hızlı bir şekilde sera gazları olan amonyak ve azot oksite dönüşerek atmosfere geçmektedir. Dışkıdaki N ise toprak organik maddesine dönüşmektedir. Tanenlerin ayrıca, rumende bazı hidrojen üreten protozoolar ve/veya doğrudan hidrojen kullanan metan üretici organizmaları engellediği tahmin edilmektedir (Martin et al., 2016). Böylece, hem sera gazı salınımı azalmakta, hem de hayvansal verimlilik artmaktadır. Kondanse tanenler anti-helmintik etki göstererek hayvan iç parazitlerini azaltmakta ve verim artışı sağlamaktadırlar (Lüscher et al., 2016).

Kirlenmenin Azaltılması

Baklagil yem bitkileri tarım sistemi içerisinde yer aldıklarında, doğal kaynakların korunması ve çevre kirliliğinin azaltılması yönünde çok önemli katkılar sağlarlar. Baklagiller *Rhizobium sp.* bakterileri ile

kurdukları ortak yaşam (Simbiyosis) yoluyla toprağa azot kazandırarak, tarım sisteminde kullanılan endüstriyel azot miktarını önemli ölçüde azaltırlar. Bu yolla endüstriyel azotun üretimi aşamasında kullanılacak fosil yakıtlar azalacağından, atmosfere daha az sera gazı salınımının yanı sıra, yeraltı ve yer üstü kaynaklar ile çevre daha az kirlenir. Özellikle, baklagillerin buğdaygiller ile karışık yetiştirildiği alanlarda baklagillerin azot bağlama etkinliklerinin arttığı bir çok araştırma ile ortaya konulmuştur (Lüscher et al., 2016). Baklagiller ve buğdaygillerin karışık yetiştirildiği otlaklarda bir yılda bağlanan N₂ miktarının 100-380 kg ha⁻¹ arasında değiştiği ve bunun da 10-70 kg ha⁻¹lık kısmının buğdaygillere aktarıldığı belirlenmiştir (Nyfeler et al., 2011). Yonca ve korunga gibi derin köklü baklagiller, azot bağlayarak azotlu gübre gereksinimini azaltmanın yanı sıra, nitrat formunda yıkanan ve/veya N₂O formunda kaybolan

azot miktarını da önemli oranda azaltmaktadırlar (Eckard et al., 2010; Iwaasa and Lemke, 2014). Derin köklü bu baklagiller ayrıca, yıkanarak derinlere inmiş olan besin maddelerini alarak toprağın üst katmanlarına çıkarmaktadırlar. Böylece topraktan besin maddesi kaybı azalmakta ve yer altı su kaynakları ve ekosistemin kirlenmesi önlenmektedir. Yonca ve korunga köklerinin 7-10 m derine kadar inebildikleri bilinmektedir (Acar ve Ayan, 2012). Çok yıllık baklagiller toprağa geçen karbon miktarını çok önemli oranda artırmaktadırlar (Iwaasa and Lemke, 2014). Karbon tutulması, atmosferdeki C₂O'in bitki artıkları ile stabil humus şeklinde toprağa geçmesi anlamına gelmektedir (Lal, 2006). Topraktaki C miktarının artması, atmosferik C₂O'in azalmasının yanı sıra, bitki verimliliğini artırır, ufalanmış bozulmuş toprakları iyileştirir, erozyonu ve sedimantasyonu azaltır ve böylece su kalitesini iyileştirir (Undi et al., 2016).

SONUÇ

Baklagillerin birlikte yetiştiği bitkilerin ve kaba yemleri tüketen ruminantların N kullanım etkinliğini artırdığı, böylece bir yandan önemli verim artışları sağlanırken, diğer yandan da kirliliğin azaltılmasına ciddi katkı sağladıkları unutulmamalıdır. Tarımsal üretimin sigortası konumunda olan baklagillerin, toprakta organik madde miktarını artırarak havalanma, su tutma ve geçirgenliği iyileştirdikleri, toprağın verimliliğini artırdıkları, hastalık, zararlı ve yabancı otları baskılayarak kimyasal kullanımını azalttıkları, kısacası çevre dostu sürdürülebilir bir tarımı olanaklı

kıldıkları unutulmamalıdır. Sonuç olarak, bölgeye en uygun baklagillerin sisteme dahil edilip, bunların en uygun olgunluk ve en yüksek sindirilebilir enerjinin olduğu dönemde hasat edilmesiyle, hayvancılık sektöründen kaynaklanan sera gazı salınımı ve tarımsal faaliyetlerle oluşan kirlilik önemli oranda azaltılabilir. Değişen koşullara uygun yeni çeşitlerin geliştirilmesi ve/veya mevcut çeşitlerin yaygınlığının artırılması ile üreticilerin değişen koşullarda üretimlerini artırmaları ve sera gazı salınımı ile çevre kirliliğini azaltmaları mümkün olabilir (Undi et al., 2016).

KAYNAKLAR

- Acar Z, Ayan İ, 2012. Yembitkileri Kültürü. OMÜ Ziraat Fakültesi Yayınları, Ders Kitabı No: 2, III. Baskı, Samsun. 175 s.
- Anonim, 2015. http://www.tuik.gov.tr/Seragazi_Emisyon_Istatistikler_17.04.2017.
- Anonymous, 2014. The Fifth Assessment Report (AR5). The Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland. http://www.ipcc.ch_31.04.2017.
- Archimède H, Eugène M, Marie-Magdeleine C, Boval M, Martin C, Morgavi DP, Lecomte P, Doreau M, 2011. Comparison of methane production between temperate and tropical forages: A quantitative review. *Anim Feed Sci Technol*, 166-167: 59-64.
- Barry TN, McNabb WC, 1999. The implications of condensed tannins on the nutritive value of temperate forages fed to ruminants. *Br J Nutr*. 81: 263-272.
- Beauchemin KA, Janzen HH, Little SM, McAllister TA, McGinn SM, 2010. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions from beef production in western Canada: A case study. *Agric Syst*, 103: 371-379.
- Chung YH, McGeough EJ, Acharya S, McAllister TA, McGinn SM, Harstad OM, Beauchemin KA, 2013. Enteric methane emission, diet digestibility, and nitrogen excretion from beef heifers fed sainfoin or alfalfa. *J Anim Sci*, 91 :4861-4874.
- Delgado CL, 2005. Rising demand for meat and milk in developing countries: implications for grasslands-based livestock production. In: McGilloway DA (ed) *Grassland: A Global Resource*. Wageningen Academic Publishers, Wageningen, 29-39.
- Desjardins RL, Worth DE, Xavier PC, Vergé XPC, Maxime D, Dyer J, Cerkowniak D, 2012. Carbon Footprint of Beef Cattle. *Sustain*, 4: 3279- 3301.

- Eckard RJ, Grainger C, de Klein CAM, 2010. Options for the abatement of methane and nitrous oxide from ruminant production: A review. *Livest Sci*, 130: 47-56.
- Hristov AN, Oh J, Firkins JL, Dijkstra J, Kebreab E, Waghorn G, Makkar HPS, Adesogan AT, Yang W, Lee C, Gerber PJ, Henderson B, Tricarico JM, 2013. Mitigation of methane and nitrous oxide emissions from animal operations: I. A review of enteric methane mitigation options. *J Anim. Sci.* 91: 5045-5069.
- Iwaasa A, Lemke R, 2014. Reducing greenhouse gases from ruminants on perennial pastures. In: Bittman S, Hunt D (eds) *Cool Forages: Advanced Management of Temperate Forages*. Pacific Field Corn Association, Agassiz, 201-204 p.
- Lal R, 2006. Carbon dynamics in agricultural soils. In: Bhatti JS, Lal R, Apps MJ, Price MA (eds) *Climate Change and Managed Ecosystems*. CRC Press, Boca Raton, 127-148.
- Lascano CE, Cárdenas E, 2010. Alternatives for methane emission mitigation in livestock systems. *Rev Bras Zootec*, 39: 175-182.
- Lesschen JP, van den Berg M, Westhoek HJ, Witzke HP, Oenema O, 2011. Greenhouse gas emission profiles of European livestock sectors. *Anim Feed Sci Technol*, 166-167: 16-28.
- Lüscher A, Suter M, Finn JA, 2016. Legumes and grasses in mixtures complement each other ideally for sustainable forage production. *The journal of the International Legume Society*, Issue 12, April 2016, 8-10
- Martin C, Copani G, Niderkorn V, 2016. Impacts of forage legumes on intake, digestion and methane emissions in ruminants. *The journal of the International Legume Society*, Issue 12, April 2016, 24-25.
- McCaughey WP, Wittenberg K, Corrigan D, 1997. Methane production by steers on pasture. *Can J Anim Sci*, 77: 519-524
- McCaughey WP, Wittenberg K, Corrigan D, 1999. Impact of pasture type on methane production by lactating beef cows. *Can J Anim Sci*, 79: 221-226
- Niderkorn V, Martin C, Baumont R, 2014. Associative effects between forage species on intake and digestive efficiency in sheep. *GrasslSciEur* 19:734-736.
- Nyfelner D, Huguenin-Elie O, Suter M, Frossard E, Lüscher A, 2011. Grass-legume mixtures can yield more nitrogen than legume pure stands due to mutual stimulation of nitrogen uptake from symbiotic and non-symbiotic sources. *Agric Ecosyst Environ*, 140: 155-163
- Reynolds CK, Kristensen NB, 2008. Nitrogen cycling through the gut and the nitrogen economy of ruminants: An asynchronous symbiosis. *J Anim Sci*, 86S: E293-E305.
- Südekum KH, Gerlach K, Böttger C, 2016. Estimating the nutritive value of forage and grain legumes - Requirements and considerations. *The journal of the International Legume Society*, Issue 12, April 2016, 11-13
- Undi M, Wittenberg K, McGeough EJ, Ominski KH, 2016. Impact of forage legumes on greenhouse gas output and carbon footprint of meat and milk. *The journal of the International Legume Society*, Issue 12, April 2016, 26-28.
- Waghorn GC, Woodward SL, 2006. Ruminant contributions to methane and global warming -A New Zealand perspective. In: Bhatti JS, Lal R, Apps MJ, Price MA (eds) *Climate Change and Managed Ecosystems*. CRC Press, Boca Raton, 233-260.

Farklı Dozlarda Fosfor ve Humik Asit Uygulamalarının Glayöl Çeşitlerinde Mikro Besin Elementi (Fe, Cu, Zn ve Mn) İçeriklerine Etkisi*

Füsün GÜLSER¹, Nalan TÜRKOĞLU², Ferit SÖNMEZ³, Mehmet Nuri ÇAVUŞOĞLU²

ÖZET: Bu çalışmada farklı dozlarda fosfor ve humik asit uygulamalarının glayöl çeşitlerinin besin elementi içeriği üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Rose Supreme, Depest Red ve Essential glayöl çeşitlerinin kullanıldığı denemede fosforun üç dozu (P₁:0, P₂:100, P₃:200 mg kg⁻¹) ve humik asidin üç dozu (HA₁:0, HA₂:1000, HA₃:2000 mg kg⁻¹) 3 kg yetiştirme ortamı içeren saksılara uygulanmıştır. Korm dikiminden 140 gün sonra deneme sonlandırılmıştır. Hasat edilen bitkilerde Fe, Cu, Zn ve Mn içerikleri analiz edilmiştir. Mikro besin elementi içeriği bakımından Cu hariç çeşitler arasında istatistiksel anlamda önemli farklılık bulunmamıştır. Cu içeriğinde farklı çeşitlerin meydana getirdiği değişim istatistiksel anlamda %5 düzeyinde önemli bulunmuştur. Farklı fosfor uygulamalarının bitkilerde Mn ve Cu içeriği üzerine etkilerinin istatistiksel anlamda %1 düzeyinde önemli olduğu belirlenmiştir. Bitkilerin Fe ve Cu içerikleri humik asit uygulamalarında istatistiksel olarak önemli (%1) düzeyde etkilenmişlerdir. Çinko ve Cu içeriklerinde çeşit x fosfor interaksyonunun etkisi istatistiksel olarak %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Çeşit x Fosfor x Humik asit interaksyonu ise Mn ve Cu içeriklerinde istatistiksel anlamda önemli (%1) değişimler meydana getirmiştir. En yüksek Fe ve Zn içerikleri HA'nın en yüksek dozunda sırasıyla 57.9 mg kg⁻¹ ve 82.0 mg kg⁻¹ olarak elde edilmiştir. En yüksek Cu içeriği ise HA'nın ikinci dozunda 11.4 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Fosfor, glayöl, humik asit, mikro besin elementleri.

Effects of Different Doses of Phosphorus and Humic Acids on Micro Nutrients Contents (Fe, Cu, Zn ve Mn) in Gladiolus Cultivars

ABSTRACT: In this study it was aimed that effects of different doses of phosphorus and humic acid on micro nutrients contents of gladiolus cultivars. Rose Supreme, Depest Red and Essential gladiolus cultivars were used in this experiment. Three different doses of phosphorus (P₁:0, P₂:100, P₃:200 mg P kg⁻¹) and humic acid (HA₁:0, HA₂:1000, HA₃:2000 mg HA kg⁻¹) were applied plastic pots having 3 kg plant growing media. The experiment was ended after 140 days following planted corm. Iron, Copper, Zinc and Manganese were analysed in the harvested plants. When taking into account micro nutrient contents significant differences were not found among cultivars except Cu contents. The differences of Cu contents caused by different cultivars were found significant at 5% level statistically. Effects of different phosphorus applications on Mn and Fe contents of gladiolus were determined significant at 1% level. Effects of cultivar x phosphorus interactions were found significant (1%) in Zn and Cu contents. Cultivar x phosphorus x humic acid interactions caused the significant differences in Mn and Cu contents statistically. The highest Fe and Zn contents were obtained as 57.9 mg kg⁻¹ and 82.0 mg kg⁻¹ in HA₃ applications. The highest Cu contents were found as 11.4 mg kg⁻¹ in HA₂ application.

Keywords: Gladiol, humic acid, micro nutrient, phosphorus, soil.

¹ Füsün GÜLSER (0000.0002. 9495.8839), Van Yüzcüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Van, Türkiye

² Nalan TÜRKOĞLU (0000.0003.2639-360X), Mehmet Nuri ÇAVUŞOĞLU (0000-0002-8986-9452), Van Yüzcüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

³ Ferit SÖNMEZ (0000.0003.1437-4081), Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tohum Bilimleri ve Teknolojisi, Bolu, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Füsün GÜLSER, fgulser@yyu.edu.tr

* Bu çalışma 12-15 Eylül 2017 tarihinde Kırkkale'de düzenlenen 5. Uluslararası Katılımlı Toprak ve Su Kaynakları Kongre'sinde sunulmuştur.

GİRİŞ

Iridaceae familyasından olan glayöl, çiçek mevsiminin uzunluğu, az masrafla kolay üretilmesi, hasat sonrası çiçeklerinin uzun süre dayanması, kokusuz olmasına rağmen çok çeşitli ve canlı renklere sahip olması nedeni ile piyasada yerini kaybetmeyen ve her zaman aranan bir süs bitkisidir (Altan ve Altan 1984). TÜİK 2015 verilerine göre 2011'den itibaren 2014 yılı sonuna kadar 1.475.959 hektar alanda 51.733.895 adet glayöl çiçeği üretilmiştir. Ülkemizde bu dört yıl içerisinde çiçeklenmiş glayöl ithal edilmezken 21.917.283 adet glayöl soğanı ithal edilmiştir (Anonim 2015).

Glayölün kalitesini yükselterek pazar payını arttırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Shoushan ve ark. (1980)'nin yaptıkları bir araştırmaya göre, glayölde kimyasal gübreleme ve geç dikimler sonucunda çok sayıda korm ve kralen oluşmuş, kormların boyutları ve ağırlığı kimyasal gübreleme ile arttığını bildirmişler.

Toprakta hareketliliği zayıf olan fosfor gibi besin elementleri toprakta yetersiz olduğunda veya fiske edildikleri zaman bitki kökleri tarafından bitkinin gereksinimini karşılayacak oranda alınamamaktadır (Marschner, 1995).

Humik maddeler (humik ve fulvik asit) toprakta organik maddenin %65-70'ini oluşturur. Humik Asitlerin (HA) bitki büyümesini aktive etme mekanizması tam

olarak bilinmemektedir. Fakat bazı araştırmacılar humik maddelerin hücre zarı geçirgenliğini, oksijen ve fosfat alımını, solunumu ve kök hücre gelişimini arttırdığını bildirmiştir (Vaughan, 1974). Tarımsal faaliyetlerde humik asit uygulamalarının faydalarından biride metal iyonlar ile kompleks oluşturmasıdır (Stevenson, 1982). Humik asit Hg, Cd, ve Pb gibi elementler ile güçlü, Ca, Na, Mg ve Zn gibi elementler ile de zayıf bağ oluşturabilmektedir (Lado ve ark., 2008). Yapılan çalışmalarda humik asit tek başına yada mineral besin maddeleri ile birlikte uygulanmasının bitki kuru ağırlığını, bitki besin elementi içerik ve alımlarını ve tohumun çimlenmesi üzerine olumlu etkide bulunduğu bildirilmektedir. Bu nedenle birçok araştırmacı toprağa veya besin çözeltilerine humik asit uygulamasının olumlu sonuç verdiğini bildirmişlerdir (Kausar ve Azam 1985; Piccolo ve ark., 1993; Wang ve ark., 1995; Adani ve ark., 1998; Mackowiak ve ark., 2001; Khan ve ark., 2010). Bu çalışmada artan dozlarda fosfor ve humik asit uygulamalarının farklı glayöl çeşitlerinde mikro besin elementi içerikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada Essential, Deppest Red, Rose Spreme çeşitlerine ait 6-8 cm çevre uzunluğuna sahip soğuklama ihtiyacı giderilmiş 162 adet korm (soğanımsı yumru) kullanılmıştır (Şekil1).



Şekil 1. Denemede kullanılan glayöl kormları (Soldan sağa; Essential, Deppest Red ve Rose Supreme)

Çalışmada 3 kg harç alan siyah saksılar kullanılmıştır. Saksılara fosforun 3 dozu ($P_1:0$, $P_2:100$, $P_3:200$ mg P kg^{-1}) DAP (Diamonyum fosfat, %18 N, %46 P_2O_5) gübresinden ve ticari adı Agrahoum (%85

HA) olan gübrelerinden humik asidin 3 dozu ($HA_1:0$, $HA_2:1000$, $HA_3:2000$ mg HA kg^{-1}) olacak şekilde uygulanmıştır. 2:1 Toprak:Kum karışımı yetiştirme ortamı olarak kullanılmıştır.

Yetiştirme ortamında yapılmış olan bazı fiziksel ve kimyasal toprak analiz sonuçlarına göre, hafif alkalin reaksiyonlu, fazla düzeyde tuzlu, orta düzeyde kireçli, organik madde ve azot bakımından yeterli, fosfor, potasyum, demir, mangan ve bakır içerikleri yüksek düzeyde olup çinko içeriği bakımından kritik düzeyde bulunmuştur (Alpaslan ve ark., 2005).

Topraklarda yarayışlı fosfor Olsen (1954) metodu ile ekstraksiyon sonrası UV-VIS spektrofotometre kullanılarak, pH 1:1 toprak:su süspansiyonunda Jackson (1958)'a göre pH metre ile, yetiştirme ortamının tuz kapsamı Richards (1954)'a göre EC metre ile, kireç Scheibler kalsimetresi yardımıyla Allison ve Moodie (1965)'e göre, organik madde modifiye edilmiş Walkley-Black (1947) metodu ile, total azot Kjeldahl metodu ile (Kacar 1994), değişebilir K, Ca ve Mg, Thomas (1982)'a göre 1 N Amonyum asetat ile,

BULGULAR

Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının glayöl kormlarının mikro besin elementi içeriğine

mikro elementler ise toprak örnekleri DTPA (Dietilen Triamin Penta Asetikası) (Lindsay ve Norvel 1978) ile çalkalanarak süzükler elde edilmiş ve elde edilen süzüklerde element okumaları atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı (Thermo ICE 3000 serisi) ile belirlenmiştir (Kacar, 2012).

Kurutulmuş ve öğütülmüş bitki örneklerinde Fe, Mn, Zn ve Cu içerikleri kuru yakma ile elde edilen ekstrakt çözeltilerinde atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı (Thermo ICE 3000 serisi) yardımıyla Kacar ve İnal (2008)'ın belirttikleri şekilde belirlenmiştir

Elde edilen verilerin istatistik anlamda değerlendirilmesinde SPSS paket programından yararlanılmış, sonuçlar Alpaslan ve ark. (2005)'na göre yorumlanmıştır.

etkisine ilişkin varyans analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının glayöl kormlarının mikro besin element içeriklerine ilişkin varyans analiz sonuçları

VK	SD	F Değerleri			
		Fe	Cu	Zn	Mn
Çeşit(Ç)	2	0.810 öd	6.086*	0.349 öd.	0.490 öd
Fosfor (P)	2	2.976 öd.	11.614**	0.254 öd..	8.302**
Humik Asit (HA)	2	10.250**	8.554*	0.218 öd.	0.952 öd
Ç x P x HA	8	2.058 öd.	5.184**	3.061 öd.	4.717**

öd: önemli değil, ** %1 düzeyinde önemli, * %5 düzeyinde önemli

Çizelge 1 incelendiğinde, mikro besin elementi içeriği bakımından çeşitler arasında bakır içeriği hariç istatistiksel anlamda önemli bir farklılık elde edilmemiştir. Bakır içeriğinde ise çeşitler arasında % 5 düzeyinde değişim belirlenmiştir.

Farklı düzeyde P uygulamaları ile çeşit x fosfor x humik asit interaksiyonunun bakır ve mangan

içeriğinde meydana getirdiği değişimler %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Humik asit uygulamalarının ise Fe ve Cu içeriğine etkilerinin sırası ile % 1 ve % 5 düzeyinde etkili olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1).

Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının glayöl kormlarının Fe içeriğine etkileri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının Fe içeriğine etkileri(mg kg⁻¹)

Çeşit	Fosfor (P)	Humik asit			
		HA ₁	HA ₂	HA ₃	Ort.
Essential (Ç1)	P ₁	41.3	44.3	50.2	45.3
	P ₂	38.7	52.2	46.9	45.9
	P ₃	42.4	57.0	50.2	49.9
	Ort.	40.8	51.2	49.1	
Rose Supreme (Ç2)	P ₁	48.7	48.1	58.0	51.6
	P ₂	31.3	54.8	51.4	45.8
	P ₃	49.0	45.8	40.4	45.1
	Ort.	43	49.6	49.9	
Deppest Red (Ç3)	P ₁	46.5	52.9	54.0	51.1
	P ₂	41.0	46.9	41.0	43.0
	P ₃	41.3	47.5	48.4	45.7
	Ort.	42.9	49.1	47.8	

P₁:0, P₂:100, P₃:200 mg P kg⁻¹; HA₁:0, HA₂:1000, HA₃:2000 mg HA kg⁻¹

Glayöl kormlarında en yüksek ve en düşük Fe içerikleri 58.0 mg kg⁻¹ ve 31.3 mg kg⁻¹ olarak P₁HA₃ ve P₂HA₁ uygulamalarında Rose Supreme çeşidinde elde edilmiştir (Çizelge2). Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının glayöl kormlarının Cu içeriğine etkileri

Çizelge 3'de verilmiştir. Çizelge 3 incelendiğinde glayöl kormlarının Cu içeriklerinin 75.0 ile 10.4 mg kg⁻¹ aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının glayöl kormlarının Zn içeriğine etkileri Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 3. Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının Cu içeriğine etkileri (mg kg⁻¹).

Çeşitler	Fosfor(P)	Humik asit			
		HA ₁	HA ₂	HA ₃	Ort.
Essential (Ç1)	P ₁	9.6	9.80	9.70	9.70
	P ₂	10.1	10.3	9.80	10.10
	P ₃	10.2	9.40	9.70	9.76
	Ort.	10.0	9.83	9.73	
Rose Supreme (Ç2)	P ₁	10.6	9.80	9.20	9.86
	P ₂	7.90	9.60	9.10	8.87
	P ₃	9.80	9.60	8.40	9.26
	Ort.	9.43	9.70	8.90	
Deppest Red (Ç3)	P ₁	10.2	11.4	11.0	10.90
	P ₂	9.90	9.70	7.50	9.03
	P ₃	10.1	9.30	9.50	9.63
	Ort.	10.1	10.1	9.33	

P₁:0, P₂:100, P₃:200 mg P kg⁻¹; HA₁:0, HA₂:1000, HA₃:2000 mg HA kg⁻¹

Çizelge 4. Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının Zn içeriğine etkileri (mg kg⁻¹).

Çeşit	Fosfor(P)	Humik asit			
		HA ₁	HA ₂	HA ₃	Ort.
Essential (Ç1)	P ₁	72.0	66.0	66.0	68.0
	P ₂	79.0	77.0	82.0	79.3
	P ₃	75.0	81.0	74.0	76.7
	Ort.	75.3	74.7	74.0	
Rose Supreme (Ç2)	P ₁	80.0	70.0	79.0	76.3
	P ₂	73.0	78.0	80.0	77.0
	P ₃	73.0	75.0	68.0	72.0
	Ort.	75.3	74.3	75.7	
Deppest Red (Ç3)	P ₁	77.0	86.0	78.0	80.3
	P ₂	71.0	68.0	66.0	68.3
	P ₃	76.0	67.0	76.0	73.0
	Ort.	74.7	73.7	73.3	

P₁:0, P₂:100, P₃:200 mg P kg⁻¹; HA₁:0, HA₂:1000, HA₃:2000 mg HA kg⁻¹

Glayöl kormlarının en yüksek Zn değeri P₁HA₂ uygulamasında 86.0 mg kg⁻¹, en düşük ise 66.0 mg kg⁻¹ olarak sırasıyla P₁HA₂ ve P₂HA₃ uygulamalarında elde edilmiştir. Essential çeşidinde P₁HA₂ ve P₁HA₃ uygulamalarında elde edilen Zn değerleri Deppest

Red çeşidinde elde edilen Zn değerleri ile benzerlik göstermiştir (Çizelge 4).

Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının glayöl kormlarının Mn içeriğine etkileri Çizelge 5’de verilmiştir.

Çizelge 5. Farklı dozlarda P ve HA uygulamalarının Mn içeriğine etkileri (mg kg⁻¹).

Çeşit	Fosfor(P)	Humik asit			
		HA ₁	HA ₂	HA ₃	Ort.
Essential (Ç1)	P ₁	159.9	147.5	150.6	152.7
	P ₂	147.9	143.0	158.4	149.8
	P ₃	171.6	147.8	157.8	159.1
	Ort.	159.8	146.1	155.6	
Rose Supreme (Ç2)	P ₁	174.8	145.9	145.7	155.5
	P ₂	106.4	169.9	144.2	140.2
	P ₃	166.4	148.9	149.8	155.0
	Ort.	149.2	154.9	146.6	
Deppest Red (Ç3)	P ₁	159.1	173.6	167.1	166.6
	P ₂	149.9	152.6	121.2	141.2
	P ₃	149.4	147.3	147.4	148.0
	Ort.	152.8	157.8	145.2	

P₁:0, P₂:100, P₃:200 mg P kg⁻¹; HA₁:0, HA₂:1000, HA₃:2000 mg HA kg⁻¹

Glayöl kormlarının mangan içerikleri incelendiğinde en yüksek ve en düşük değerler Rose Supreme çeşidinde 174.8 mg kg^{-1} ve 106.4 mg kg^{-1} olarak sırası ile P_1HA_1 ve P_2HA_2 uygulamalarında elde edilmiştir (Çizelge 5).

TARTIŞMA VE SONUÇ

Çizelge 2 ve Çizelge 3 incelendiğinde, artan HA dozlarının glayöl kormlarının Fe ve Cur içeriklerinde artış meydana getirdiği belirlenmiştir. Birçok araştırmacı HA uygulamalarının bitkiler tarafından besin elementi alımını ve bitki büyümesini arttırdığını bildirmişlerdir. Humik asidin mikro besin elementlerinin yararlılığı ve taşınımı için özellikle önemli olduğu Chen ve Avaid (1990) tarafından da bildirilmiştir.

100 mg kg^{-1} P uygulaması ile glayöl kormlarının Cu ve Mn içeriğinde genellikle bütün çeşitlerde azalma elde edilmiştir. Bu azalmanın P ile Fe, Cu ve Mn arasındaki antagonistik ilişkilerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kacar ve Katkat, 2009). Çinko ve Mn içeriklerinde artan dozlarda HA uygulamaları

ile beklenen artışın elde edilmemiş olması, bunlarla diğer mikro besin elementleri arasındaki literatürde (Kacar ve Katkat, 2009) bildirilen antagonizm ile ilişkilendirilmiştir.

Baldotto ve Baldotto (2014) ile Baldotto ve ark. (2011) HA uygulaması ile bazı süs bitkilerinde erken çiçeklenme, büyüme ve köklenmede artış olduğunu bildirmişlerdir.

Sönmez ve ark. (2013) organik gübre uygulamaları ile glayöl kormlarında benzer şekilde Cu ve Fe içeriğinde artış olduğunu belirlemişlerdir. Gülser ve ark. (2011) çiftlik gübresi ve tavuk gübresi uygulaması ile *Tagetes erecta* (kadife) bitkisinde mikro besin elementi içeriğinin arttığını bildirmişlerdir. Sönmez ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada artan humik asit uygulamalarının farklı Tagetes bitkilerinin besin element içerikleri üzerine önemli etkileri olduğunu bildirmişler.

Bu çalışmada da humik asidin glayölün demir ve bakır içeriği üzerinde olumlu etkisinin olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Adani, F., P. Genevini, P. Zaccheo, G. Zocchi, 1998. The effect of commercial humic acid on tomato plant growth and mineral nutrition. *Journal of Plant Nutrition*, 21(3); 561-575.
- Allison, L.E., Moodie, C.D., 1965. Carbonate. In: C.A. Black et al (ed.) *Methods of Soil Analysis, Part 2, Agronomy Series*, Am. Soc. of Argon., Inc., U.S.A., 9:1379-1400.
- Alpaslan M, Güneş A, İnal A, 2005. Deneme Tekniği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın no:1543, Ders kitabı:496
- Altan T. ve Altan S., 1984. Glayöl ve Gerbera Yetiştiriciliği, T.A.V. Yayınları, Yay. No: 6.
- Anonim, 2015. Türkiye İstatistik Kurumu (www.tuik.gov.tr).
- Baldotto MA, Muniz RC, Baldotto L EB, Dobbss LB, 2011. Root growth of *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh treated with humic acids isolated from typical soils of Rio de Janeiro state, Brazil. *Revista Ceres*, 58(4): 504-511.
- Baldotto MA, Baldotto LEB, 2014. Ácidos húmicos. *Revista Ceres*, 61:856-881.
- Chen Y, Avaid T, 1990. Effect of humic substances on plant growth. *American society of agronomy and soil science* (eds): *Humic substances in soil and crop science; selected readings*. American Society of Agronom, Madison, WI, 161-186.
- Gülser F, Çığ A, Sönmez F, 2011. Effects of some organic materials on plant growth, flowering qualities and nutrient contents of *Tagetes erecta* F1 Antigua Orange. *Ege üniv. Tarım Bilimleri Dergisi Özel sayı*. 48(3):671-675.
- Jackson M., 1958. *Soil chemical analysis*. Prentice Hall, Inc. New Jersey, USA.
- Kacar B, İnal A, 2008. *Bitki Analizleri*, Nobel Yayın Dağıtım, ISBN 978-605-395-036-3, Ankara
- Kacar B, Katkat V, 2009. *Bitki Besleme*. Nobel yayınları, Ankara, 659 s
- Kacar B, 2012. *Toprak Analizleri*. ISBN 6053951841,466
- Kausar A.M., F. Azam, 1985. Effect of Humic Acid on Wheat (*Triticum Aestivum* L.). *Environmental and Experimental Botany*. 25(3); 245-252,
- Khan, R.U., A., Rashid, M.S., Khan, E., Ozturk. 2010. Impact of Humic Acid and Chemical Fertilizer Application on Growth and Grain Yield of Rainfed Wheat (*Triticum Aestivum* L.). *Pakistan J. Agric. Res.* 23; 3-4
- Lado LR, Hengl T, Reuter HI. 2008. Heavy metals in European soils: Geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma*, 148; 189-199
- Lindsay WL and Norvell WA., 1978. Development of a DTPA Soil Test For Zinc, Iron, Manganese and Copper. *Soil Science Society of American Proceeding* 42: 421-428.
- Mackowiak, C.L., P.R. Grossl, B.G. Bugbee. 2001. Beneficial Effects of Humic Acid on Micronutrient Availability to Wheat. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1744-1750

- Marschner H, 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. Special Publications of the Society for General Microbiology Gulf Professional Publishing, ISBN 0124735436, 9780124735439
- Olsen SR., Cole V., Watanabe FS and Dean LA., 1954. Estimations of Available Phosphorus in Soils by Extractions with Sodium Bicarbonate. U.S. Department of Agriculture. Cric. 939- 941
- Piccolo, A., Celano, G., Pietramellara, G., 1993. Effects of fractions of coal-derived humic substances on seed germination and growth of seedlings (Lactuga sativa and Lycopersicum esculentum). Biol. Fertil. Soils. 16, 11–15.
- Richards LA., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils. Handbook 60. U.S. Dept. of Agriculture
- Shoushan, A.M.; El-Bogoury, H.M.; Fahmy, G.E.; Dahab, A.M.A.; El-Dabh, R.S. and El-Khateeb, M.A. 1980. Effect of planting date and chemical fertilization on corm development in gladiolus. Research Bulletin, Faculty of Agriculture, Shams University. 1342-15.
- Stevenson, F.J. 1982. Humus chemistry: Genesis, composition, reactions. Wiley-Interscience, New York.
- Sönmez F, Çığ A, Gülser F, Başdoğan G, 2013. The effects of some organic fertilizers on nutrient contents in hybrid Gladiolus. Eurasian Journal of Soil Science. 2(2);140-143.
- Sönmez F, Alp Ş, Yaşar Ö, 2017. The Effects of Humic Acid Application on the Nutrient Contents And Heavy Metals in Organs of Marigold (Tagetes Erecta L.). Fresenius Environmental Bulletin. 26(8); 5340-5348
- Thomas GW., 1982. Exchangeable Cations. P. 159- 165. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Monography. No: 9, A.S.A.-S.S.S.A., Madison, Winconsin. USA.
- Vaughan D, 1974. A possible mechanism for humic acid action on cell elongation in root segments of Pisum sativum under aseptic conditions. Soil Biology and Biochemistry. 6(4): 241-247
- Walkey A., 1947. A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils: Effect of Variations in Digestion Conditions and Inorganic Soil Constituents. Soil Science, 63 251-263.
- Wang, X.J., Wang, Z.Q., Li, S.G. 1995. The effect of humic acids on the availability of phosphorus fertilizers in alkaline soils. Soil Use and Management. 11: 99–102

Tek Hücre Proteinlerinin İnsan ve Hayvan Beslemede Kullanımı

Ramazan DEMİREL¹, Dilek ŞENTÜRK DEMİREL¹

ÖZET: İnsan ve hayvan beslemede protein, günlük hayatta ihtiyaç duyulan en önemli besin maddelerinden birisidir. Protein üretimi hem emek yoğun ve hem de maliyeti yüksek bir işlemdir. Ekonomisi nispeten zayıf olan gelişmekte olan ülkelerde yetersiz ve dengesiz beslenmeye bağlı sağlık problemleri, hızla artan nüfusla birlikte daha da şiddetlenmektedir. Özellikle biyolojik değeri yüksek olan hayvansal protein üretiminde doğal kaynakların (su, gübre, yem vb.) aşırı tüketimine ilave olarak, üretim maliyeti de yüksektir. İnsan ve tek mideli hayvanlar (kanatlı kümes hayvanları, domuz, pet hayvanları, etçil kürk hayvanları ve balıklar) esansiyel amino asitleri bakımından hayvansal proteinlere bağımlıdırlar. Hayvansal kaynaklara yakın düzeyde protein içeren alternatif protein kaynaklarının gıda ve yemlerde kullanımıyla ilgili çalışmalar uzun süreden beri yapılmaktadır. Bakteri, maya, su yosunu ve mantarlar gibi mikrobiyel canlılar, tarımsal ve endüstriyel atıkları karbon kaynağı olarak kullanarak oldukça kaliteli proteine dönüştürebilmektedirler.

Anahtar Kelimeler: Alg, bakteri, amino asidi, mantar, maya, tek hücre proteini.



Single Cell Proteins for Human and Animal Nutrition

ABSTRACT: Protein is the highest costed nutrients in human food and animal feeds. Protein production is required labour intensified and highly costed process. In under developed countries, unbalanced and malnutrition problems are common, because of higher population growth. Especially, in animal originated, higher biologic valued protein production is getting expensive because of exces natural sources using (water, manure, feed etc.) Monogastric animals (pig, fish, poultry and pet animals) and humans are dependent on essential amino acids. These limited amino acids are abundant in animal proteins. For a long time, reserchers are seeking alternative protein sources for food and feed. Some microorganisms just like bacteria, yeast, algae and fungi can use some agriculturel and industrial wastes as row materials for good quality single cell protein production.

Keywords: Algae, bacteria, amino acid, fungi, yeast, single cell protein.

¹ Ramazan DEMİREL (0000-0003-0816-4125), Dilek ŞENTÜRK DEMİREL (0000-0003-4142-2632), Dicle Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootečni Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ramazan DEMİREL, ramazand@dicle.edu.tr

GİRİŞ

Özellikle ekonomik gelir seviyesinin düşük olduğu ülkelerde artan nüfusun sağlıklı ve dengeli beslenmesi günümüzde giderek zorlaşmaktadır. Artan nüfusun protein ihtiyaçlarının karşılanması için alternatif arayışlar söz konusudur. Bunlardan birisi de insan ve hayvan beslemede protein kaynağı olarak bakteri, maya, mantar ve su yosunlarından yararlanmaktır. Portakal kabukları, şeker kamışı, tapiyoka, patates, hindistan cevizi, üzüm, mango vb. işlenmesi sırasında ortaya çıkan tarımsal yan ürünler potansiyel mikrobiyal üretim ortamlarıdır. Ayrıca alkol, kağıt, petrol vb. sanayi atıkları da besi yeri olarak kullanılmaktadır. Böylece tarımsal ve sanayi atıkları değerlendirilerek, ekonomiye kazandırılmakta, çevre kirliliği önlenmekte ve yüksek kaliteli hayvansal ürünlere eşdeğer protein üretimi mümkün olmaktadır. Elde edildiği kaynak hangisi olursa olsun, hayvansal proteinlerin yerine hücre kültürleri kurutulup, işlenerek, insan gıdası veya hayvan yemlerinde sınırlı miktarlarda kullanılabilir. Mikrobiyal protein, yüksek besin değeri nedeniyle özellikle tavukçulukta tercih edilen ve üretim sınırları zorlanan soya ile balık unu yerine kullanılacak önemli bir alternatif kaynaktır. Tek hücre proteini üretiminde mikroorganizmalar, farklı karbon kaynaklarını besi ortamı olarak kullanmaktadırlar. Tek hücre proteinleri (THP) üreten canlıların yüksek ham protein içeriği (%60 - 70), oldukça iyi amino asit profilleri, başta B grubu olmak üzere zengin vitamin içerikleri ile düşük, fakat kaliteli yağ seviyeleri nedeniyle insan ve hayvanlar için popüler alternatif besinler haline gelmiştir (Çalışkaner ve ark., 1998).

Mikrobiyal protein uygun besi ortamı sağlandığında, bitkisel ve hayvansal proteinlere göre daha hızlı üretilmektedir. Ekonomik üretim için besi ortamı olarak ucuz, atık nitelikli yan ürünlerden olan selüloz ve hemiselüloz içeren karbonhidrat kaynakları kullanılmalıdır (Reed ve Nagodawithana, 1995).

Günümüzde THP hayvan beslemede (buzağı büyütme, tavuk, domuz, balık yetiştirmede, pet hayvanı yemlerinde), gıdada (aroma verici, vitamin taşıyıcı, emulsifiye edici ve toplam besin değerinin artırılmasında, çorbalarda, hazır yemeklerde), kağıt işleme, deri işleme ve köpük stabilizatörü olarak farklı alanlarda kullanılmaktadır (Zubi, 2005). Tek hücreli canlılardan üretilen mikrobiyal protein kullanılarak

ülkemizde fareler üzerinde 3 kuşak boyunca yürütülen çalışmalarda; etil alkol vasatı üzerinde üretilen tek hücre proteinlerinden EPRİN'in balık unu yerine %0, 2.5, 5.0 ve 7.5 seviyelerinde problemsiz olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir (Çalışkaner ve ark., 1998). Sıvı parafin vasatı üzerinde üretilen tek hücre proteinlerinden (PAPRİN)'in %0, 2.5, 5.0 ve 7.5 seviyelerinde balık unu yerine kullanılmasıyla; her üç generasyonda da doğan ve süttten kesilen yavru sayıları ile yem tüketiminde farklılık saptanmadığı ifade edilmekle birlikte, 2. generasyonun %7.5 paprin içeren 4. grubunda üremede, süttten kesilme ve cinsi olgunluk ağırlıklarında düşüş görülmüş, gelişmede, tüy yapısında ve renginde anormallikler saptanmıştır (Çalışkaner ve ark., 1999). Bir diğer çalışmada, *Aspergillus terreus*'tan elde edilen %43.7 ham protein içeren THP'nin etlik piliçlerin besi performansları ve sağlıkları üzerinde olumsuz etkisi olmaksızın soya küspesinin %30'una kadar kullanılabilceği tespit edilmiştir (Shahzad ve Rajoka, 2011). Bu makalede THP kaynaklarının ideal üretim şartları, üretim işlemleri, besin değerleri ile mevcut ve olası sakıncaları hakkında bilgi verilecektir.

TEK HÜCRE PROTEİNLERİ KULLANIMI-NIN GEÇMİŞİ

Yoğurt, peynir, kefir, ekmek, turşu, soya ürünleri gibi birçok fermente ürün için mikroorganizmalar uzun süredir kullanılmaktadır. Mikroorganizmaların hücrelerinin kuru maddesi büyük ölçüde proteinden oluştuğu için tek hücre olarak yüksek protein düzeyine sahiptirler (Patel, 1995). Mayanın ekmek ve içecek üretiminde kullanılması M.Ö. 2500'lere kadar uzanmaktadır. Yoğun olarak maya üretimi 1781 yılında geliştirilmiştir. THP kavramı ise 1966 yılında gündeme gelmiştir. Sovyetler petrol endüstrisi atıklarını değerlendirmek için "protein, vitamin konsantresi" adlı bir ürün geliştirmişlerdir. Ancak çevrecilerin yoğun baskısıyla karşılaşmışlardır (Srividya ve ark., 2013).

Çok eski zamanlardan beri su yosunu olan Spirulina, Çad gölünden hasat edilerek, insan gıdası olarak kullanılmıştır. Ayrıca uzun süredir Uzakdoğu ülkelerinde de su yosunları gıda ve kozmetik materyal üretiminde kullanılmaktadır. Birinci Dünya Savaşı yıllarında Almanya'da *Saccharomyces cerevisia* ile *Candida utilis*, II. Dünya savaşı yıllarında

Candida arborea ve *C. utilis* endüstriyel olarak üretilip, kullanılmıştır (Srividya ve ark., 2013). 1960'larda ise İngiltere'de mayalar kullanılarak, petrol rafinerilerinde ortaya çıkan mumlu parafin ortamında THP üretilmiştir. Daha sonra tarımsal veya endüstriyel artıkların mikroorganizmalar aracılığı ile protein kaynağına dönüştürülmesi yaygınlaşmıştır (Osho, 1995).

TEK HÜCRE PROTEİNLERİNİN AVANTAJLARI

Mikoorganizmalar yüksek üreme hızına (su yosunları 2 - 6 saatte, mayalar 1 - 3 saatte, bakteriler 0.5 - 2 saatte bir nesil verirler) sahiptirler (Srivastava, 2008). Farklı amino asit profili için kolaylıkla genetik olarak modifiye edilebilirler. Kuru biyokütlede %43 - 85 oranında, oldukça yüksek protein içeriğine sahiptirler. Atık nitelikli birçok karbon kaynağını hammadde olarak kullanarak, çevrenin korunmasına yardımcı olurlar. Mikrobiyal biyokütle üretimi mevsimsel ve iklimsel değişimlerden etkilenmez, yıl boyu kaliteli ve sürdürülebilir üretim yapılıdır. Üretim yapılacak arazi ihtiyacı çok küçüktür. Fiziksel ve besinsel faktörlerin düzenlenmesiyle verim artırılabilir. Su yosunu kültürü, kullanılmayan alanlarda yapıldığı için tarım arazileri için rekabet yoktur. Özellikle az gelişmiş ülkelerde ucuz olan değersiz yan ürünler ve atıkların değerlendirilerek, ekonomiye kazandırılması avantaj sağlayacaktır.

THP üretiminde verimlilik, klasik üretime kıyasla oldukça yüksektir. Yaklaşık 0.8 km²'lik bir alanda (fermenterde) neredeyse Dünyadaki insanların protein ihtiyacının %10'u üretilebilir. Ucuz enerji kaynağı olarak birçok mikroorganizma tarafından gıda, kağıt, kimya endüstrisi atıkları değerlendirilebildiği gibi metan, melas, alkol, nişasta, selüloz (hızır talaşı, mısır koçanları, anız) ve hayvansal atıklar değerlendirilerek, ucuz protein üretimiyle çevre sorunları da azaltılmaktadır. Besin maddesi olarak mineraller verilerek, ışıklandırılmış havuzlarda fotosentetik alglerden protein üretilmektedir. Doğal yollardan protein üretimi pahalıdır, artan nüfusun sağlıklı ve dengeli olarak beslenmesinde tek hücreli canlılar önemli bir seçenektir (Nasseri ve ark., 2011).

Geleneksel hayvansal üretimle protein elde edilmesi için büyük ölçekli çayır - meralar veya yem

bitkileri üretim alanlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tarz üretim pahalıdır ve genellikle azotlu gübrelemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Aşırı gübreleme ise istenilmeyen ekonomik ve çevresel problemlere neden olmaktadır. Küçük bir alanda üretilebilmesi nedeniyle tek hücre proteinleri giderek popüler olmaktadır. Dünya nüfusu kontrol edilemediği takdirde, insan ve hayvan besleme amacıyla tek hücre proteinlerinin kullanımı kaçınılmaz olacaktır (Adedayo ve ark., 2011).

THP üretimi için karbon ve enerji kaynağı olarak birçok substrat kullanılmaktadır. Bu ham maddeler yüksek verim için genellikle kullanılmadan önce fiziksel, kimyasal ve enzimatik metotlarla hidrolize edilmektedir (Jhojaosadati ve ark., 1999). Birçok hidrokarbon, azotlu bileşikler, polisakkaritler, hemiselüloz ve selüloz gibi bitkisel kaynaklı tarımsal atıklar, hayvansal kaynaklı tüy, boynuz, tırnak ve saç gibi lifli proteinlerin hepsi THP üretimi için uygun besi ortamlarıdır (Ashok ve ark., 2000). Metan, alkan, etanol ve metanol gibi azot içeren maddeler besi yeri olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda genetik mühendisliğince geliştirilen bazı mikroorganizmalar üretim sırasında organik asitler ve yağlar gibi bazı faydalı ürünlerin elde edilmesinde de kullanılabilir. Düşük kaliteli, karbonhidratlar bakımından zengin materyalin ham protein içeriği yaklaşık 4 - 5 katına kadar artırılabilir. Yaklaşık 0.5 ton ağırlığındaki bir sığır bir günde 0.5kg'dan daha az protein üretebilirken, aynı miktardaki soyadan 40 kg protein üretebilir. Maya ise kullanılan miktarının yaklaşık 100 katı proteini bir günde üretebilmektedir (Bilgrami ve Pandey, 1992). Su yosunlarından bir yılda, 1 dekar alandan 5 ton protein üretebileceği dikkate alındığında THP üretiminin önemi daha iyi anlaşılmaktadır.

TEK HÜCRE PROTEİNLERİNİN DEZAVANTAJLARI

Kullanılan birçok mikroorganizma insan ve hayvanlar için toksik etkili bazı maddeler üretirler. Bu nedenle üretilen biyokütle proteininin toksik madde üretmediğinden emin olunması gerekir. Yüksek düzeyde nükleik asit içeren mikrobiyal biyokütle insan tüketiminde tercih edilmez. Özellikle bakteriyel kaynaklı THP'lerinin yüksek düzeydeki nükleik asit içerikleri fazla purin

alımına neden olur. Purin ise metabolize olduğunda ürik asit seviyesini yükselterek, gut hastalığı ve böbrek taşı oluşumuna neden olmaktadır. Bu tür materyalin gıdalarda kullanımı halinde insanlarda; hazımsızlık gibi sindirim sistemi problemlerine ve bazı alerjik deri reaksiyonlarına neden olmaktadır. Ortamdaki toksinler insan ve hayvanlarda ciddi sağlık problemleri meydana getirebilirler. Üretim materyaline sterilite istenildiği durumlarda maliyet oldukça yükselmektedir. THP'lerinin çoğu doğal halleriyle oldukça lezzetsizdirler. Sindirilebilirlikleri elde edildikleri kaynağa göre değişmektedir. Yosunlar pişirilince lezzetliliği artarken, mayaların lezzeti ısı etkisiyle çok az değişmektedir (Rumsey ve ark., 2007).

Bir diğer sakınca ise tek hücre proteinlerinin, lizin ve metiyonin amino asitleri bakımından tahıllardan daha iyi olmakla birlikte, yine de yetersiz kalmasıdır. Genetik yapısı değiştirilen mikroorganizmaların kullanılması ile bu sorun çözülebilmekle beraber, yeni kuşkulara ve tartışmalara neden olacaktır (Srividya ve ark., 2013).

Özellikle maya ve alg gibi mikroorganizmaların hücre duvarı sindirilemediği için istenmeyen tat ve koku oluşabilir. Canlı hücreler tüketimden önce mutlaka öldürülmelidir. Ayrıca, deride ve sindirim sisteminde alerjik reaksiyonlara, bulantı ve kusmaya neden olabilir. Spirulina hariç, diğer algler klorofil bakımından zengin olmaları nedeniyle, insan tüketimine uygun değildir. Ayrıca çok düşük düzeylerinde (1 - 2 mg L⁻¹) bile yetiştirme süresi boyunca birçok kontaminasyon riski söz konusudur (Bhalla ve ark., 2007).

TEK HÜCRE PROTEİNLERİNİN BİLEŞİMİ

Mikroorganizmalardan üretilen tek hücre proteini kaynaklarının bileşimleri ve esansiyel amino asit içerikleri sırasıyla Çizelge 1 ve 2'de verilmiştir. Su yosunları, düşük nükleik asit içeriği bakımından bakteri ve mantarlara kıyasla daha iyidir. Yine düşük nükleik asit içeriği bakımından bakteriye kıyasla mantar çok daha iyidir. Besin maddesi bileşimi büyük ölçüde mikroorganizma çeşidine ve üzerinde yetiştigi besi yerinin özelliklerine göre değişmektedir.

Çizelge 1. Tek Hücre Proteini Kaynaklarının Bileşimleri

Besin maddeleri	% Bileşim			
	Su yosunu	Mantar	Bakteri	Maya
Gerçek protein	40 - 60	30 - 70	50 - 83	-
Toplam Nitrojen (Protein + nükleik asit)	45- 65	35 - 50	60 - 80	45 - 55
Lizin	4.6 - 7.0	6.5 - 7.8	4.3 - 5.8	-
Metiyonin	1.4 - 2.6	1.5 - 1.8	2.2 - 3.0	-
Yağ	5 - 10	5 - 13	8 - 10	2 - 6
Karbonhidrat	9	-	-	-
Safra pigmentleri ve klorofil	6	-	-	-
Nükleik asitler	4 - 6	9.70	15 - 16	6 - 12
Mineral asitler	7	6.6	8.6	-
Amino asitler	-	54	65	-
Kül	3	-	-	5 - 9.5
Nem	6	4.5 - 6	2.8	-
Selüloz	3	-	-	-

(Miller ve Litsky, 1976; Srividya ve ark., 2013)

Çizelge 2. Bazı Referans Proteinlerle Tek Hücre Proteinlerinin Esansiyel Amino Asit İçerikleri (g 100g⁻¹ protein)

Amino asit	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Spirulina maxima</i>	<i>Cellulomonas</i>	BP* THP	Buğday	Yumurta	İnek sütü
Lisin	7.7	4.6	7.6	7.0	2.8	6.3	7.8
Treonin	4.8	4.6	5.4	4.9	2.9	5.0	4.6
Metiyonin	1.7	1.4	2.0	1.8	1.5	3.2	2.4
Sistin	-	0.4	-	-	2.5	2.4	-
Triptofan	1.0	1.4	-	-	1.1	1.6	-
İsolösin	4.6	6.0	5.3	4.5	3.3	6.8	6.4
Lösin	7.0	8.0	7.3	7.0	6.7	9.0	9.9
Valin	5.3	6.5	7.1	5.4	4.4	7.4	6.9
Fenilalanin	4.1	5.0	4.6	4.4	4.5	6.3	4.9
Histidin	2.7	-	7.8	2.0	-	-	-
Arjinin	2.4	-	6.4	4.8	-	-	-

(Kaynak: Han ve ark., 1971), * BP THP: British petrol tek hücre proteini

TEK HÜCRE PROTEİNİ ÜRETİMİ

Büyük boyutlu tek hücre üretimi biyoteknoloji, mikrobiyoloji, biyokimya, genetik, kimya, gıda, tarım ve işleme mühendisliği, hayvan besleme, ekoloji, toksikoloji, ilaç ve veteriner hekimlik ile ekonomi bilimlerini yakından ilgilendirmektedir. Üretim birçok temel mühendislik işlemlerini gerektirir. Materyalin sürekli olarak karıştırılması gerekir. THP üretimi; uygun karbon kaynağı içeren besi ortamının hazırlanması, istenilmeyen kontaminasyonun önlenmesi, istenilen mikroorganizmanın üretimi ve biyokütlenin ayrılarak, hasat işleminin tamamlanması aşamalarını kapsar (Nasseri ve ark., 2011).

THP tamamen su içinde ve yarı katı fermentasyon şeklinde iki tip fermentasyonla üretilir (Varavinit ve ark., 1996). Bunlardan ilkinde büyüme için ihtiyaç duyulan besin maddeleri daima sıvı içerisinde fermente edilir. Substrat daima fermenter içerisinde tutulur ve ürün hasadı sürekli. Ürün filtre edilir, santrifüjlenerek kurutulur. Yarı katı fermentasyonda ise, substratın hazırlanması itina istemez, tapiyoka artıkları gibi oldukça sert materyalin kullanımına olanak verir. İlk yöntem ikincisine kıyasla daha fazla maliyetlidir ve daha az protein üretilir.

Besi ortamı mutlaka karbon kaynağı içermelidir, n-alkanlar, gaz formdaki hidrokarbonlar, metanol, etanol, yenilenebilir kaynaklar (melas, sütçülük atıkları, polisakkaritler, biracılık atıkları, tahıl damıtma atıkları, şeker kamışı atıkları vb.), K, Mn, Zn, Fe tuzlarıyla amonyak gazı gibi besi ortamları birçok mikroorganizmanın üretiminde kullanılabilir (Nasseri, 2011).

Üretim işlemlerinde havalandırma önemlidir. Üretim sırasında oluşan ısının uygun bir soğutma cihazı yardımıyla ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Maya ve bakteri gibi tek hücre proteinleri santrifüj yöntemiyle elde edilirken; iplikçikli mantarlar filtrasyonla ayrıştırılır. Tüm bu işlemlerin hijyenik koşullarda yapılması gerekir. Bu amaçla bol suyla yıkanıp, mutlaka kurutma işlemi yapılmalıdır (Adedayo ve ark., 2011).

Yaygın olarak kullanılan besi ortamları mono ve disakkaritler olmakla birlikte, neredeyse tüm mikroorganizmaların hepsi glukozu, bazıları ise heksoz ve pentoz şekerleriyle, disakkaritleri kolaylıkla parçalayabilmektedirler.

Fermenter, bitki ve hayvan hücrelerinden oluşan yoğun kitlenin fermente edildiği bir aparattır.

Fermenterler birkaç litrelik laboratuvar tipi olduğu gibi, birkaç yüz litrelik endüstriyel tip de olabilir. Biyoreaktörde ise canlı mikroorganizmalar da yoğun olarak bulunur. Her iki aparat da havalandırıcı ve karıştırıcı ekipmanlarla desteklenebilir. Fermantasyon koşullarını sabit tutmak için pH metre, termostat vb. ekipmanlar da kullanılmaktadır. Ekonomik üretim için kuru madde oranı %5'ten az olan sıvı formdaki materyalin, süzme, çöktürme, santrifüj ve yarı geçirgen materyal kullanımı gibi ön işlemlerden geçirilmesi gerekir. Üretilen THP'lerinin bozulmadan saklanabilmeleri için nem oranı %10'un altına indirilmesi gerekir (Nasseri ve ark., 2011).

MİKROBİYAL PROTEİN ÜRETİMİNDEKİ TEMEL İLKELER

Uygun karbon kaynağı temin edilmelidir. Fiziksel ve kimyasal ön uygulama gerekebilir. Mikroorganizmanın en uygun büyüme ve gelişimi için karbona ilave olarak azot, fosfor ve diğer besin elementleri de gereklidir. Hijyenik koşulların sağlanmasıyla bulaşmanın önlenmesi gerekir. Besi ortamındaki bileşenler ve ekipmanlar ısıtma veya filtrasyonla sterilize edilmelidir. Üretimde kullanılacak mikroorganizma saf kültür olarak yetiştirilmelidir. Su yosunu hariç, THP kaynağı olan mikroorganizmalar yüksek düzeyde oksijen içeren ortamda yaşarlar. Bu nedenle yeterli havalandırma sağlanmalıdır. Ortamda fazla ısı çıkışı halinde soğutma yapılmalıdır. Besi ortamından üretilen mikrobiyal biyokütlenin toplanması gerekir. Elde edilen biyokütlenin faydasını artırmak ve depolamak için ön işleminden geçirilmesi gerekir (Srividya ve ark., 2013).

TEK HÜCRE ÜRETİMİ YAPILAN CANLILARIN GENEL ÖZELLİKLERİ

THP üretiminde kullanılacak olan mikroorganizmaların ortak özellikleri; düşük besin maddesi istekleri, değeri düşük atıkları faydalı ürünlere dönüştürebilme kapasiteleri, hızlı büyüme

ve gelişme sağlamaları, çoğalma sırasında stabilite, patojenik olmama, ısı ve pH'ya iyi tolerans gösterme, düşük nükleik asit içeriği, genetik modifikasyon kapasitesi, toksik olmaması ve yüksek düzeyde sindirilebilirliktir.

Besleyici özellikleri yetiştirilen mikroorganizma çeşidine göre değişmektedir. Hasat, kurutma ve işleme metotları elde edilecek son ürünün besin değeri üzerine etkilidir. Kükürt içeren amino asitler bakımından yetersizdir (Mahajan ve Dua, 1995).

Mayalar

Uzun süredir süt ürünleri, alkol, hamur işleri vb. başta olmak üzere birçok alanda mayalar kullanılmakla birlikte, I. Dünya Savaşı yıllarında Torula mayası (*Candida utilis*) ile THP üretimi başlamıştır. Günümüzde mikrobiyal biyokütlenin en önemli kullanım alanı pet hayvanı (kedi, köpek ve balık) yemleridir. Protein kaynağı olmasının yanı sıra lezzetlendirici olarak da kullanılmaktadır. İnsan gıdası olarak ise daha çok vejeteryan diyetlerinde tercih edilmektedir (Bhalla ve ark., 2007). Diğer tek hücre kaynaklarına kıyasla mayalar bazı avantajlara sahiptirler: Geleneksel olarak uzun süreden beri fermentasyon endüstrisinde kullanılması nedeniyle güvenilirliği yüksektir. Yüksek asidik ortamda üretilir.

Bakteriye kıyasla daha büyük yapılı olması nedeniyle hasat daha kolaydır. Yüksek düzeyde lizin ve malik asit içerirler. Dezavantajları ise bakteriye kıyasla düşük büyüme ve gelişme gösterirken, protein oranı (%45 - 65) daha düşüktür. Mayaların mannoprotein yapılı, zor sindirilen, kalın ve kompleks hücre duvarı nedeniyle tüketimleri insan ve hayvanlar için cazip değildir (Rumsey ve ark., 2007). Maya kültürlerinin, başta metiyonin olmak üzere kükürt içeren amino asitleri bakımından yetersiz olmaları tek başlarına protein ihtiyacının karşılanması için yaygın kullanımlarını engellemektedir (Oliva-Teles ve Goncalves, 2001). Tek hücre proteini üretiminde kullanılan bazı mikroorganizmalar ve tercih ettikleri besi yerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Tek Hücre Proteinini Üretiminde Kullanılan Bazı Mikroorganizmalar ve Substratlar

Mikroorganizma Türleri	Substrat (besi ortamı)
Bakteri	
<i>Aeromonas hydrophilla</i>	Laktoz
<i>Acromobacter delvacvate</i>	N - Alkanlar
<i>Acinetobacter calcoaenticus</i>	Etanol
<i>Bacillus megaterium</i>	NPN maddeleri
<i>Bacillus subtilis</i> , <i>Celulomanas</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Termomonospora fusca</i>	Selüloz, hemiselüloz
<i>Lactobacillus</i>	Glukoz, amiloz, maltoz
<i>Methylomanas methylotropus</i> , <i>M. clara</i>	Metanol
<i>Pseudomanas fluorescens</i>	Ürik asit ve diğer NPN maddeleri
<i>Rhodopseudomanas capaulata</i>	Glukoz
Fungus (mantar)	
<i>Aspercillus fumigatus</i>	Maltoz, glukoz
<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. Oryzae</i> , <i>Cephalosporium eichhorniae</i> , <i>Chaetomium cellulolyticum</i>	Selüloz, hemiselüloz
<i>Penicillum cyclopium</i>	Glukoz, laktoz, galaktoz
<i>Rhizopus chinensis</i>	Glukoz, maltoz
<i>Seytalidium aciduphlium</i> , <i>Tricoderma viridae</i> , <i>T. alba</i>	Seluloz, pentoz
Maya	
<i>Amoco torula</i>	Etanol
<i>Candida tropicalis</i>	Maltoz, glukoz
<i>Candida utilis</i> (torula)	Glukoz
<i>Candida novellas</i>	N - Alkanlar
<i>Candida intermedia</i>	Laktoz
<i>Saccharomyces cereviciae</i>	Laktoz, maltoz, pentoz
Alg (su yosunu)	
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> , <i>C. Sorokiana</i> , <i>C. Crispus</i> , <i>Scenedesmus sp.</i>	Fotosentezle CO ₂
<i>Spirulina sp.</i> , <i>Porphyrium sp.</i>	Fotosentezle CO ₂

(Bhalla ve ark., 2007).

THP kaynaklarının kolay sindirilebilmesi için hasattan sonra; mekanik tahrip, otoliz ve enzim uygulaması metotları geliştirilmiştir (Curran ve ark., 1990). Denizel mayalar; fermenterde kolay üretilmeleri,

hücre yoğunluğunun yüksekliği ve yüksek esansiyel amino asit içerikleri nedeniyle avantajlıdır.

Mayadan üretilen THP'leri su ürünleri üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Probiyotik özellikli

bazı maya suşları (*Saccharomyces cerevisiae* ve *Debaryomyces hansenii*), balık larvasının sindirim sisteminde kolonize olarak, pankreasın erken gelişimini sağlar. Maya hücre duvarından elde edilen glukanlar ise bağışıklık sistemini geliştirip yavruların yaşama güçlerini artırır (Burgents ve ark., 2004).

Mayalar tarafından üretilen THP'nin nükleik asitler bakımından zengin olması, bakteriyel veya pankreatik nükleaz enzimi ilavesiyle düşürülmektedir. Zor parçalanmış sert yapıya hücre duvarı; kırma, ezme, öğütme, yüksek basınç ve ultrasonik yöntemlerle parçalanır. Yüksek etkinlik sağlamak için önce mekanik parçalama daha sonra enzim ilavesi tercih edilir.

Su Yosunları (Algler)

Chlorella, *Soenedesmus*, *Coelastrum* ve *Spirulina* gibi su yosunları biyokütle olarak kültüre alınıp, kullanılmaktadır. En fazla üretilen iki alg türü; tek hücreli yeşil alg olan *Chlorella* ile son zamanlarda üretimi yaygınlaşmış iplikli mavi - yeşil alg olan *Spirulina*'dır. Dünyada yıllık mikro alg üretimi 10 bin tondan fazladır (Becker, 2007). Alglerin avantajları; üretimlerinin kolay olması, güneş enerjisini etkili kullanabilmeleri, hızlı büyümeleri ve yüksek protein içeriğine sahip olmalarıdır. *Spirulina* üretiminde karbon kullanımının çok fazla olması nedeniyle, diğer alg türlerine göre ortamda biriken fazla CO₂'in havalandırma ile uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Yosun proteinleri yüksek kaliteli olmaları nedeniyle bazı bilinen bitkisel protein kaynaklarıyla karşılaştırılabilecek düzeydedir. Üretimdeki teknik zorlukların yanı sıra, yosunlardan üretilen proteinlerin maliyetleri yüksek, tat ve kokuları kötüdür. Konsantre ağır metal içerirler. Ancak yine de kozmetiklerde, sağlıklı gıda reyonlarında ve çeşitli hayvan yemlerinde protein kaynağı olarak kullanılmaktadır (Becker, 2007).

Alg biyokütlesinin %75'ten fazlası toz, tablet, kapsül veya pastil şeklinde sıkıştırılmış formda ticareti yapılmaktadır. Üretilen alg biyokütlesi doğal su kaynaklarından, yapay havuz ve fotobiyoreaktörlerden hasat edilerek, üretildiği yerde kurutulmaktadır. Büyük yapıları ve hasat kolaylığı, düşük nükleik asit içerikleri, yüksek lizin kapsamları, asidik ortamda yetişebilmeleri yosunların tercih nedenleridir. Teknik zorluklara ilave olarak, yosunların yüksek üretim maliyetleri nedeniyle protein kaynağı olarak yaygın kullanımı zaman alacaktır (Rasoul-Amini ve ark., 2009). Alg kuru maddesinin yaklaşık %10'u insanların sindiremediği selülozik hücre

duvarından oluşmaktadır. Özellikle tek mideli olan insan ve çiftlik hayvanlarında sindirim problemi oluşturması en önemli sakıncalarıdır. Alg hücrelerinin içerisindeki protein ve diğer besin öğelerinden yararlanabilmek için yosunun hücre duvarını parçalayacak işlemler geliştirilmelidir (Becker, 2007).

Flamentli (İplikçikli) Mantar

İkinci Dünya Savaşı yıllarında fermentasyon ortamlarında gelişen *Fusarium* ve *Rhizopus* türü funguslarda protein kaynağı olarak yararlanmak için çalışmalar başlatılmıştır. THP kaynağı olarak mantarların kullanımı ise oldukça yenidir (1973). Birçok iplikçikli mantar türü glukoz ve nişastalı ortamlarda üretilerek, mikoprotein olarak adlandırılmıştır. Büyüme etkinliği ve güvenli gıda kaynağı olarak yaklaşık 3000 mantar türü araştırılmıştır. *Aspergillus oryzae* ve *Rhizopus arrhizus* türleri toksik madde içermemeleri nedeniyle seçilmişlerdir. Saprotit özellikli mantarlar kompleks yapıdaki organik materyal üzerinde gelişerek onları basit yapıdaki ürünlere çevirebilirler. Böylece yüksek düzeyde fungus kaynaklı biyokütle üretilmektedir. Miselial verim organizmanın ve besi yerindeki materyalin özelliklerine göre değişmektedir. *Aspergillus niger*, *A. fumigatus*, *Fusarium graminearum* gibi bazı mantar suşları ürettikleri mikotoksinler nedeniyle insanlar için oldukça tehlikelidirler. Bu nedenle tek hücre proteini üretiminde kullanılacak mikroorganizmalar belirlenirken toksikolojik değerlendirmeler yapmak gerekmektedir. İplikçikli mantar kolay hasat imkanı sunarken, büyüme oranı ve protein içeriği düşüktür. Lezzetsiz olması tüketimindeki bir diğer sakıncadır (Srividya ve ark., 2013).

Bakteriler

Tek hücre proteini üretiminde birçok bakteri suşu kullanılmakla birlikte, *Methylophilus methylotrophus* yaklaşık iki saatte bir nesil vermesi nedeniyle THP üretiminde tercih edilmektedir. Ayrıca maya ve mantarlara kıyasla üretilen proteinin amino asit profili daha uygundur. Bu nedenle hayvan yemi olarak büyük ölçekli THP üretiminde bakteriler tercih edilmektedir. Bakterilerin avantajları: hızlı büyüme ve gelişme göstermeleri, karbonhidrat kaynakları dışında metan, petrol fraksiyonları veya petrokimyasallar (etanol, metanol) gibi sıvı ve gaz formdaki çok çeşitli besi ortamlarında üretilmesidir. Bakteriyel büyüme ve gelişme için; amonyum tuzları, amonyak, üre, nitrat ve atıklardaki organik azot kaynakları uygundur. Hızlı

büyüme için ortamda yetersiz olan bazı minerallerle de desteklenmesi gerekir.

Bakteriyel hücreler küçük boyutlu ve düşük yoğunluktadır. Bu nedenle besi ortamından hasadı zor ve pahalıdır. Bakteri hücreleri maya ve mantara kıyasla daha yüksek nükleik asit içeriğine sahiptir. Nükleik asit içeriğini düşürme metotları ise maliyeti artırmaktadır. Bakteriler hakkındaki genel kanı onların zararlı oldukları ve dolayısı ile hastalığa neden olabilecekleri şeklindedir. Bakterilerden elde edilen THP, %80'den fazla protein içermekle birlikte, kükürtlü amino asitleri bakımından yetersizdir. Ayrıca yüksek nükleik asit (Kurbanoglu, 2011) ve RNA içeriğine sahiptirler. Yüksek kontaminasyon riski mevcuttur. Bu nedenle insan beslenmesinde yaygın olarak kullanımı güç olmakla birlikte, yemlerde kullanılması daha uygundur.

KAYNAKLAR

- Adedayo MR, Ajiboye EA, Akintunde JK, Odaibo A, 2011. Single cell proteins: As nutritional enhancer. *Advances in Applied Science Research*, 2 (5): 396 - 409.
- Ashok RS, Nigam P, Vanete T, Luciana PS, 2000. Bio resource technology. *J. Am. Sci.*, 16: 8 - 35.
- Becker EW, 2007. Micro-algae as a source of protein. *Biotechnology Advances*, 25: 207 - 210.
- Bhalla TC, Sharma NN, Sharma M, 2007. Production of metabolites, industrial enzymes, amino acids, organic acids, antibiotics, vitamins and single cell proteins. *J. Environ. Issues*, 6: 34 - 78.
- Bilgrami KS, Pandey AK, 1992. Introduction to Biotechnology. First Edition, CBS Publishers and Distributors, Delhi-110032 (India), p: 159 - 160.
- Burgents JE, Burnett KG, Burnett LE, 2004. Disease resistance of Pacific White shrimp, *Litopenaeus vannamei*, following the dietary administration of a yeast culture food supplement. *Aquacult. J. Microbiol.*, 231: 1 - 8.
- Curran PJ, Dungan JL, HL Gholz, 1990. Exploring the relationship between reflectance red edge and chlorophyll content in slash pine. *Tree Physiol.* 7: 33 - 48.
- Çalışkaner Ş, Ceylan N, Konca Y, Demirel R, Çördük M, Milli Ü, 1998. Etil alkol vasatında üretilen tek hücre proteini (Eprin) üzerinde biyolojik bir araştırma. *Türk Tarım ve Ormanlık Dergisi*, 22 (3): 299 - 304.
- Çalışkaner Ş, Konca Y, Ceylan N, Çördük M, Demirel R, Ceyhan K, Mamak M, 1999. Sıvı parafin vasatında geliştirilmiş tek hücre proteini (Paprin) üzerinde biyolojik bir araştırma. *Türk Tarım ve Ormanlık Dergisi*, 23 (1): 125 - 131.
- Han YW, Duhlap CE, Callihan CD, 1971. Single cell protein from cellulosic wastes. *Food Technol.* 25: 130 - 154.

SONUÇ

Ekonomik, politik, sosyal ve teknik nedenlerden dolayı gelişmiş ülkelerde insan ve hayvan beslemede tek hücre proteinleri gereken öneme kavuşmamıştır. Çünkü gelişmiş ülkeler yüksek alım güçleri nedeniyle yeterli ve kaliteli gıda kaynaklarına kolayca erişebilmektedirler. Fakat az gelişmiş olan ülkelere özellikle tropikal ve kurak bölgelerdeki insanlar geleneksel olarak yüksek karbonhidrat ve düşük proteinle beslenmektedirler. Bu tip ülkelere insan ve hayvanların beslenmelerinde THP kaynakları tercih edilerek sağlıklı ve dengeli beslenme sağlanabilir.

Soya ve balık unu gibi geleneksel protein kaynaklarının yetersiz kaldığı veya maliyetlerinin yükseldiği durumlarda THP önemli bir seçenek olmaya devam edecektir.

- Jhojaosadati SA, Rasoul K, Abbas J, Hamid RS, 1999. Bioconversion of molasses stillage to protein as an economic treatment of this effluent. *Resources conservation and recycling*, 27 (1-2): 125 - 138.
- Kurbanoglu EB, 2001. Production of single cell protein from ram horn hydrolysate. *Turk J. Biol.* 25: 371 - 377.
- Mahajan A, Dua S, 1995. A perspective on biotechnological potential. *J. Food Sci. Technol.*, 32: 162 - 165.
- Miller BM, Litsky W, 1976. Single cell protein in microbiology. McGraw-Hill Book Company, 408 p.
- Nasseri AT, Rasoul-Amini S, Morowvat MH, Ghasemi Y, 2011. Single cell protein: production and process. *American Journal of Food Technology*, 6 (2): 103 - 116.
- Oliva-Teles A, Gonçaves P, 2001. Aquaculture enhancement. *J. Chem. Eng.*, 202: 269 - 278.
- Osho A, 1995. Production of metabolites, industrial enzymes, amino acids, vitamins, single cell protein. *J. Res.*, 6: 521 - 529.
- Patel GS, 1995. The DNA- protein cross: A method for detecting specific DNA- protein complex in crude mixture. *Ind. J. Agri. Res.*, 3: 114 - 134.
- Rasoul-Amini S, Ghasemi Y, Morowvat MH, Mohagheghzadeh A, 2009. PCR amplification of 18S
- rRNA, Single cell protein production and fatty acid evaluation of some naturally isolated microalgae. *Food Chemistry* 116 (1): 129 - 136.
- Reed G, Nagodawithana T, 1995. Biotechnology enzymes, biomass, food and feed, Bibliographic Citation, 9: 168 - 215.
- Rumsey GL, Hughes SG, Kinsella JL, 2007. Use of dietary yeast *Saccharomyces cerevisiae* nitrogen by lake trout. *J. Word Aquac. Soc.* 21: 2005 - 2009.

- Shahzad MA, Rajoka MI, 2011. Single cell protein production from *Aspergillus terreus* and Its evaluation in broiler chick International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics, 1 (2): 137 - 141.
- Srivastava, ML. 2008. Fermentation technology. Oxford, Alpha Science International, p: 391.
- Srividya AR, Vishnuvarthan VJ, Murugappan M, Prajakt Gopal Dahake, 2013. Single cell protein - a review. International Jurnal of Pharmaceutical Research Scholar. 2 : 472 - 485.
- Varavinit S, Srithongkum P, De-Eknamkul C, Assavanig A, Charoensiri K, 1996. Production of single cell protein from cassava starch in air-lift fermenter by *Cephalosporium eichhorniae*. *Food Technol. Biotechnol.*, 48: 379 - 382.
- Zubi W, 2005. Production of single cell protein from base hydrolyzed of date extract by- product by the fungus *Fusarium graminearum*. M.Sc.Thesis, Garyounis University, Benghazi. 19: 167 - 225.