

F ı r a t Ü n i v e r s i t e s i
Fen Bilimleri Dergisi (FBD)
Cilt:30, Sayı:2, Yıl:2018
ISSN: 1308 - 9064

İ l e t i Ő i m

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
23119, ELAZIĞ

Tel: 0 424 212 27 07
Faks: 0 424 236 99 55
e-posta: fenbilimdergi@firat.edu.tr

Baskı: Fırat Üniversitesi Matbaası

Bu dergi yılda 2 kez ve hakemli olarak yayımlanır.

Derginin Eski Adı: Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Derginin Eski ISSN Numarası: 1300-2708

<http://web.firat.edu.tr/fenbilimleri/Dergiler/FBD/index.html>

**FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ DERGİSİ (FBD)**

Sahibi

Fırat Üniversitesi Adına
Prof. Dr. Kutbeddin DEMİRDAĞ
Rektör

Genel Yayın Yönetmeni

Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Editörler

Doç. Dr. Erkan TANYILDIZI
Dr. Öğr. Üyesi Sencer ÜNAL

Yayın Kurulu/Editorial Board

Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Doç. Dr. Erkan TANYILDIZI
Dr. Öğr. Üyesi Sencer ÜNAL

DANIŞMA KURULU

Leyla AÇIK Dursun AVŞAR Yusuf AYVAZ Mikail ET Metin BALCI Zihni DEMİRBAĞ Seyfettin ÇAKMAK Orhan ERMAN Hikmet GEÇKİL Ömer AKIN Osman ADIGÜZEL	(Gazi Ü., Biyoteknoloji) (Çukurova Ü., Su Ürünleri) (S.Demirel Ü., Biyoloji) (Fırat Ü., Matematik) (O.D.T.Ü., Kimya) (K.T.Ü., Biyoloji) (S.Demirel Ü., Fizik) (Fırat Ü., Biyoloji) (İnönü Ü., Biyoloji) (T.O.B.B. Matematik) (Fırat Ü., Fizik)	İbrahim KARATAŞ Mehmet KAYA Ahmet ŞAHİN İlhami KIZIROĞLU S.Güneş KÜRKCÜOĞLU Saim ÖZKAR M. Ruşen USTAOĞLU Dursun ŞEN Vedat ASİL İzzet KARA Ekrem ARTUNÇ	(Selçuk Ü., Kimya) (Fırat Ü., Kimya) (Erciyes Ü., Biyoloji) (Hacettepe Ü., Biyoloji) (Osmangazi Ü.,Fizik) (O.D.T.Ü., Kimya) (Ege Ü., Su Ürünleri) (Fırat Ü., Su Ürünleri) (Fırat Ü., Matematik) (Pamukkale Ü., Fizik) (S.Demirel Ü., Fizik)
--	--	--	---

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi (FBD)
30-2, 2018

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

- | | |
|--|--------------|
| 1. Keban ve Malatya Metamorfizmaları'ne Ait Organik Madde İçeren Kayaçların İz ve Nadir Toprak Element Jeokimyası
<i>The Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Organic Matter Bearing Lithologies of Malatya and Keban Metamorphics</i>
Hatice KARA, Ahmet SAĞIROĞLU | 11-10 |
| 2. Dört 4,4'-{Propan-1,3-Diilbis[Nitrilo(E)Metiliden-2-Fenilenoksi]}Köprülü Top-Tipi Homo-Dinükleer Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Karakterizasyonu
<i>Synthesis and Characterization of Ball-Type Homo-Dinuclear Phthalocyanines with Four 4,4'-{Propane-1,3-Diylbis[Nitrilo(E)Methylidene-2-Phenyleneoxy]}Bridges</i>
Merve EVLİAYOĞLU, Ayşegül YAZICI | 11-17 |
| 3. <i>Nilotonia (Dartia) vietisi</i>'nin (Acari, Hydrachnidia, Anisitsiellidae) Larvasının İlk Defa Tanımı
<i>First Description of the Larva of Nilotonia (Dartia) vietisi (Acari, Hydrachnidia, Anisitsiellidae)</i>
Yunus ESEN, Evren BUĞA, Sibel DOĞAN, Salih DOĞAN, Orhan ERMAN | 19-22 |
| 4. Gökkuşuğu Alabalığı (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)'nda Arı Poleninin Paraoksonaz ve Arilesteraz Enzim Aktivitelerine Etkisinin Araştırılması
<i>Investigation of Effect of Bee Pollen on Paraoxonase and Arylesterase Enzyme Activities in Rainbow Trout (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)</i>
Yassir YÖNTÜRK, M. Enis YONAR | 23-27 |
| 5. Patates Kızartmalarında Akrilamid Oluşumuna Geven (<i>Astragalus Bisculcatus</i>) ve Sarımsak (<i>Allium Satium L.</i>) Bitkilerinin Etkilerinin Araştırılması
<i>Investigation of the Effects of Astragalus Bisculcatus and Allium Satium L. Plants on the Formation of Acrylamide in French Fries</i>
Özge ELİTAŞ, Ebru ÇÖTELİ, Fikret KARATAŞ | 29-35 |
| 6. Kabalar Göleti (Kastamonu)'nin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri
<i>Some Physical and Chemical Properties of Kabalar Pond (Kastamonu)</i>
Muhammed Burak SAĞIN, Dursun ŞEN | 37-43 |
| 7. Çimento-Pet Kompozitlerin Isıl ve Mekanik Özellikleri
<i>Thermal and Mechanical Properties of Cement-Pet Composites</i>
Filiz Kar, Ayşe Bicer | 45-50 |
| 8. Selenyumun Balık Beslenmesindeki Önemi
<i>Importance of Selenium in Fish Nutrition</i>
Serpil MIŞE YONAR, Muzaffer HARLIOĞLU | 51-61 |
| 9. <i>Chlamydomonas</i> Suşlarının Farklı Kültür Besi Ortamları ve Doğal Mineralli Su Kullanılarak Biyomas ve Üreme Oranlarının Artırılması
<i>Increasing Biomass and Growth Rates of Chlamydomonas Strains Using Different Culture Media and Natural Mineral Water</i>
Dilek YALÇIN DUYGU, Tülay ÖZER | 63-71 |

Keban ve Malatya Metamorfileri'ne Ait Organik Madde İçeren Kayaçların İz ve Nadir Toprak Element Jeokimyası

Hatice KARA*¹, Ahmet SAĞIROĞLU¹

¹Fırat Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ

* haticekara@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 24.02.2017; Kabul/Accepted:15.03.2018)

Özet

Doğu Toros Orojenik Kuşağı'nda yer alan çalışma alanı Elazığ-Keban ve Malatya-Yeşilyurt (Cafana) bölgelerinde yer almaktadır. Permo-Triyas yaşlı Keban ve Malatya Metamorfileri'nde organik madde içerdiği düşünülen koyu gri-siyah litolojilerden alınan örneklerin iz ve nadir toprak element jeokimyası incelenmiştir. Çalışma alanında ki bu litolojiler metakarbonat, metapelit, şeyl ve kireçtaşlarından oluşmaktadır. Organik maddece zengin sedimanter kayaçlar (siyah şeyl, bitümlü şeyl ve karbonatlar) ve meta-sedimanter formasyonlar (bitümlü şist) nadir ve iz elementleri biriktirme yönünden çok önemlidirler. Bu nedenle organik karbon ve U, Ba, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Pb konsantrasyonları arasında kuvvetli bir ilişki olduğu bilinmektedir. İncelenen kayaçların iz element ve nadir toprak element içerikleri kabuk ortalama değerlerinden iki üç kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örnekler de gözlenen framboidal pirit içeriği, pozitif Ce ve negatif Eu anomalileri ise litolojilerin anoksik sedimanter havzalarda oluştuğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Keban, Malatya, Organik Madde, İz Element, Nadir Toprak Element

The Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Organic Matter Bearing Lithologies of Malatya and Keban Metamorphics

Abstract

The study areas; Elazığ-Keban and Malatya-Yeşilyurt (Cafana) are located in the Eastern Taurus Orogenic Belt. Trace and rare earth element geochemistry of samples collected from organic matter bearing dark gray-black lithologies of Permo-Triassic Keban and Malatya Metamorphics, were investigated. These lithologies consist of metacarbonate, metapelite, - shale and limestone, in the study area. Organic matter-rich sedimentary rocks (black shale, bituminous shale and carbonates) and meta-sedimentary formations (bituminous schist) are very important for the accumulation of rare and trace elements. Therefore, it is known that there is a strong correlation between the concentrations of organic carbon and U, Ba, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Pb. The trace elements and rare earth element contents of the studied rocks are two to three times higher than the crust mean (Clark) values. The presence of framboidal pyrite in the samples and, positive Ce and negative Eu anomalies indicate that the lithologies are formed in an anoxic sedimentary basins.

Key Words: Keban, Malatya, Organic Matter, Trace Element, Rare Earth Element

1.Giriş

Doğu Toros Orojenik Kuşağı'nda yer alan çalışma alanı Elazığ-Keban ve Malatya-Yeşilyurt (Cafana) bölgelerinde yer almaktadır (Şekil 1). Bu bölgeler de bugüne kadar genel jeoloji ve maden yatakları açısından irdelenen çeşitli çalışmalar mevcuttur fakat organik madde içeren kayaçların iz element ve nadir toprak element (NTE) içeriklerini inceleyen çalışmalar yapılmamıştır. Bu nedenle Keban ve Malatya Metamorfileri'nde organik madde içerdiği

düşünülen koyu gri-siyah litolojilerden alınan örneklerin element jeokimyası incelenmiştir. Özellikle kayaçlardaki organik madde miktarı arttıkça U, Ba, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, As, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb ve V elementlerinde de artış olduğu görülmektedir [6, 23]. Organik madde miktarını etkileyen etmenler; birincil biyolojik üretkenlik, fiziko-kimyasal koşullar, tane boyu, sedimantasyon hızı ve kayaç özellikleridir. Organik maddeler serbest oksijenli ortamlarda

duraylı olmayıp, süratle bozunarak su ve karbondioksit dönüşürler ve korunması için anoksik ve asidik kimyasal şartlar gereklidir. Organik madde miktarı kayacın litolojisine de bağlıdır ve kilitaşı, çamurtaşı gibi kayaçlar organik maddece zengin, siltaşı ve kumtaşı gibi kayaçlar ise organik maddece fakirdirler.

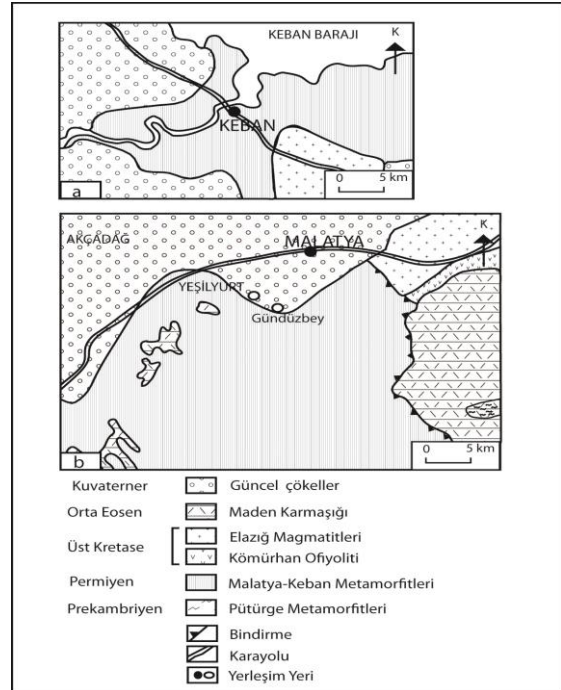
Karbonat kayaçlar ise bu iki tip arasında yer alır ve değişken oranlarda organik madde içerebilirler [10]. Bu çalışmada Permo-Triyas'da ki okyanusal anoksik olaylarla gelişen organik madde içeren litolojilerin (Keban ve Malatya Metamorfitleri) iz ve nadir toprak element jeokimyası incelenmiştir.



Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru haritası [9].

2. Jeoloji

İnceleme alanı (Elazığ ve Malatya) Doğu Toros Orojenik Kuşağı'nda yer almaktadır. Bu çalışma alanı ve yakın çevresindeki önemli birimler: Metamorfik kayaçlar (Keban, Malatya ve Pütürge Metamorfitleri), Kömürhan Ofiyolitleri, Elazığ Magmatitleri ve Maden Karmaşığı'dır (Şekil 2 a, b). Çalışma alanındaki Malatya Metamorfitleri'nin güneydoğusunda Pütürge Metamorfitleri (Prekambriyen) ve Maden Karmaşığı (Orta Eosen), doğusunda Kömürhan Ofiyoliti (Üst Kretase), kuzey ve güney doğusunda Elazığ Magmatitleri (Üst Kretase) ve kuzey batısında genç sedimanter birimler yer almaktadır. Keban Metamorfitleri'nin güneyinde ise Elazığ Magmatitleri ile birlikte kuzey ve kuzeybatısında Kuvaterner yaşlı güncel çökeller yer almaktadır. İnceleme alanının oluşturan birimler Keban ve Malatya Metamorfitleri (Permo-Triyas) olup örnekler bu birimlerden alınmıştır ve bölgenin jeolojisi ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 2. İnceleme alanının a) Elazığ çevresi ve b) Malatya çevresine ait jeoloji haritaları [14].

2.1. Keban Metamorfitleeri

Jeolojik olarak Anadolu'nun Toros Tektonik Birliği'ne bağlı bulunan Keban B6lgesi'nin yakın çevresi Keban Metamorfitleeri adı altında ayrıntılı incelenmiştir [1, 2, 3, 11, 12, 22, 23, 26, 27] (şekil 2a). Başlıca; alt şist, Keban mermeri ve ¼st şistler olarak ¼c ayrı birime ayırtlamıştır. Keban Metamorfitleeri'nde, alt şistler i¼inde bulunan Glomospira, Ammodiscus, Hemigordius gibi fosil t¼rlerine dayanılarak, metamorfitleerin ¼okel yaşı Permo-Karbonifer olarak saptamıştır, daha sonra Munzur ve çevresinde yapılan ¼alıřmalarda ise Permo-Triyas olarak yaşlandırılmıştır [1, 17]. B6lgesel ¼alıřmalarda birimin d¼ř¼k derecede metamorfizma ge¼irmıř mermer kristalize kire¼tařlarından, şist, sleyt, siyah fillit ve ¼ok ender olarak meta-konglomeraları i¼erdiiđi belirtilmiştir [5]. ¼alıřma alanındaki Keban Metamorfitleeri'nde ise kire¼tařı ve organik madde i¼erdiiđi d¼ř¼n¼len gri-siyah renkli litolojilerin ardağanmasının olduğu yerlerden 6rnekler alınmıştır. Organik madde seviyeleri makroskopik olarak gri-siyah renkli birimler olarak belirlenmiş ve kalınlıklarının milimetre seviyesinden metreye kadar değiştiği g6zlenmiştir. Keban y6resinde 6rneklenen b6lgeleerde tabaka kalınlıkları 5-10 cm civarındadır. Organik madde i¼erdiiđi d¼ř¼n¼len şeyller ve kire¼tařları olduk¼a yumuşak olup, toprağımsı 6zellikler taşımaktadır. Keban il¼esinin g¼neyinde alınan koyu renkli kire¼tařlarında organik madde seviyesi milimetre d¼zeyindedir.

2.2. Malatya Metamorfitleeri

Doğu Anadolu ve G¼neydođu Anadolu'da geniş alanlarda y¼zeyleyen birim Malatya Metamorfitleeri adı altında incelenmiştir (şekil 2b). Malatya Metamorfitleeri, Malatya ve çevresinde tabandan tavana doğru genel olarak ¼eřitli şist (mikaşist, kuvars-serizitşist), fillit, dolomit, mermer ve kristalize kire¼tařlarından oluşan bir istif sunmaktadır. Malatya Metamorfitleeri'nin alt seviyelerinde saptadıkları granatlardan yola ¼ıkarak birimin metamorfizmasında, b6lgesel dinamotermal metamorfizmanın Barrow tipi fasiyes serilerinin etkili olduğu belirlenmiştir. Ancak, şistlerde

g6r¼len klorit gibi d¼ř¼k sıcaklıkta duraylı kalabilen minerallerin gelişmiş olması, bu seviyelerin daha sonra retrograd bir metamorfizma etkisinde kalmış olabileceğine işaret etmektedir. Birim, Permo-Triyas yaşlı olduğu kabul edilmiştir [8, 26, 27, 28]. ¼alıřma alanındaki Malatya Metamorfitleeri'nde organik madde i¼eren kire¼tařı ve şeyl seviyeleri değişik kalınlıklardadır. Cafana b6lgesindeki şeyller 2-3 m kalınlığa ulaşmaktadır. Ayrıca b6lgedeki ki taş ocağında koyu gri-siyah renkli şeyl ve kire¼tařı kalınlıkları 10-15 cm civarındadır. Organik madde tamamen toprağımsı şeyller i¼inde olduğu gibi koyu ve/veya a¼ık gri renkli kire¼tařları i¼inde de g6r¼lmektedir.

3. Materyal ve Metod

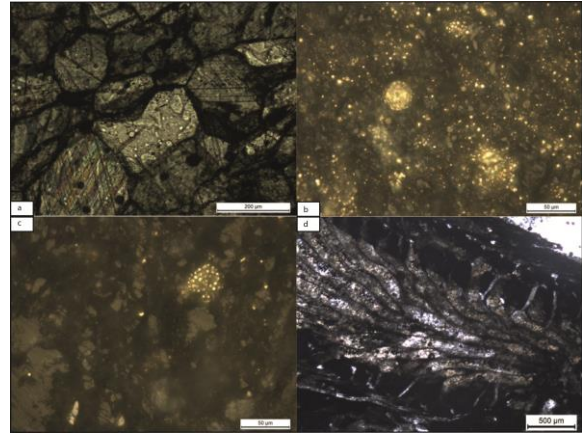
Malatya (MS-1, MS-2, MT-4, MC-1, MC-4, MC-6, ST-2) ve Keban b6lgesinden (K2-1, K2-3, K2-5, K3-1, K4-1, K4-2, K1-1, K1-2) alınan kaya¼ 6rneklerinden ince ve parlak kesit ile analizler yaptırılmıştır. Fırat ¼niversitesi Mineraloji Laboratuvarında ince ve parlak kesitler incelenerek mineralojik olarak mineraller ve kaya¼lar tanımlanmıştır. Daha sonra, bu b6lgeleerden alınan kaya¼ 6rnekleri ¼zerinde iz ve nadir toprak element analizleri ICP-MS ile yapılmıştır. Sadece beş adet 6rnek (MT-2, MC-5, MS3.1, ST-1, KP6-3) ana oksitler (XRF) metoduyla lityum metaborat/tetraborat f¼zyon ve nitrik asitle par¼alanma ve seyreltilmesinden sonra analiz edilmiştir. Toplam iz element, nadir elementler (0,2gr) lityum metaborat/tetraborat f¼zyon ve nitrik par¼alama seyreltilme y6ntemi kullanılmıştır. Toplam karbon Leco y6ntemiyle yapılmıştır. Toplam organik karbon (TOK) analizleri i¼in, 6rnekler 6đ¼t¼lerek toz haline getirilmiş HCl asit ile işlem g6rerek kalsiyum ve magnezyum karbonatlar (CaCO₃ ve MgCO₃) uzaklaştırdıktan sonra Leco krozelinde O₂ gazı yardımıyla yakılması (2000°C) sonucu tespit edilmiştir. Analiz sonucunda 1gr kaya¼ i¼erisindeki karbon miktarı y¼zde olarak belirlenmiştir. Bu analiz i¼in karbonatların asitle uzaklaştırılma işlemi yapılmamıştır. T¼m kimyasal analizler ACME Analitik Laboratuvarları'nda, Kanada'da yaptırılmıştır.

4. Tartışma ve Bulgular

Çalışma alanında ki Keban ve Malatya Metamorfitleri'nden organik madde içeren litolojilerin ardaalanmasının olduğu kireçtaşı ve şeyllerden örnekler alınmıştır. Alınan bu örneklerden yapılan ince kesitler incelendiğinde çoğunlukla kil mineralleri, organik madde, bol miktarda kalsit ve kuvarsdan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 3 a). Ayrıca Cafana bölgesindeki şeyl örneklerinde Broyozoan fosilleri bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 3 d). Parlak kesit incelemeleri sonucunda ise cevher minerali olarak sadece pirit görülmektedir (Şekil 3 b ve c). Piritler öz şekilli, yarı öz şekilli ve çoğunlukla framboidal (küresel) pirit içermektedir. Framboidal piritlerin oluştuğu ortamlar anoksik havzaları işaret ettiğinden organik maddece zengin tüm litolojiler ve anoksik havzalarda gelişmiş tortul kayaçlarda gözlenmektedir [23].

Amaca yönelik seçilen 5 adet kayaç örneği ana oksitler; SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, Cr₂O₃ ve TOT/S, C/ORG için analiz edilmiştir. Keban ve Malatya bölgelerinden alınan örneklerin ana oksit içerikleri yerkabuğu ortalamasına göre normalize edilmiş ve CaO, Fe₂O₃ ve K₂O'nun kabuk

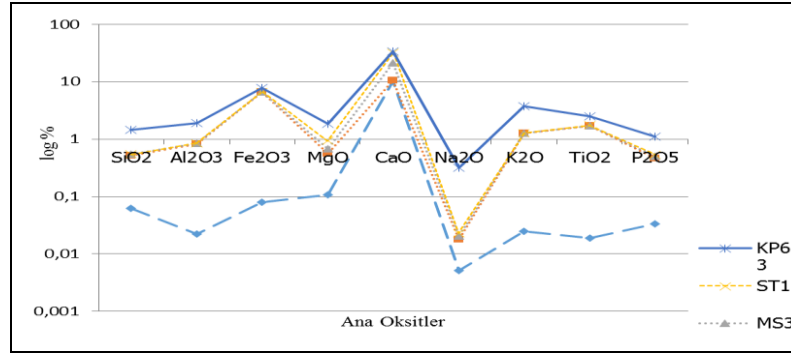
ortalamasına göre artış olduğu gözlenmiştir. Çalışılan örneklerin CaO miktarı ortalama %34,49 iken; şeyl ve kabuk ortalamasında sırasıyla %3,10 ve 3,91'dir. CaO bakımından yüksek olması bu kayaçların karbonat kayaçlar olduğuna, SiO₂ ise kırıntılılardan türeyen şeyl olduklarını göstermektedir (Tablo 1, Şekil 4).



Şekil 3. a) Kalsit, b ve c) Organik madde içinde framboidal pirit d) Organik madde içinde Bryozoan fosili.

Tablo 1. Ana oksitler (% ağırlık cinsinden verilmiştir, TOT/S: toplam kükürt, C/ORG: organik karbon, LOI: ateşte kayıp ** Turekian ve Wedepohl 1961, *Clarke ve Washington)

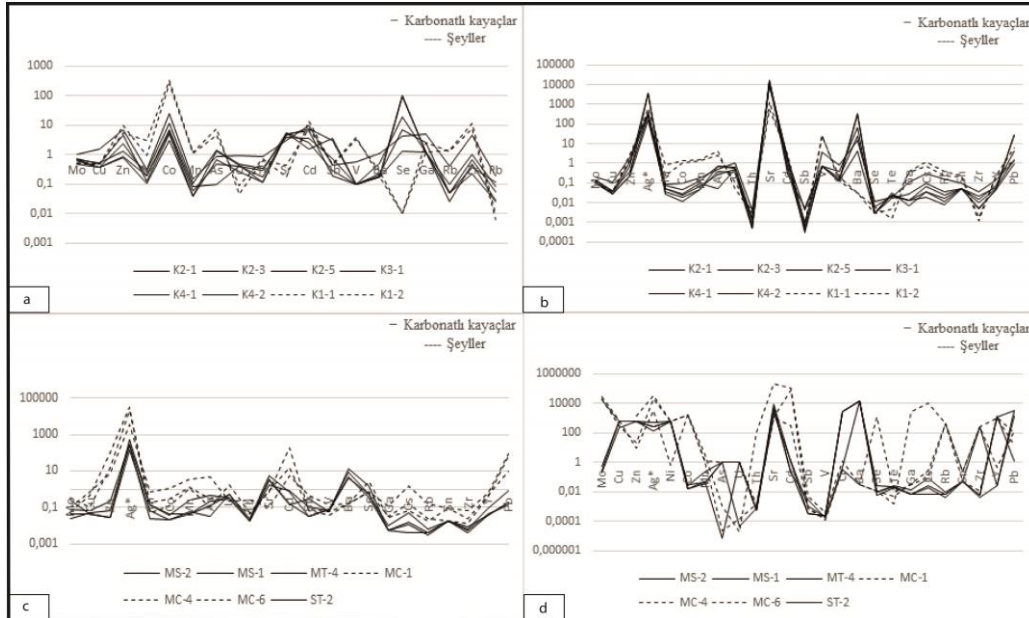
Oksitler	MT-2	MC-5	MS3.1	ST-1	KP6-3	Ortalama Şeyl**	OrtalamaKabuk*
SiO ₂	3.71	27.65	1.04	0.3	55.41	58.55	60.18
TiO ₂	0.02	1.79	0.02	0.01	0.8	0.77	15.61
Al ₂ O ₃	0.35	12.54	0.24	0.08	16.31	15.00	3.14
Fe ₂ O ₃	0.25	20.45	0.11	0.04	3.56	4.72	3.56
MgO	0.38	1.64	0.37	0.91	3.21	2.5	5.17
CaO	52.74	1.08	56.08	55.73	6.85	3.10	3.91
Na ₂ O	0.02	0.05	0.01	0.01	1.16	1.3	3.19
K ₂ O	0.08	3.94	0.04	0.03	7.75	3.10	1.06
P ₂ O ₅	0.01	0.13	0.01	0.01	0.17	0.16	0.3
Cr ₂ O ₃	0.002	0.014	0.002	0.006	0.015		
TOT/S	0.1	11.4	0.05	n.a	n.a	0.2	
C/ORG	n.a	3.18	0.53	n.a	n.a	0.2	
LOI	42.3	18.9	41.9	42.8	4.4		
Toplam	99.98	88.65	99.77	99.85	99.73		



Şekil 4. Organik madde içeren kayaç örnekleri için ortalama ana oksit/ortalama kabuk normalize diyagramı.

Keban ve Malatya Metamorfitleri'nden alınan organik madde içeren karbonatlı kayaçların ve şeyllerin iz element içerikleri şeyl, karbonat ve kabuk ortalamasına göre normalize edilmiştir (Şekil 5 a, b, c, d). Hem karbonatlı kayaçların hem de şeyllerin normalize halleri paralellik göstermektedir. Her iki bölgeden alınan kayaçların Zn (>860 ppm), As (5,04 ppm), Cd (4,43 ppm), Sr (1450 ppm), V (15,33 ppm), Ba (156,42 ppm) ve Pb (285 ppm) ortalaması karbonat, kabuk ve şeyl ortalamasına göre oldukça yüksek çıkmıştır (Tablo 2). Zn; şeyl ortalamasına göre 9,05, karbonat ortalamasına göre 43 ve kabuk ortalamasına göre 12,28 kat

daha yüksek değerlerdedir. As; kabuk ortalamasına göre 2,8 kat, Sr; şeyl ortalamasına göre 4,8, karbonat ortalamasına göre 2,37, kabuk ortalamasına göre ise 7250 kat yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Cd; şeyl ortalamasına göre 14,7, karbonat ortalamasına göre 110, kabuk ortalamasına göre 22 kat, V; kabuk ortalamasına göre 5,47 kat, Ba; şeyl ortalamasına göre 260, karbonat ortalamasına göre 15,6 ve kabuk ortalamasına göre 52 kat yüksektir. Pb; şeyl ortalamasına göre 14,25, karbonat ortalamasına göre 31,6 ve kabuk ortalamasına göre 21,9 kat yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5. Keban Metamorfitleri'ne ait kayaçların a) karbonat ortalamasına ve b) kabuk ortalamasına göre normalize diyagramları; Malatya Metamorfitleri'ne ait kayaçların c) şeyl ortalamasına, d) kabuk ortalamasına göre normalize diyagramları (*ppb).

Tablo 2: Keban ve Malatya Metamorfitleri'ne ait kayaçların iz element değerleri (1: Şeyl Ortalaması, 2: Karbonat ortalaması,3: Kabuk ortalaması, *ppb).

Örnek	K2-1	K2-3	K2-5	K3-1	K4-1	K4-2	K1-1	K1-2	MS-2	MS-1	MT-4	MC-1	MC-4	MC-6	ST-2	Ortalama	1	2	3
Mo	0.32	0.21	0.22	0.2	0.14	0.18	0.16	0.14	0.28	0.45	2.72	0.65	3.78	1.1	0.88	0.762	11	0.3	1.5
Cu	6.41	2.12	1.87	1.48	1.49	1.48	1.87	1.93	2.33	1.91	1.98	19.23	4.51	31.3	2.91	5.521	45	4	55
Zn	145.3	25.9	89.6	17.3	48.1	16.4	105.8	201.7	6.6	2.7	2.7	>10000.0	1546.3	679.4	19.6	860.4	95	20	70
Ag*	27	18	20	11	276	278	45	24	18	9	34	2278	1389	228	19	311.6	0.07	n.d	0.07
Ni	6.5	5.4	2.6	3.7	3.9	2.2	59.2	18.5	1.7	4.3	9.1	3.3	13.1	45.6	9.3	12.56	68	20	75
Co	2.5	1.2	0.5	0.7	0.6	0.3	32.2	26.3	0.4	0.4	0.7	2.3	5.6	20.8	0.8	6.353	19	0.1	25
Mn	170	115	45	92	67	44	1385	1230	35	46	209	927	1130	3096	39	575.3	850	1100	950
As	0.9	1.4	1.3	<01	0.5	0.7	7.4	4.7	1.2	0.3	4.2	1	2.9	46.7	2.3	5.04	10	1	1.8
U	2	1.1	1	0.9	0.9	0.6	0.1	0.2	2	1.9	1.3	6	1.2	0.8	1.1	1.406	3.7	2.2	1.8
Th	1.5	0.6	0.2	0.5	0.3	0.2	1.1	1.3	0.3	0.2	0.2	0.6	0.5	2.9	0.2	0.706	12	1.7	375
Sr	1807	2427.4	3089.5	3211.5	2720.4	3356.1	261.3	111.7	1750.5	1088.8	963.7	208.9	253.2	29.7	480.7	1450	300	610	0.2
Cd	0.4	0.15	0.27	0.1	0.3	0.06	0.3	0.57	0.2	0.05	0.04	57.81	4.41	1.63	0.26	4.436	0.3	0.04	0.2
Sb	0.09	0.15	0.04	0.06	0.6	0.74	0.1	0.09	0.05	0.05	0.44	0.1	0.11	0.63	0.16	0.227	1.5	0.2	135
V	11	2	<2	<2	<2	<2	76	67	10	10	8	5	7	17	9	15.33	130	20	2.8
Cr	12.1	5.7	2	2.6	2.1	1.9	2	3	7.5	7.1	4.2	5	5	18	7	5.68	n.d	11	15
Ba	42.4	193.8	13.4	69.8	1049.7	958	<0.1	<0.1	5.3	2.7	8.3	<0.1	<0.1	<0.1	2.4	156.42	0.6	10	3
Se	0.4	0.1	<0.1	0.2	0.1	<0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.9	1.6	0.4	0.4	0.3	0.36	0.6	0.08	33
Te	0.26	0.23	0.41	0.28	0.31	0.33	0.02	0.06	0.36	0.25	0.29	0.13	0.07	<0.02	0.29	0.220	n.d	n.d	13
Ga	1.7	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2	5.3	5.6	0.2	0.1	0.1	0.5	0.6	2.2	0.1	1.166	19	4	15
Cs	0.92	0.31	0.11	0.11	0.19	0.06	2.07	3.6	0.24	0.06	<0.02	0.31	0.82	6.87	0.08	1.051	5	n.d	3
Rb	14.4	3.1	1.5	1.1	2.1	0.7	22.4	34.3	0.9	0.4	0.6	2.4	3.5	23.2	0.6	7.413	140	3	90
Sn	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	0.1	0.5	<0.1	0.20	6	n.d.	2
Zr	6.1	2.6	0.9	3.5	1.7	0.8	0.2	0.3	1	0.9	1.4	10.9	2	3.8	0.7	2.45	160	31.1	165
Y	4.77	2.46	1.43	1.86	1.66	1.52	8.18	7.13	2.19	1.09	0.95	15.61	10.09	10.91	0.95	4.72	26	30	33
Pb	17.77	53.6	11.9	20.32	385.3	374.7	84.34	19.7	16.67	2.8	3.8	1780.71	1295.6	205.2	3.49	285.0	20	9	13

Organik madde içeren kayalardaki iz metal zenginleşmeleri depolanma ortamlarındaki organik üretkenlik, organik maddenin korunumu, miktarı dolayısıyla ortamın anoksikliği ile çok yakından ilişkilidir. Metaller ve sülfür içerikleri kayaların depolanma süreçleri boyunca fizikokimyasal koşullarla çok yakın ilişkiindedirler. Metaller, sülfidlerle, organik maddeyle veya killerle ilişkili olabilirler. Metallerin sinjenetik zenginleşmesinden sonra diyajenetik ve epijenetik hareketler metalleri yeni bölgelere taşıyabilir. Örneğin, başlangıçta organik maddeye bağlı vanadyum (V), diyajenez ve/veya metamorfizma sonrasında kil minerallerinin bir bileşeni olabilir [10].

Nadir toprak elementleri (Lantan-Lutesyum) genelde magmatik süreçlerin bir göstergesidir. Kayalar içerisindeki NTE dağılımları, kayacın ortalama bileşiminin bir belirteci olabilir. NTE'ler bozunma ve diyajenetik süreçler boyunca çözünürlüklerinin çok düşük olması nedeniyle kaynak kayaç belirlemede kullanılmaktadır. NTE'lerin iki önemli elementi Ce ve Eu, özellikle sıvıların kökeni ve depolanma ortamının redoks potansiyellerine

yaklaşımında bulunmada kullanılmaktadır [21]. Organik madde içeriği bakımından zengin pek çok kayada yapılan NTE değerlendirmelerinde normalizasyon için ortalama şeyl, PAAS, Üst Kabuk, Kondrit, Avrupa Şeyli gibi referans değerlerde normalizasyon için kullanılmıştır (Tablo 3). $La/La^* = La^N / (3Pr^N - 2Nd^N)$, $Eu/Eu^* = Eu^N / (Sm^N * Gd^N)^{1/2}$, $Ce/Ce^* = \log(Ce^N / (2/3La^N + 1/3Nd^N))$ formülleriyle hesaplanmıştır (N:kondrite göre normalize değer) [4, 13, 19]. Keban Metamorfileri'nden alınan karbonatlı kayaç örnekleri; normalize NTE'ler kondritlere göre zenginleşme gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre düşüktür (Şekil 6 a, b, c, d). Ce/Ce* oranları ortalama 1.65, Eu/Eu* ortalama 0.51 dir. Keban Metamorfileri'nden alınan şeyl örneklerinde de aynı şekilde kondritlere göre normalize NTE'lerinde zenginleşme gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre düşüktür (Şekil 6 a, b, c ve d). Ce/Ce* oranları ortalama 2.89, Eu/Eu* ortalama 0.68 dir.

Tablo 3. Tüm kayaç içinde NTE verilerinin değerleri ve referans değerleri (1: 2: McLennan, 1989, 3: Boynton, 1984, 4: Haskin ve Haskin, 1966, 5: Taylor ve McLennan, 1981).

NTE	Ortalama Şeyl ¹	PAAS ²	KONDRİT ³	EU SHALE ⁴	Üst Kabuk ⁵	Örnek Ortalamaları
La	41.00	38.20	0.31	41.10	30.00	10.38
Ce	83.00	79.60	0.81	81.30	64.00	21.34
Pr	10.1	8.83	0.12	10.40	7.10	2.57
Nd	38.00	33.90	0.60	40.10	26.00	11.30
Sm	7.5	5.55	0.20	7.30	4.50	2.84
Eu	1.61	1.08	0.07	1.52	0.88	0.63
Gd	6.35	4.66	0.26	6.03	3.80	2.76
Tb	1.23	0.77	0.05	1.05	0.64	0.39
Dy	5.50	4.66	0.32		3.50	2.12
Ho	1.34	0.99	0.07	1.20	0.80	0.39
Er	3.75	2.85	0.21	3.55	2.30	1.00
Tm	0.63	0.41	0.03	0.56	0.33	0.13
Yb	3.53	2.86	0.21	3.29	2.20	0.9
Lu	0.61	0.43	0.03	0.58	0.32	0.122
ΣNTE	189.11	176.64	3.89	197.78	142.02	56.93
ΣHNTE/ΣANTE	7.90	9.48	1.78	16.06	9.54	6.25

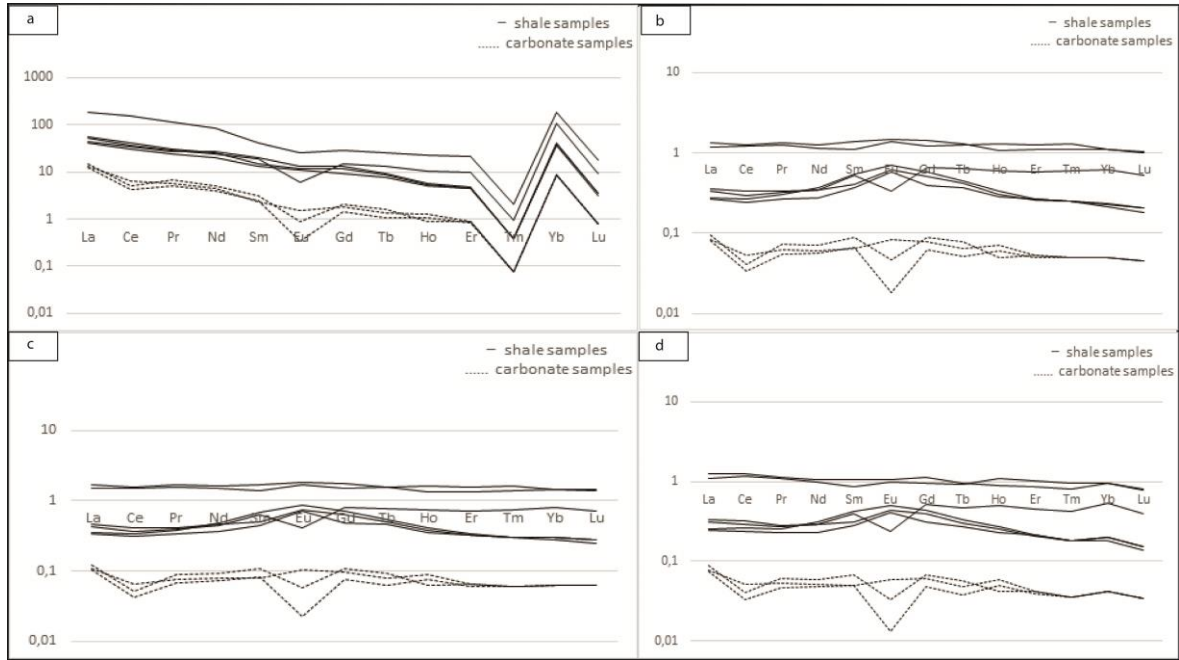
Malatya Metamorfileri'nden alınan karbonatlı kayaç örnekleri; normalize olan NTE'ler kondritlere göre zenginleşme

gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre ise oldukça tüketilmiştir.

Eu/Eu* ortalama 0.75, Ce/Ce* ortalama 0.97 dir. Şeyl örneklerinde yine aynı durum söz konusudur. Yani kondritlere göre zenginleşme gösterirken; PAAS, Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre ise oldukça tüketilmiştir (Şekil 6 a, b, c ve d). Eu/Eu* ortalama 0.54, Ce/Ce* ortalama 2.81dir.

Eu/Eu* oranını 1'den büyük olması pozitif Eu anomalisini gösterirken, Eu/Eu* oranını 1'den küçük olması negatif Eu anomalisine işaret etmektedir [18]. Keban ve Malatya bölgelerinden alınan örnekler bu şartlar altında değerlendirildiğinde her iki bölgenin de negatif Eu ve pozitif Ce anomalisine sahip olduğu görülmektedir. Negatif Eu anomalisi oksijen hareketliliği sonucu Eu'nun yükseltgenmesinden kaynaklanır [7]. Ayrıca, NTE sülfat bileşiklerinin oldukça duyarlı olması ve Eu⁺² ile Ba⁺²'un eşit iyonik yarıçapları nedeniyle baritler tipik olarak her zaman pozitif Eu anomalisi verirler. Eu⁺²'un barit tarafından tutulmuş olabileceği söylenebilir. Bununla birlikte negatif Eu anomalisi

hidrotermal sıvıların kaynağından gelmiş olabilir. Negatif Eu anomalisi, hidrotermal sıvıların bünyesinde iki farklı değerlikli Eu'un (Eu⁺² ve Eu⁺³) birlikte varlığına işaret eder [18]. Ce anomalisi kayaç oluşumunun redoks ortamını yansıtmaktadır. Negatif (-) Ce anomalisi kayaç oluşum ortamının yüksek oksijen fugositesine sahip olduğunu göstermektedir. Pozitif (+) Ce anomalisi ise düşük oksijen fugositesine işaret etmektedir. Organik maddeler içindeki hafif negatif Ce anomalisi muhtemelen deniz etkisiyle meydana gelmektedir. Negatif Ce anomalisi denizel depolanma ortamları için bir belirteçtir. Örneklerde görülen Ce zenginleşmesi anlamına gelen bu anomali, deniz suyunun indirgeyici özelliği ile açıklanmaktadır [16]. Çalışma alanında tüm örneklerde hafif NTE içerikleri ağır NTE içeriklerine göre nispeten yüksektir. Hafif NTE'lerin zenginleşmesi karasal kökeni işaret etmektedir. Karbonatlı kayaçlar ve şeyllerde karasal kökenli malzemenin önemli miktarda olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Keban ve Malatya bölgesine ait organik madde içeren karbonatlı kayaçların NTE dağılımları **a)** Kondrite göre normalize **b)** PAAS'a göre normalize **c)** Üst Kabuğa göre normalize **d)** Avrupa Şeyline göre normalize (a: Boynton, 1984, b: McLennan, 1989, c: Taylor ve McLennan, 1981, d: Haskin ve Haskin, 1966).

5.Sonuçlar

Bu çalışmada Malatya (Cafana) ve Elazığ (Keban) bölgelerinde organik maddece zengin litolojilerin iz element ve NTE jeokimyası incelenmiştir ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. İncelenen örneklerin ana element içerikleri kabuk ortalamasına göre, CaO, SiO₂, Fe₂O₃ ve K₂O yüksek değerlerdedir. CaO bakımından yüksek olması bu kayaların karbonat kayaçlar olduğuna, SiO₂ ise kırıntılılardan türeyen şeyl olduklarını göstermektedir.

2. Keban ve Malatya Metamorfite'lerinden alınan organik madde içeren karbonatlı kayaların ve şeyllerin iz element içerikleri şeyl, karbonat ve kabuk ortalamasına göre normalize edilmiştir (Şekil 5 a, b, c, d). Hem karbonatlı kayaların hem de şeyllerin normalize halleri paralellik göstermektedir. Her iki bölgeden alınan kayaların Zn (>860 ppm), As (5,04 ppm), Cd (4,43 ppm), Sr (1450 ppm), V (15,33 ppm), Ba (156,42 ppm) ve Pb (285 ppm) ortalaması karbonat, kabuk ve şeyl ortalamasına göre oldukça yüksek çıkmıştır (Tablo 2). Zn; şeyl ortalamasına göre 9,05, karbonat ortalamasına göre 43 ve kabuk ortalamasına göre 12,28 kat daha yüksek değerlerdedir. As; kabuk ortalamasına göre 2,8 kat, Sr; şeyl ortalamasına göre 4,8, karbonat ortalamasına göre 2,37, kabuk ortalamasına göre ise 7250 kat yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Cd; şeyl ortalamasına göre 14,7, karbonat ortalamasına göre 110, kabuk ortalamasına göre 22 kat, V; kabuk ortalamasına göre 5,47 kat, Ba; şeyl ortalamasına göre 260, karbonat ortalamasına göre 15,6 ve kabuk ortalamasına göre 52 kat yüksektir. Pb; şeyl ortalamasına göre 14,25, karbonat ortalamasına göre 31,6 ve kabuk ortalamasına göre 21,9 kat yüksek olduğu belirlenmiştir.

3. Keban Metamorfite'lerinden alınan karbonatlı kayaç örnekleri; normalize NTE'ler kondritlere göre zenginleşme gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre düşüktür (Şekil 7). Ce/Ce* oranları ortalama 1.65, Eu/Eu* ortalama 0.51 dir. Keban Metamorfite'lerinden alınan şeyl örneklerinde de aynı şekilde kondritlere göre normalize NTE'lerinde zenginleşme gösterirken, PAAS

(Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre düşüktür (Şekil 7) Ce/Ce* oranları ortalama 2.89, Eu/Eu* ortalama 0.68 dir.

4. Malatya Metamorfite'lerinden alınan karbonatlı kayaç örnekleri; normalize olan NTE'ler kondritlere göre zenginleşme gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre ise oldukça tüketilmiştir (Şekil 7). Eu/Eu* ortalama 0.75, Ce/Ce* ortalama 0.97 dir. Şeyl örneklerinde yine aynı durum söz konusudur. Yani kondritlere göre zenginleşme gösterirken; PAAS, Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre ise oldukça tüketilmiştir (Şekil 7). Eu/Eu* ortalama 0.54, Ce/Ce* ortalama 2.81dir.

5. Çalışma alanında tüm örneklerde hafif NTE içerikleri ağır NTE içeriklerine göre nispeten yüksektir (Tablo 3). Hafif NTE'lerin zenginleşmesi karasal kökeni işaret etmektedir. Karbonatlar ve şeyllerde karasal kökenli malzemenin önemli miktarda olduğunu göstermektedir.

6.Teşekkür

Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından FÜBAP-MF-1135 No'lu proje ile desteklenmiştir. Araştırmayı maddi açıdan destekleyen Fırat Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP)'ne teşekkür ederim.

7. Kaynaklar

1. Asutay, H. J. (1987). Baskil (Elazığ) çevresinin jeolojisi ve Baskil magmatitlerinin petrolojisi. MTA, Ankara, 107: 49-72.
2. Asutay, H. J. (1988). Baskil (Elazığ) çevresinin jeolojisi ve petrografik incelemesi. MTA Derg., 107: 38-60.
3. Akgül, M. (1991). Baskil (Elazığ) granodiyoritinin petrografik ve petrolojik özellikleri. Yerbilimleri Geosound, 18: 68-78.
4. Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Whitehouse, M.J., VE Collerson, K.D. (2004). Chemical characterization of earth's most ancient clastic metasediments from the Isua Greenstone

- Belt, southern West Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 6, 1555–1573.
5. Bozkaya, Ö., Yalçın, H. (2004). Diagenetic to low-grade metamorphic evolution of clay mineral assemblages in Palaeozoic to early Mesozoic rocks of the Eastern Taurides, Turkey. *Clay Miner.* 39: 481–500.
 6. Brumsack, H.J. (1980). Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41). *Chem. Geol.* 31: 1–25.
 7. Ekambaram, V., Brookins, D. G., Rosenberg, P. E. ve Emanuel, K. M. (1986). Rare-earth elements geochemistry of fluorite-carbonate deposits in Western Montana, USA. *Chem. Geol.* 54: 319-331.
 8. Gözübol, A.M. ve Önal, M. (1986). Çat Barajı İsale Tünelinin mühendislik jeolojisi ve kaya mekaniğinin incelenmesi ve Malatya Çelikhan alanının jeolojisi. Tübitak Projesi, TBAG-647.
 9. <http://www.googleearth.com.tr>
 10. Kavak, O. (2010). Petroleum properties of Karaboğaz formation in Adıyaman oil field at South East Turkey through organic geochemical studies. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 6 (562), 30-38.
 11. Kipman, E. (1982). Kebanın volkanitlerinin petrolojisi, İst. Üniv. Yerbilimleri Derg., 3-4, 203-230.
 12. Kalender, L. ve Hanelçi, Ş. (2001). Keban (Elazığ) Civarı Eski imalat Paşalarında Au, Ag, Pb? Zn Cevherleşmelerinin Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri. *Türkiye Jeoloji Bül.* 44, 91-104.
 13. McLennan S.M., Taylor, S.R., McCulloch, M.T., ve Maynard, J.B., (1990). Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 54: 2015-2050.
 14. MTA 2002. 1: 500,000 scaled geological map series of Turkey. Sivas section. *Miner. Res. Explor.*, Ankara.
 15. Önal, A., Şaşmaz, A. ve Önal, A. (2002). Pınarbası (Çelikhan-Adıyaman) apatitli manyetit cevherinin mineralojisi, jeokimyası ve kökeni. *Yerbilimleri Dergisi* 40/41, 207-226.
 16. Özgenç, İ. (1993). Ovacık (Tavşanlı-Kütahya) Florit Yatağının Jeolojisi Ve Oluşumu. *Jeoloji Mühendisliği*, 43: 5-14.
 17. Özgül, N. (1981), Munzur dağının jeolojisi: MTA Rap., 6995 (yayımlanmamış), Ankara.
 18. Rollinson, H.R. (1993). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Copublished in the United States with John Wiley and Sons, Inc., New York.
 19. Ruhl, Douglas, E., ve Owen, Robert, M. (1986). The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 50. pp. 393-400.
 20. Sağıroğlu, A. (1992). Pertek-Demürek (Tunceli) skarn tipi manyetit ve ilişkili bakır cevherleşmeleri. *TJK. Bült.* 35: 63-70.
 21. Taylor R.P. ve Fryer B.J. (1983). Rare earth elements litho-geochemistry of granitoid mineral deposits, *Can. Mining Metallurg. Bull.*
 22. Turan, M. ve Bingöl, A.F. (1991). Kovancılar-Baskil (Elazığ) arası bölgenin tektonostratigrafik özellikleri. *Çukurova Üniversitesi Ahmet Acar Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Adana, 213-227.
 23. Vallentyne J. R. (1963). Isolation of pyrite spherules from recent sediments. *Limnol. Oceanogr.* 8: 16-30.
 24. Vine, J.D., ve Tourtelot, E.B. (1970). Geochemistry of black shale deposits--A summary report: *Economic Geology*, 65: 25-272.
 25. Yazgan, E., ve Chessex, R. (1991). Geology and tectonic evolution of the Southeastern Taurides in the region of Malatya. *TPJD. Bült.*, 1-41.
 26. Yılmaz, Y., Yiğitbaş, E., Yıldırım, M. ve Genç, Ş. C. (1992). Güneydoğu Anadolu metamorfik masiflerinin kökeni. *Türkiye 9. Petrol Kongresi Bildirileri, Türkiye Petrol Jeologları Derneği*, Ankara, 296-307.
 27. Yılmaz, Y. (1993). New evidence and model on the evolution of the southeast Anatolian orogen. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 105: 251-271.
 28. Yılmaz, A., Bedi, Y., Uysal, Ş., Yusufoglu, H., ve Aydın, N. (1993). Geological structure of the area between Uzunyayla and Berit-dağ of the Eastern Taurids. *Turkish Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 5: 69-87
 29. Yiğitbaş, E., (1989). Engizek Dağı (Kahramanmaraş) dolayındaki tektonik birliklerin petrolojik incelemesi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*, İstanbul, Doktora Tezi, 347 (yayımlanmamış).

Dört 4,4'-{Propan-1,3-Diilbis[Nitrilo(E)Metiliden-2-Fenilenoksi]}Köprülü Top-Tipi Homo-Dinükleer Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu

Merve EVLİAYOĞLU¹, *Ayşegül YAZICI¹

1: Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü 23119-Elazığ/Türkiye.

*ayazici@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 01.06.2017; Kabul/Accepted: 15.03.2018)

Özet

Bu çalışmada, yeni top tipi metalli ftalosiyanınlar; Co_2Pc_2 **2**, Cu_2Pc_2 **3**, Ni_2Pc_2 **4** ve Zn_2Pc_2 **5** iki basamakta sentezlendi. İlk basamakta 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril **1** bileşiği N,N-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin bileşiği ile 4-nitroftalonitril bileşiği (1:2) oranında, oda sıcaklığında, çözücü olarak kuru DMF'de, baz olarak K_2CO_3 varlığında, nitro grubu yer değiştirme tepkimesi ile hazırlandı. İkinci basamakta yeni top tipi ftalosiyanınlar; ilk basamakta sentezlenen **1** ve uygun metal tuzları ile (2:1) oranında $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ çözücüsüz ortamda sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve UV-VIS spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Top-Tipi Ftalosiyanınlar, Köprü Sübstituentler

Synthesis and Characterization of Ball-Type Homo-Dinuclear Phthalocyanines with Four 4,4'-{Propane-1,3-Diylbis[Nitrilo(E)Methylydene-2-Phenyleneoxy]}Bridges

Abstract

In this study, Co_2Pc_2 **2**, Cu_2Pc_2 **3**, Ni_2Pc_2 **4** and Zn_2Pc_2 **5** were synthesized in two steps. In the first step 4,4'-{propane-1,3-diylbis[nitrilo(E)methylydene-2-phenyleneoxy]} diphthalonitrile **1** was prepared by the nitro group displacement reaction of N,N-Bis(salicylidene)-1,3propanediamine compound with 4-nitrophthalonitrile compound (1:2) in dry DMF as the solvent, in the presence of K_2CO_3 as the base, at room temperature. In the second step the new ball-type metallo phthalocyanines were synthesized by the reaction of **1** and corresponding metal salts $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ and $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (2:1) in the medium without solvent. The structure of the synthesized compounds were characterized using FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and UV-VIS spectroscopy techniques.

Key words: Ball-type Phthalocyanines, Bridged Substituents

1. Giriş

Ftalosiyanınlar; dört iminozoidolin molekülünün kondenzasyonu sonucu oluşmuş, yüksek kararlılığa sahip makrosiklik bileşiklerdir[1-5]. Periyodik tablodaki metallerin birçoğuyla kompleks yapabilen ftalosiyanınların renkleri, yapısındaki 18π elektron delokalizasyonundan dolayı maviden yeşile değişmektedir [6-11].

Ftalosiyanınlar mavi ve yeşil renk özellikleriyle boyar madde olarak uzun yıllar kullanılmıştır. Kullanım alanlarını arttırmak için ftalosiyanınların çözünürlükleri arttırılmaya

çalışılmıştır. Bunun için farklı sübstitüe gruplar bağlama yoluna gidilmiştir ve birçok ftalosiyanın türevi bu şekilde sentezlenmiştir [12-15]. Ftalosiyanınlar bazlara ve asitlere karşı dayanıklıdır. Belirli sübstitüe grupların ftalosiyanın halkasının periferik ve periferik olmayan konumlarına bağlanmasıyla ftalosiyanınların fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Farklı özellikler taşıyan ftalosiyanınlar yeni uygulama alanları için pratik yenilikler getirmiştir.

Ftalosiyanınlar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca elektriksel, optik ve fotodinamik terapi özellikleri dikkat çekmektedir. Lazer teknolojisinde, su kirliliği

analizlerinde de yine ftalosiyanınlar kullanılmaktadır. Ftalosiyanınlar, katı halde reaksiyona girdiklerinde katalizör görevi üstlenerek de kullanım alanı bulmuşlardır[16]. Bu alanda hidrokarbonların oksitlenme sorununu ortadan kaldırmak için kullanılırlar. Fotoiletken eleman olarak fotokopi makinelerinde, katalizör olarak benzinin oktan sayısını arttırmada, elektrokromik görüntü cihazlarında, veri depolama sistemlerinde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır[17,18].

2. Materyal ve Metod

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler ticari olarak temin edildi ve kullanıldı. K_2CO_3 , 4-Nitroftalonitril, Argon gazı, $Co(CH_3COO)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, N,N-Bis(salisiliden)-1,3-propan diamin, DBU, çözücü olarak; metil alkol, etil alkol, etilasetat, metilasetat, DMF, DMSO, hegzan, aseton ve kloroform kullanıldı.

2.2. Spektroskopik çalışmalar

Karakterizasyonda IR spektrumları Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrofotometresi ile alındı. Sentezlenen maddeler KBr ile disk haline getirilerek 4000-400 cm^{-1} aralığında spektrumları alındı.

UV-VIS spektrumları için PERKIN ELMER LS 55 Spektrofotometresi cihazı kullanıldı.

1H -NMR spektrumları Bruker Marka 400MHz'lik NMR Spektrofotometresi ile alındı.

2.3. Gerçekleştirilen reaksiyonlar ve sentezlenen maddeler

2.3.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]}diftonitril sentezi (1)

(0.5 g, 1.77 mmol) N,N-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ile (0.6 g, 3.54 mmol) 4-nitroftalonitril bileşiği iyice öğütülerek karıştırıldı. Bu karışım oda sıcaklığında, 10 ml kuru DMF içinde ve argon gazı altında çözüldü. (0.73 g, 5.28 mmol) Potasyum karbonat (K_2CO_3) tuzu 3 porsiyon halinde ortama ilave edildi.

Reaksiyon oda sıcaklığında 72 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonlandırılıp 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan açık sarı renkli ham ürün bol su ile yıkandı ve kloroformda çözümlenip hegzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Verim: 0.22 g, % 33, kapalı formül: $C_{33}H_{22}O_2$, M_A : 534 gr/mol, E.N. : 260°C.

2.3.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi]difftalosiyanın dikobalt(II) sentezi (2)

(0.603 g, 1.12 mmol) 1 bileşiği ve (0.1 g, 0.56 mmol) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ karışımına 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak 240°C' ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonunda ürün 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.26 g, % 23, kapalı formül: $C_{136}H_{94}N_{20}O_8Co_2$, M_A : 2254.20 gr/mol, E.N. : >300°C.

2.3.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi]difftalosiyanın dibakır(II) sentezi (3)

(0.486 g, 0.91 mmol) 1 bileşiği ve (0.1 g, 0.455 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'dan çıkılarak yukarıdaki Co_2Pc_2 2'nin sentezinde kullanılan yöntemle elde edildi. Verim: 0.21 gr, % 15, kapalı formül: $C_{136}H_{94}N_{20}O_8Cu_2$, M_A : 2263.43 gr/mol, E.N. : >300°C.

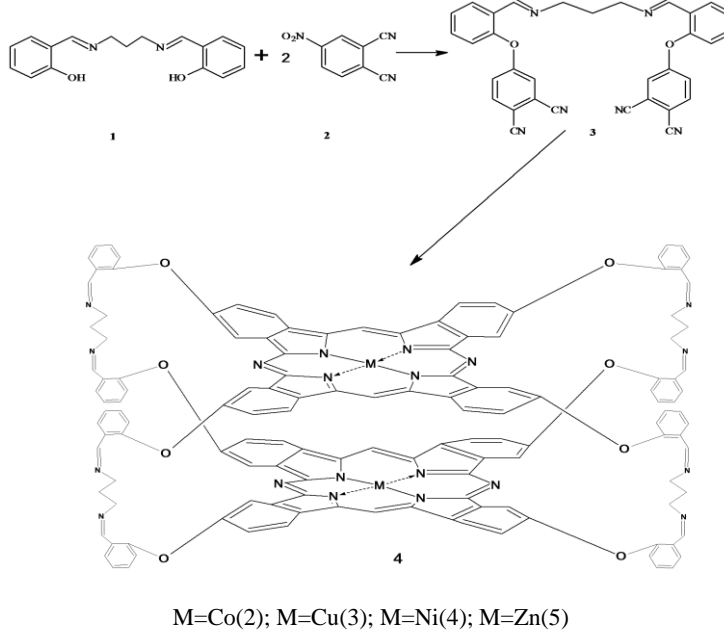
2.3.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi]difftalosiyanın dinikel(II) sentezi (4)

(0.536 g, 1 mmol) 1 bileşiği ve (0.1 g, 0.5 mmol) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'dan çıkılarak yukarıdaki Co_2Pc_2 2'nin sentezinde kullanılan yöntemle elde edildi. Verim: 0.23g, %43, kapalı formül: $C_{136}H_{94}N_{20}O_8Ni_2$, M_A : 2253.70 gr/mol, E.N. : >300°C.

2.3.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın diçinko(II) sentezi (5)

(0.375 g, 0.70 mmol) **1** bileşiği ve (0.1 g, 0.35 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'dan çıkılarak

yukarıdaki Co_2Pc_2 **2**'nin sentezinde kullanılan yöntemle elde edildi. Verim: 0.16 g, %27, kapalı formül: $C_{136}H_{94}N_{20}O_8Zn_2$, M_A : 2267.14 gr/mol, E.N. : $>300^\circ C$.



Şekil 2.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril Sentezi

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada ilk olarak N,N-Bis(salisiliden)-1,3-propan diamin ile 4-nitroftalonitrilin reaksiyonundan 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril **1** maddesi sentezlenmiştir. Daha sonra bu dinitril bileşiğinin uygun metal tuzları $Co(CH_3COO)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$ ile (2:1) oranında ayrı ayrı reaksiyonlarından top tipi dinükleer kobalt ftalosiyanın, Co_2Pc_2 **2**; bakır ftalosiyanın Cu_2Pc_2 **3**; nikel ftalosiyanın, Ni_2Pc_2 **4** ve çinko ftalosiyanın Zn_2Pc_2 **5** elde edildi.

Çalışmanın son aşamasında sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-VIS ve 1H -NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden elde edilen spektrumlar önerilen yapıları doğrulamaktadır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

3.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril(1) karakterizasyonu

3.1.1. IR spektrum sonuçları

Bu bileşiğin infrared spektrumundaki en karakteristik pikler 2230 cm^{-1} 'deki $C\equiv N$ gerilmesi ve 1249 cm^{-1} 'deki Ar-O-Ar gerilme pikleridir.

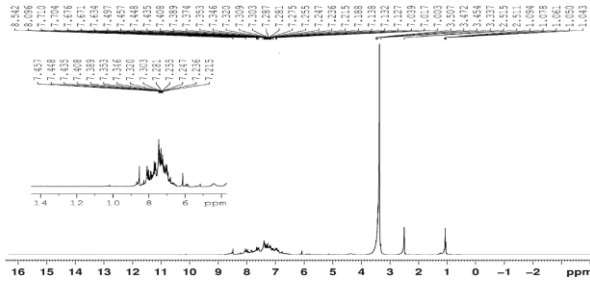
1 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril(1) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu (cm^{-1})	Titreşim Türü
2970	Alifatik -CH gerilme piki
2230	-C≡N gerilme piki
1593	Aromatik -C=C gerilme piki
1249	Ar-O-Ar gerilme piki
748	Ar-CH eğilme piki

3.1.2. NMR spektrumu

Sentezlenen 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1) 3.4 ppm'deki sinyal DMSO'deki H₂O'ya aittir, 2.5 ppm civarındaki pikler çözücü (d₆- DMSO)'ya ait piklerdir ve 7.8-8.6 ppm aralığındaki multiplet pikler aromatik halkadaki protonlara aittir.



Şekil 3.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

3.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dikobalt(II) (2) karakterizasyonu

3.2.1. IR spektrum sonuçları

2 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dikobalt(II) (2) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

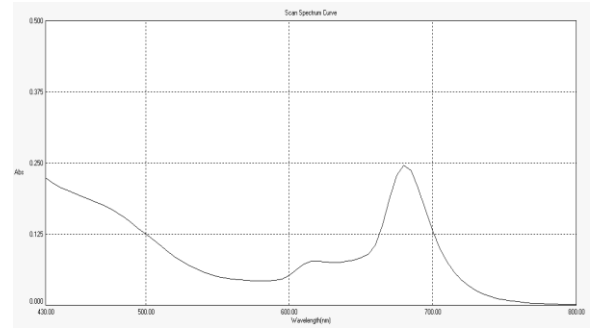
Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2923 cm ⁻¹ 'de	Alifatik -CH gerilme piki
1600 cm ⁻¹ 'de	Aromatik -C=C gerilme piki
1597 cm ⁻¹ 'de	C=N gerilme piki
1231 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1075 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
746 cm ⁻¹ 'de	Ar-CH eğilme piki

Bu spektrumda beklenen sonuç 2230 cm⁻¹'deki -C≡N gerilme pikinin kaybolmasıdır.

3.2.2. UV-VIS spektrumu

2 bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2); 673 nm'de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 326 nm'de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir.

Ayrıca 611 nm'de görülen omuz agregasyondan kaynaklanmaktadır. Bu geçişlerin için absorpsiyon değerleri sırasıyla 0.188; 1.231 ve 0.113'tür.



Şekil 3.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrumu

3.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dibakır (II) (3) karakterizasyonu

Sentezlenen bu bileşik için başlangıç maddesi olarak 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril ve bakır asetat kullanılmıştır.

3.3.1. IR spektrum sonuçları

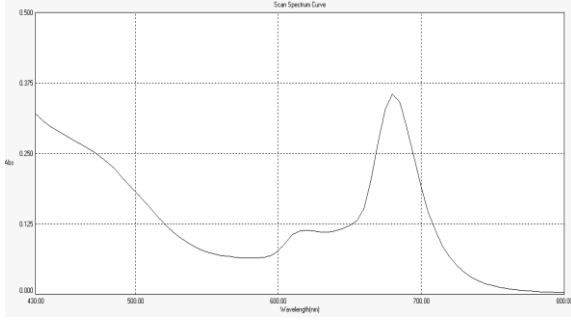
3 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dibakır (II) (3) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2915	Alifatik -CH gerilme piki
1604	Aromatik -C=C gerilme piki
1597	C=N gerilme piki
1233	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1096	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
749	Ar-CH eğilme piki

Bu spektrumda da 2230 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşiminin kaybolması tetramerleşmenin gerçekleştiğinin kanıtıdır.

3.3.2. UV-VIS spektrumu



Şekil 3.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dibakır(II) **3** bileşiğinin UV spektrumu

3 bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 686 nm'de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 318 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 621 nm'de omuz görülmektedir. Yine bu pikler için absorbans değerleri sırasıyla 0.944; 1.820 ve 0.420'dir.

3.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) (**4**) karakterizasyonu

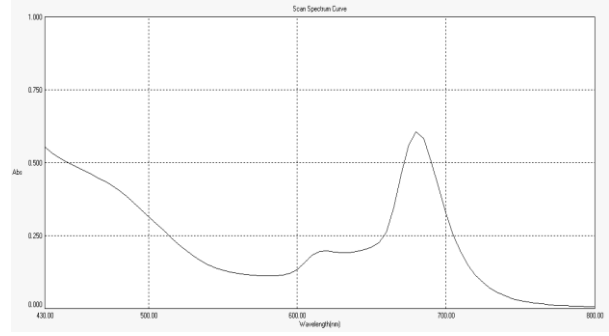
3.4.1. IR spektrum sonuçları

4 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) (**4**) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu (cm^{-1})	Titreşim Türü
1597	$\text{C}=\text{N}$ gerilme piki
1589	Aromatik $-\text{C}=\text{C}$ gerilme piki
1255	Ar-O-Ar asimetric gerilme piki
1090	Ar-O-Ar simetric gerilme piki
748	Ar-CH eğilme piki

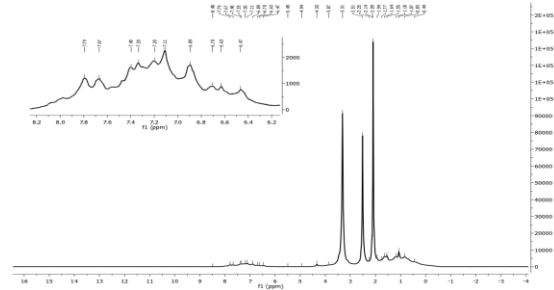
3.4.2. UV-VIS spektrumu



Şekil 3.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) **4** bileşiğinin UV spektrumu

4 bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 681 nm'de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 301 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 611 nm'de omuz görülmektedir. Bu geçişlerin için absorbans değerleri sırasıyla 0.242; 1.650 ve 0.053'tür.

3.4.3. NMR spektrumu



Şekil 3.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) **4** bileşiğinin NMR spektrumu

Sentezlenen, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) **4** bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ ile alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; 7.78 ppm ile 6.46 ppm arası aromatik bölgedir.

3.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) (5) karakterizasyonu

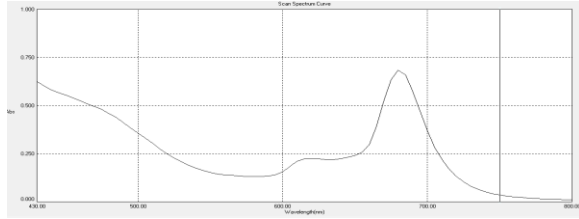
3.5.1. IR spektrum sonuçları

5 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir (Tablo 5.).

Tablo 5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) (5) bileşiğinin IR spektrum

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1608 cm ⁻¹ 'de	Aromatik -C=C gerilme piki
1597 cm ⁻¹ 'de	C=N gerilme piki
1248 cm ⁻¹ 'de	Ar-OAr asimetrik gerilme piki
1045 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
748 cm ⁻¹ 'de	Ar-CH eğilme piki

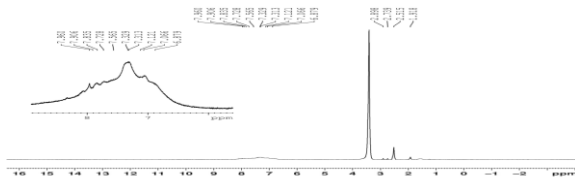
3.5.2. UV-VIS spektrumu



Şekil 3.6. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) 5 bileşiğinin UV spektrumu

5 bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 686 nm'de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 351 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 616 nm'de omuz gözlemlenmektedir. Bu geçişlerin için absorbans değerleri sırasıyla 0.666; 1.161 ve 0.172'tür.

3.5.3. NMR spektrumu



Şekil 3.7. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) 5 bileşiğinin NMR spektrumu

Sentezlenen, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2-fenilenoksi] diftalosiyonin diçinko(II) 5. bileşiğinin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 8.28-6.91 ppm arasındaki multipl pikler yapıdaki aromatik protonlara aittir. Başlangıç maddesi ile karşılaştırıldığında aromatik proton sinyallerinin yüksek alana doğru kayma gösterdiği görülmüştür.

4. Sonuçlar

N,N Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve 4-nitroftalonitrilten çıkılarak sentezlenen 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril 1 bileşiği ayrı ayrı metal tuzları Co(II)asetat, Cu(II)asetat, Ni(II)asetat ve Zn(II)asetat ile katı faz ısıtma yöntemi kullanılarak top tipi homodinükleer Co^{II}-Co^{II}, Cu^{II}-Cu^{II}, Ni^{II}-Ni^{II} ve Zn^{II}-Zn^{II} top tipi ftalosiyoninler sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin (1,2,3,4 ve 5) verimleri sırasıyla; % 33, % 23, % 15, % 43 ve % 27 olarak hesaplandı.

Başlangıç molekülü 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2-fenilenoksi]} diftalonitril 1 bileşiğinin erime noktası 260 °C iken ftalosiyoninlerin erime noktaları 300°C' nin üstüne çıktığı görüldü.

Yapılan çözünürlük testinde dinitril 1 bileşiği kloroformda çözünmezken ftalosiyoninlerin (2,3,4 ve 5) kloroformda çözüldüğü gözlemlendi. Ayrıca DMF ve DMSO gibi güçlü çözücülerde ise sentezlenen bütün maddelerin (1,2,3,4 ve 5) çözüldüğü gözlemlendi.

İnfrared spektroskopisiyle moleküllerdeki karakteristik titreşim bandları tespit edildi. KBr tabletle alınan IR spektrumlarında beklenen değişiklik diftalonitril 1 bileşiğinde 2230 cm⁻¹'deki karakteristik C≡N pikinin ftalosiyoninlerde (2,3,4 ve 5)'de kaybolmasıdır.

Sentezlenen top tipi metallo ftalosiyoninlerin DMF'de alınan UV/VIS spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen Q bandları (2,3,4 ve 5) için dalga boyları sırasıyla 673, 686, 681 ve 686 nm'de gözlenirken hesaplanan logε değerleri 3.84, 5.27, 3.88 ve 5.21. Yine bu spektrumlarda $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelen B bandları ise (2,3,4 ve 5) bileşikleri için sırasıyla 326, 318, 301 ve 351 nm

de görüldü ve bu bandlar için hesaplanan loge değerleri 4.65, 5.56, 4.71 ve 5.45 bulundu. Ayrıca spektrumlarda 600 nm civarında agregasyona ait omuzlar da görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; yapılarıdaki aromatik proton sinyalleri düşük alanda ve geniş multipler şeklinde görülmektedir. Co₂Pc₂ **2** ve Cu₂Pc₂ **3**'ün paramanyetik yapısı nedeniyle ¹H-NMR spektrumu alınmadı.

5. Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi FÜBAP 13.12 numaralı proje ile desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

1. Gregory, P., (2000). *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**: 432.
2. Linstead, R.P., Lowe, A.R., (1934). *J. Chem. Soc.*, 1031.
3. Linstead, R.P., (1934). *J. Chem. Soc.*, **1016**.
4. Lever, A.B.P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, **7**.
5. Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 4, New York.
6. Robertson, J.M., 1935. *J. Chem. Soc.*, **615**.
7. Kalz, W., Homborg, H., Küppers, H., Kennedy, B. J. ve Murray, M.S., (1984). *Naturforsch., Teil B*, **39**: 1478.
8. Cook, M.J., (1993). *Spectroscopy of New Materials*, vol. 22, Ed: Clark R. J. M., Hester R. E., John Wiley & Sons., England.
9. Kuder, J.E., (1998). *Journal of Imaging Science*, **32**: 51.
10. Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 2, New York.
11. Lever, A. B. P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, **7-27**.
12. Kantar, C., (2009). “Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
13. Sarıççek, B., (2013). Fenoksi Sübstitüe Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
14. Dalbul, N., (2012). Yeni Tip Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
15. Avcı, A., (2015). 5,6-Diaminourasil Sübstitüe Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
16. Seven, Ö., (2007). Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir grup Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları, Doktora Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
17. Kulaç, D., (2006). ‘4-Nitrokatekol’den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Sentez ve Özelliklerinin Tayini’, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
18. Yılmaz, N., (2011). “İki Katlı Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.

***Nilotonia (Dartia) vietsi*'nin (Acari, Hydrachnidia, Anisitsiellidae) Larvasının İlk Defa Tanımı**

Yunus ESEN^{1*}, Evren BUĞA², Sibel DOĞAN², Salih DOĞAN², Orhan ERMAN³

¹ Bingöl Üniversitesi, Solhan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Bingöl

² Erzincan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Erzincan

³Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Elazığ

*yesen@bingol.edu.tr

(Geliş/Received: 27.12.2017; Kabul/Accepted: 19.04.2018)

Özet

Bu çalışmada sadece İran ve Türkiye'den bilinen *Nilotonia (Dartia) vietsi* Bader & Sepasgozarian, 1980'in larvasının tanımı ilk defa verilmiştir. *Nilotonia* cinsine ait türlerden şimdiye kadar sadece *Nilotonia (Dartiella) longipora* (Walter, 1925)'nin larvasının tanımı verilmiştir. Bu çalışmada, bu iki türün larvalarının benzerlik ve farklılıkları değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Nilotonia*, larva, su kenesi.

First Description of the Larva of *Nilotonia (Dartia) vietsi* (Acari, Hydrachnidia, Anisitsiellidae)

Abstract

In this study, first description of the larva of *Nilotonia (Dartia) vietsi* Bader & Sepasgozarian, 1980 was given which is known only from Iran and Turkey. So far, in this genus only the description of larva of *Nilotonia (Dartiella) longipora* (Walter, 1925) has been given. The similarity and differences between larvae of these two species were evaluated.

Keywords: *Nilotonia*, larva, water mite.

1. Giriş

Dünyada 6000'den fazla türle temsil edilen su keneleri hemen hemen bütün tatlısu ekosistemlerinde bulunurlar. 57 familya içerisinde sadece Pontarachnidae türleri denizlerde yaşamaktadır [1]. Karmaşık bir hayat döngüsüne sahip olan su keneleri 6 bacaklı parazit larva, pupa benzeri iki aktif olmayan evre (proto- ve tritonimf), yırtıcı dötonimf ve ergin olmak üzere gelişimlerini dört evrede tamamlarlar [2]. Su keneleri larvaları, nimf ve erginlerden farklı morfolojik özelliklere sahiptirler. Şimdiye kadar bilinen su kenelerinin çok azının larva evresi tanımlanmıştır [3-5]. Gerek gelişim biyolojileri ve konukçularıyla olan ilişkileri, gerekse sistematik açıdan problemli olan türlerin durumunu açıklığa kavuşturmak için son yıllarda bu grubun larvaları üzerine yapılan araştırmalar hızla artmaktadır [6-8].

Nilotonia cinsinin tanımı, ilk defa Thor [9] tarafından tropik Afrika'dan *Nilotonia loricata* üzerinden yapılmıştır. Daha sonraları Palearktik, Etiyopyan ve Neotropical zoocoğrafik bölgelerinden 5 altcinsine ait 50'den fazla tür [10-12] tanımlanmıştır. Türkiye'den ise şimdiye kadar *Nilotonia* cinsine ait 6 tür kaydı verilmiştir [13]. Bu cinsine ait ilk larva kaydı *Nilotonia longipora*'ya aittir [14]. Bu çalışmada, bu cinsine ait ikinci larva kaydı olan *N. vietsi* larvasının tanımı verilmiş ve *N. longipora* larvası ile bazı yapısal özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Poşetlerle laboratuvara getirilen sulu yosunlar üzerindeki su kenesi örnekleri pens ile alındı. *Nilotonia vietsi* örneklerinden yumurta taşıyan canlı dişi bireyler 30 mm uzunluğunda,

25 mm genişliğindeki şişelere aktarıldı ve şişe içerisine bir miktar su ile bir-iki parça yosun bırakıldı. Oda sıcaklığında, doğrudan güneş ışığı almayan laboratuvar ortamında muhafaza edilen dişi bireyler tarafından 5 gün sonra bırakılan yumurtalardan, yaklaşık 10 gün süren kuluçkadan sonra çıkan larvalar küçük saklama şişelerine alındı ve %70 etil alkolde tespit edildi.

İncelenmek için lamlara alınan örneklerle, birkaç damla gliserin içerisinde uygun pozisyon verilerek vücut bölümleri çizildi. Stereo mikroskop altında, diseksiyon iğneleri ve ince uçlu pensler yardımıyla çeşitli organları koparılan örneklerin şekilleri çizildi ve ölçümleri yapıldı. Lamlara tür adı, yakalandığı yer ve tarih bilgileri yazıldı.



Şekil 1. Ahmediye Gölü, Erzincan.

3. Bulgular

Familiya: Anisitsiellidae Koenike, 1910

Cins: *Nilotonia* Thor, 1905

Nilotonia (Dartia) vietsi Bader & Sepasgozarian, 1980

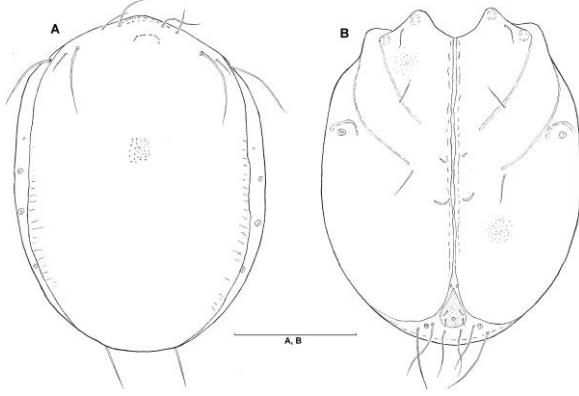
İncelenen Örnekler: 2 ♀♀, 3 larva, Erzincan, Ahmediye Gölü (Şekil 1) ve göleti besleyen küçük su kaynağından alınan sulu yosun, 39°52'48"K, 39°20'25"D, 1980 m. İki dişi, 14.05.2014'de laboratuvara getirilen dişi, içerisinde su ve küçük yosun parçaları olan cam şişeye yerleştirildi. 19.05.2014'de dişi birey,

içerisinde sekiz yumurtanın olduğu bir paket bıraktı. 28.05.2014'de yumurtalardan 3 larva çıktı ve %70'lik alkolde alındı (Toplayan: Evren BUĞA).

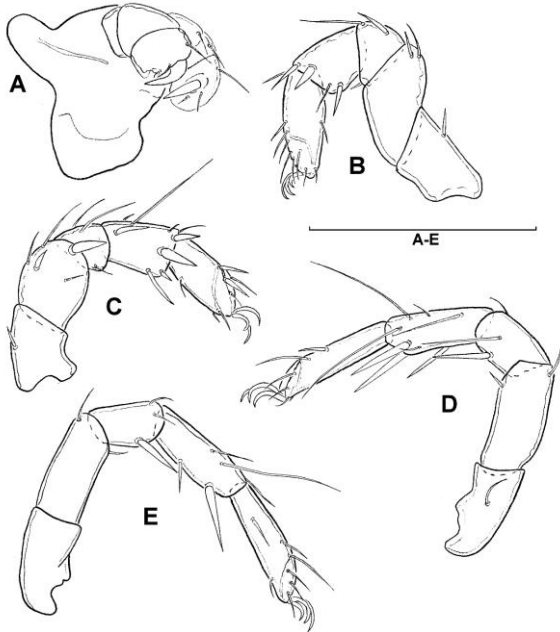
Larva

Vücut boyuna hafifçe uzamış ve oval, ön kenarı ortada hafifçe çıkıntılıdır (Şekil 2A). İdiözoma 276/206 µm büyüklüğündedir. Sırt plağı 276/181 µm büyüklüğünde olup vücudun büyük bir kısmını kaplar ve dört çift kıl taşır. Epimerler iki grup halinde ve vücudun alt kısmını tamamen kaplar. Epimerler arasındaki birleşme çizgileri tam değildir. Her bir epimer grubu 258/212 µm büyüklüğünde, üçüncü bacağın çıkış hizasında 102 µm, ikinci bacağın

çıkış hizasında 62 µm genişliğindedir. Boşaltım açıklığının üzerinde bulunduğu plak büyüktür (Şekil 2B). Anal plak damla şeklinde ve 32/22 µm büyüklüğündedir. Anal plak üzerinde iki çift küçük kıl bulunur.



Şekil 2. *Nilotonia (Dartia) vietsi*, larva: A = İdiozoma üstten, B = İdiozoma alttan (Ölçek: 100 µm).



Şekil 3. *Nilotonia (Dartia) vietsi*, larva: A = Gnatozoma, B = I. Bacak, C = II. Bacak, D = III. Bacak, üstten, E = III. Bacak, alttan (Ölçek: 100 µm).

Gnatozoma önde daralmıştır. Palp dört parçalı ve femur en büyük olanıdır. Palp parçaları üzerindeki kıllar kısa ve narindir (Şekil 3A).

Bacaklar ince, beş parçalı ve silindirikdir (Şekil 3B-E). Bacak parçalarının üst uzunluğu sırasıyla: I. bacak: 43-22-23-33-48= 169 µm, II. bacak: 38-33-25-35-41= 172 µm, III. bacak: 44-47-32-52-57= 232 µm'dir.

Erkek, Dişi ve Diğer Yaşam Evreleri: Türkiye'den ilk kaydında sadece erkek, dişi ve nimf kayıtları verilmiş olup tanımları yapılmamıştır [15]. Daha sonra erkek ve nimfin tanımları şekilleri ile birlikte verilmiştir [16].

Yayılı: İran ve Türkiye (Erzurum ve Muş [13]).

4. Sonuçlar ve Tartışma

Gerecke ve Smith [14] *Nilotonia longipora*'nın üç larva örneği üzerinden verdikleri tanımda; sırt plağının 210-215/134-145 µm büyüklüğünde, her bir epimer bölgesinin 190-196 µm uzunluğunda, üçüncü bacağın çıkış hizasında 74-78 µm, ikinci bacağın çıkış hizasında 45 µm genişliğinde, boşaltım açıklığının 14/19 µm büyüklüğünde olduğu belirtilmiştir. *Nilotonia vietsi*'nin larvaları *Nilotonia longipora*'ya göre daha büyüktür. Sırt plağı ve epimeral bölge daha geniştir. Boşaltım açıklığının üzerinde bulunduğu plak *N. longipora*'da oval olup daha geniş, *N. vietsi*'de daha uzun ve damla şeklinde olması bakımından karakteristiktir. Palp ve bacak parçaları arasında şekil, büyüklük ve kılların dağılımı bakımından önemli bir fark tespit edilememiştir.

5. Teşekkür

Bu çalışma, Erzincan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (EUBAP) tarafından desteklenen FEN-A-210514-0076 numaralı proje kapsamında toplanan akar örneklerine dayalıdır.

6. Kaynaklar

1. Di Sabatino, A., Smit, H., Gerecke, R., Goldschmidt, T., Matsumoto, N. and Cicolani, B. (2008). Global diversity of water mites (Acari, Hydrachnidia; Arachnida) in freshwater. *Hydrobiologia*, **595**, 303-315.
2. Martin, P., Stur, E. and Wiedenburg, S. (2010). Larval parasitism of spring-dwelling alpine water mites (Hydrachnidia, Acari): a study with particular reference to chironomid hosts. *Aquat. Ecol.*, **44**, 431-48.
3. Wainstein, B.A. (1980). *Opredelitel lichinok vodyanych kleshchei*. Nauka, Leningrad, 238 p.
4. Martin, P. and Stur, E. (2006). Parasite-host associations and life cycles of spring-living mites

- (Hydrachnidia, Acari) from Luxembourg. *Hydrobiologia*, **573**, 17-37.
5. Smith, I.M., Cook, D.R. and Smith, B.P. (2001). Water mites (Hydrachnidia) and other arachnids, pp. 551–659. In: Thorp J.H. & Covich A.P. (eds), *Ecology and Classification of North American Freshwater Invertebrates* (2nd edition), Academic Press, San Diego, California, 1056 p.
 6. Martin, P. (2006). On the morphology and classification of larval water mites (Hydrachnidia, Acari) from springs in Luxemburg. *Zootaxa*, **1138**, 1-44.
 7. Martin, P. (2016). Larval morphology of benthic and interstitial water mites (Acari: Hydrachnidia) from a Luxemburg stream. *Zootaxa*, **4139**(4), 451-480.
 8. Tuzovsky, P.V. (2016). Morphology and taxonomy of larvae of the genus *Hydryphantes* Koch, 1841 (Acari, Hydrachnidia, Hydryphantidae) in Russia. *Acarina*, **24**(2), 181–233.
 9. Thor, S. (1905). Eine neue Milbengattung *Nilotonia* n. g., von Dr. E. Nordenskiöld als *Teutonia loricata* Nordenskiöld beschrieben. *Zool. Anz.*, **28**, 806-807.
 10. Panesar, A.R. (2004). Evolution in water mites (Hydrachnellae, Actinedida, Acari). A revision of the Anisitsiellidae Koenike, 1910. *Bonner Zoologische Monographien*, **52**, 1-144.
 11. Liu, D., Yi, T.-C., Xu, Y. and Zhang, Z.-Q. (2013). Hotspots of new species discovery: new mite species described during 2007 to 2012. *Zootaxa*, **3663** (1), 1-102.
 12. Liu, J-F. and Zhang, Z-Q. (2016). Hotspots of mite new species discovery: Trombidiformes (2013–2015). *Zootaxa*, **4208**(1), 1-45.
 13. Erman, O., Pešić, V., Esen, Y. and Özkan, M. (2010). A checklist of the water mites of Turkey (Acari: Hydrachnidia) with description of two new species. *Zootaxa*, **2624**, 1-48.
 14. Gerecke, R. and Smith, I.M. (1993). Description of larvae of *Nilotonia longipora* (Walter) (Acari, Hydrachnidia) with remarks on the relationships and classification of *Nilotonia* Thor, 1905. *Internat. J. Acarol.*, **19** (3), 259-266.
 15. Oezkan, M. (1982). Wassermilben (Acari, Actinedida) aus der Türkei. *Entomologica Basiliensia*, **7**, 29-60.
 16. Özkan, M. ve Küçüköner, Z. (1993). *Nilotonia (Dartia) vietsi* Bader ve Sepasgozarian, 1980 (Acari, Hydrachnellae) üzerine bir araştırma. *Doğa-Turkish Journal of Zoology*, **17**, 325-339.

Gökkuşığı Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)' nda Arı Poleninin Paraoksonaz ve Arilesteraz Enzim Aktivitelerine Etkisinin Araştırılması

Yassir YÖNTÜRK, M. Enis YONAR*

Fırat Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Yetiştiriciliği Bölümü

* e-mail: meyonar@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 16.01.2018; Kabul/Accepted: 11.07.2018)

Özet

Bu çalışmada; gökkuşığı alabalığında paraoksonaz (PON) ve arilesteraz (ARE) enzim aktivitelerine arı polenin etkisi araştırıldı. Araştırmada; ortalama ağırlığı 100 ± 10 g olan toplam 120 adet gökkuşığı alabalığı kullanıldı. % 1 (D1), % 2 (D2) ve % 4 (D3) oranında polen içeren yemler 21 gün süreyle balıklara verildi. Deneme sonunda balıklardan alınan serum örneklerinde PON ve ARE enzim aktiviteleri analiz edildi. Kontrol grubuna göre polen uygulanan grupların PON ve ARE aktivitelerinde istatistiksel herhangi bir farklılık bulunmadı. Kontrol grubuyla kıyaslandığında, PON aktivitesi D1 ve D3 gruplarında daha yüksek bulunurken ARE aktivitesi D2 grubunda daha yüksek bulundu.

Anahtar Kelimeler: Arilesteraz, Balık, Enzim, Paraoksonaz, Polen.

Investigation of Effect of Bee Pollen on Paraoxonase and Arylesterase Enzyme Activities in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*)

Abstract

In this study, effects of bee pollen on paraoxonase (PON) and arylesterase (ARE) enzyme activities in rainbow trout (*O. mykiss*) were investigated. In the research, total 120 rainbow trout that averagely weighted 100 ± 10 g were used. Diets containing % 1 (D1), % 2 (D2) and % 4 (D4) pollen were given to the fish for 21 days. Serum samples were collected at the end of the experiment and analysed to determine PON and ARE enzyme activities. No statistically significant change in the PON and ARE activities was observed between the pollen-treated groups and the control group. Compared with the control group, PON activity was higher in the D1 and D3 groups, while ARE activity was higher in the D2 group.

Key Words: Arylesterase, Enzyme, Fish, Paraoxonase, Pollen.

1.Giriş

Aynı gen tarafından kodlanan ve karaciğerde sentezlenen paraoksonaz, arildialkilfofostafaz sınıfı bir ester hidrolaz enzimidir. Kolinesterazların güçlü bir inhibitörü olan paraoksonaz, hem arilesteraz (ARE; E.C. 3.1.1.2) hem de paraoksonaz (PON; E.C.3.1.8.1) aktivitesi gösterir [1]. PON organik fosforlu bileşikler ile tabun, sarin gibi sinir gazlarının, çeşitli karbamatların ve daha birçok aromatik karboksilik asit esterlerinin hidrolizini katalizlemektedir. Başlangıçta sadece organofosfatlı bileşiklerin hidrolizini katalizlediği düşünülen bu enzimin daha sonra ateroskleroz ve kardiyovasküler hastalıklarda, vasküler disfonksiyon ve endotel hasarının önlenmesinde

etkili olduğu yapılan çalışmalarla açığa çıkarılmıştır [2].

İlk olarak 1953 yılında Aldridge tarafından insan kan serumunda PON' un varlığı belirlenmiştir. PON' un aktivitesinden sorumlu genin multigen ailesinin bir üyesi olduğu, insanlarda ve farelerde aynı kromozom üzerinde birbirine komşu üç ayrı PON geni (PON1, 2, 3) bulunduğu 1996 yılında tespit edildiği için sırasıyla PON1, PON2 ve PON3 olarak adlandırılmıştır. PON1 aktivitesi genel olarak PON aktivitesi olarak kabul edilmektedir. PON polimorfizm gösteren bir enzim olup bu polimorfizmin nedeni molekülün 192. pozisyonundaki amino asit farklılığıdır. PON polimorfik değişim göstermesine rağmen ARE enzimi genetik polimorfik bir değişim

göstermemektedir. Diğer taraftan her iki enzimin doğal substratları farklı olmasına karşın PON enzimi ARE'nin doğal substratı olan fenil asetatı da hidroliz edebilme yeteneğindedir. LDL'yi oksidasyondan koruyan özelliği ve hidrojen peroksit de dahil diğer serbest radikalleri nötralize etme kabiliyetinden dolayı PON enzimi antioksidan etki de göstermektedir [1,3].

Çiçek tozu anlamına gelen polen, bitkilerin çiçeklenme dönemleri boyunca görülen sarı, kırmızı, mor, yeşil ve siyaha kadar değişen farklı renklerde olabilen çok çekirdekli haploit kromozoma sahip dişi organın tozlaşmasını sağlayan çiçekli bitkilerin erkek üreme organında oluşan erkek gametofitlerdir [2,4,5]. Polenin yapısında esas olarak yüksek oranda protein ve karbonhidrat bulunmakla birlikte yağ asitleri, vitaminler, mineral maddeler, enzimler ve aminoasitler yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Ayrıca polende karotenoidler, steroidler, flavonoidler ve renk maddelerinin varlığı da kanıtlanmıştır [6]. Polen antibakteriyel, antifungal, antikarsinojenik ve antioksidan özelliklere sahip immunomodulator yapıda bir madde olup, içerdiği besin maddeleri nedeniyle son zamanlarda oldukça fazla dikkat çekmektedir [6-9].

Bu araştırmada immunostimulan ve antioksidan özellikteki arı polenin, gökkuşluğu alabalığında PON ve ARE enzim aktivitelerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışma, Fırat Üniversitesi Hayvan Deneyleri Etik Kurulu Başkanlığı tarafından onaylanmıştır (Protokol No: 2014/10-102).

Araştırmada kestane (*Castanea sativa*) poleni kullanıldı. Polen örnekleri, Zonguldak yöresinde sabit arıcılık yapan arıcılardan kestane balının üretim sezonunda kovanların önüne polen tuzağı takılarak elde edildi. Polen örneklerinin palinolojik olarak identifikasyonu Erciyes Üniversitesi Seyrani Ziraat Fakültesi' nden Prof. Dr. Sibel SİLİCİ tarafından yapıldı.

Çalışmada kullanılan polen örnekleri % 1, % 2 ve % 4 oranında tartıldı ve 1' er litre su içerisinde çözüldü. Polen içeren yemlerin hazırlanması için, özel bir firmadan (Ecobio) alınan pelet yemler önce toz haline getirildi. Toz haline getirilen yemler polen içeren 1' er litrelik

sularla hamur haline getirildi. Hamur haline getirilen karışım kıyma makinesinden geçirilerek pelet haline dönüştürüldü. Hazırlanan peletler tepsilere yerleştirilip yem fırınında kurutuldu. Yemler soğutulduktan sonra, kullanılıncaya kadar koyu renkli cam muhafaza kapları içerisinde ve 4 °C' de muhafaza edildi.

Araştırmada kullanılan ve ortalama ağırlığı 100 ± 10 g olan 120 adet gökkuşluğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*), yerel bir işletmeden temin edilerek 80 x 75 x 90 cm boyutlarında 4 farklı fiberglas tanka, her birinde 10 adet olacak şekilde yerleştirildi. Deneysel çalışmaya başlamadan önce balıklar hazırlanmış olan bu ortama 15 gün süreyle adapte edildi. Adaptasyon süresince balıklara günde iki kere alabildikleri kadar ticari alabalık yemi verildi. Çalışma 3 tekrarlı olarak yürütüldü ve her bir tekrar için 40 adet olmak üzere toplamda 120 balık kullanıldı.

Adaptasyon süresi sonunda balıklar **K** (Kontrol grubu; polen içermeyen ticari yemin uygulandığı grup), **D1** (% 1 oranında polen ilave edilen yemin uygulandığı grup), **D2** (% 2 oranında polen ilave edilen yemin uygulandığı grup) ve **D3** (% 4 oranında polen ilave edilen yemin uygulandığı grup) olmak üzere 4 farklı gruba ayrıldı.

Deneme 21 gün sürdü. Çalışmanın sonunda benzocain (25mg/L) ile anestezi edilen balıklar, kan örneklerinin alınması için kavdal pedüncül bölgesinden ensize edildi. Kan örnekleri antikoagülant içermeyen jelli tüplere dolduruldu. Jelli tüplere alınan kan örneklerinin 3500 rpm' de 10 dakika santrifüjünden sonra serumları çıkarıldı. Elde edilen bu serumlarda paraoksonaz (PON) ve arilesteraz (ARE) enzim aktiviteleri spektrofotometrik olarak belirlendi.

Bunun için 850 µl Tris-HCl tamponu (100 mM, pH:8), 100 µl substrat çözeltisi (2 mM paraokson + 2 mM koenzim CaCl₂) ve 100 µl enzim çözeltisi sırasıyla karıştırıldı. Daha sonra 412 nm dalga boyunda ve 37 °C'de 1 dakika zaman diliminde absorbansta meydana gelen değişme spektrofotometrede okundu. ARE enzim aktivitesinde aynı prensiple ölçüldü fakat substrat olarak fenilasetat kullanıldı [10].

Denemede elde edilen sonuçların istatistiksel analizleri SPSS 12.0 istatistik programı kullanılarak gerçekleştirildi. PON ve ARE enzim aktivitelerinde meydana gelen değişimler tek

yönlü varyans analizi (ONEWAY – ANOVA) ile test edildi.

3. Bulgular

Kontrol grubuna göre her üç deneme grubunda da PON ve ARE enzim aktivitelerinin

istatistiksel olarak herhangi bir farklılık göstermediği belirlendi. Yine yalnız polenin uygulandığı D1, D2 ve D3 grupları karşılaştırıldığında da benzer bir şekilde gruplar arasında istatistiksel herhangi bir farklılık bulunmadı ($p > 0,05$, Tablo 1).

Tablo 1. Kontrol ve deneme grubu balıklarının serum PON ve ARE aktivitesindeki değişimler (Ortalama \pm standart hata).

	Deneme Grupları			
	K	D1	D2	D3
PON (U/mL)	80,81 \pm 8,43 ^a	81,20 \pm 11,29 ^a	79,63 \pm 10,57 ^a	81,86 \pm 9,68 ^a
ARE (U/mL)	313,86 \pm 19,59 ^a	310,22 \pm 25,43 ^a	315,89 \pm 22,65 ^a	312,77 \pm 20,19 ^a

^{a,b,c,d} Aynı satırda yer alan farklı harfler taşıyan değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur.

4. Tartışma ve Sonuç

Balıklarda PON ve ARE enzim aktivitesi ile ilgili farklı teoriler vardır. Bazı araştırmacılar balıklarda bu enzim aktivitelerinin olmadığını iddia ederken bazı araştırmacılar ise bu enzim aktivitelerinin balıklarda görüldüğünü ifade etmişlerdir [1,11,12]. Balıklardaki çalışmalar ise bu enzimlerin yalnızca saflaştırması ve düzeyinin belirlenmesi yönünde olmuştur [13-15]. Örneğin; Folly vd. [16] *Piaractus mesopotamicus* türü balıklarda PON aktivitesinin varlığını göstermiş ve bu enzimin balıklarda high density lipoprotein (HDL) ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Diğer taraftan aynı koşullarda yetiştirilen normal ve albino gökkuşuğu alabalıklarının PON aktivitesi araştırılmış ve sonuçta kültür gökkuşuğu alabalığında serum PON aktivitesi daha yüksek bulunmuştur. Bu farklılığın nedeni tür, büyüklük ve baskınlık durumuna bağlanmıştır [17]. Aynı araştırmacılar tarafından yapılan başka bir çalışmada ise doğadan yakalanan ve kültür altındaki kaynak alabalığı (*Salvelinus fontinalis*)'nda PON enzim aktivitesi ile PON/HDL oranı araştırılmıştır. Sonuç olarak PON aktivitesi ve PON/HDL oranı kültür altındaki kaynak alabalığında doğadan yakalananlara göre daha yüksek bulunmuştur [18]. Bastos vd. [19] neotropikal dört balık türü *Piaractus mesopotamicus*, *Brycon cephalus*, *Hypostomus*

punctatus, *Salminus brasiliensis*' in serumunda PON enzim aktivitelerini sırasıyla 6,1, 6,6, 1,5 ve 35,2 nmol x min⁻¹ x ml⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Bunun yanı sıra son zamanlarda balıklarda PON aktivitesi ile ilgili yapılan çalışmaların hemen hemen tamamında, ağır metallerin [15,20-22] ve bazı pestisitlerin [23] bu enzim üzerine etkileri araştırılmıştır.

Polenin balıklarda PON ve ARE enzim aktivitesine etkisini araştıran herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Buna karşın *N*-nitro-L-arjinin-metil ester (L-NAME) ile hipertansif yapılan sıçanlarda propolis, kafeik asit fenil ester (CAPE) ve polen uygulamasının paraoksanaz (PON1) aktivitesi, toplam antioksidan seviye (TAS), toplam oksidan seviye (TOS), oksidatif stres indeksi (OSİ), asimetric dimetilarginin (ADMA) ve nükleer faktör kappa B (NF- κ B) seviyeleri ve kan basıncında meydana gelen değişimler araştırılmıştır (Gülhan, 2014). Sonuç olarak polen uygulanan gruplarda PON1 aktivitesinin arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmada ise kontrol grubuna göre her üç deneme grubunda da PON ve ARE enzim aktivitelerinin istatistiksel olarak herhangi bir farklılık göstermediği, yine yalnız polenin uygulandığı D1, D2 ve D3 grupları karşılaştırıldığında da benzer bir şekilde gruplar arasında istatistiksel herhangi bir farklılığın bulunmadığı tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma; Yüksek Mühendis Yassir YÖNTÜRK' ün yüksek lisans tezinin bir bölümünden özetlenmiş ve Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Yönetim Birimi tarafından SÜF.17.03. nolu proje olarak desteklenmiştir. Polen örneklerinin identifikasyonu için Erciyes Üniversitesi Seyrani Ziraat Fakültesi öğretim üyesi Prof. Dr. Sibel SİLİCİ' ye teşekkür ederiz.

Kaynaklar

1. Başkol, G. ve Köse, K. (2004). Paraoksonaz: Biyokimyasal özellikleri, fonksiyonları ve klinik önemi. *Erciyes Tıp Derg.*, **26(2)**: 75-80.
2. Gülhan, M.F. (2014). Nitrik oksit sentaz blokajı ile hipertansiyon oluşturulan sıçanlarda propolis, cape ve polen'in kan basıncı, adma, NF-KB ve paraoksonaz düzeylerine etkileri. Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 129s.
3. Türkoğlu, S., Gülcü Bulmuş, F., Parmaksız, A., Özkan, Y. ve Gürsu, F. (2008). Metabolik Sendromlu Hastalarda Paraoksonaz 1 ve Arilesteraz Aktivite Düzeyleri. *Fırat Tıp Derg.*, **13(2)**: 110-115.
4. Tümerdem, Ç. (2016). Beypazarı ballarında polen analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91s.
5. Fişne, A., 2016. Trabzon yöresi ballarında polen analizi. *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 255s.
6. Abbass, A.A., El-Asely, A.M. and Kandiel, M.M.M. (2012). Effects of Dietary Propolis and Pollen on Growth Performance, Fecundity and Some Hematological Parameters of *Oreochromis niloticus*. *Turk. J. Fish. Aquat. Sc.*, **12**: 851-859.
7. Yang, X., Guo, D., Zhang, J. and Wu, M. (2007). Characterization and anti-tumor activity of pollen polysaccharide, *Int. Immunopharmacol.*, **7(3)**: 401-408.
8. Eraslan, G., Kanbur, M. and Silici, S. (2009). Effect of carbaryl on some biochemical changes in rats: The ameliorative effect of bee pollen. *Food Chem. Toxicol.*, **47**: 86-91.
9. Xu, X., Sun, L., Dong, J. and Zhang, H. (2009). Breaking the cells of rape bee pollen and consecutive extraction of functional oil with superficial carbon oxide. *Innov Food Sci Emerg.*, **10**: 42-46.
10. Dubravka, J., Milena, T., Branka, R., Vrea, S.R., Elsa, R. and Martin, B. (2001). Serum paraoxonase activities in the hemodialyzed uremic patients: Chort study. *Clin Sci.*, **42**: 146-150.
11. Mackness, M.I., Mackness, B., Durrington, P.N., Connelly, P.W. and Hegele, R.A. (1996). Paraoxonase: biochemistry, genetics and relationship to plasma lipoproteins, *Curr Opin Lipidol.*, **7**: 69-76.
12. Durrington, P.N., Mackness, B. and Mackness, M.I. (2001). Paraoxonase and atherosclerosis. *Arterioscler Thromb Vasc Biol.*, **21**: 473-480.
13. Bastos, V.L.F.C., Folly, E., Rossini, A., Ceccarelli, P.S., Senhorini, J.C. and Bastos, J.C. (1998a). Paraoxonase activity in liver of Pacu, *Piaractus mesopotamicus* Holmberg (Characidae). *Rev Bras Zool.*, **15(5)**: 677-685.
14. Bastos, V.L.F.C., Rossini, A., Alves, M.V., Ceccarelli, P.S., Ferraz de Lima, J.A. and Bastos, J.C. (1998b). Paraoxonase activity in sera from *Piaractus mesopotamicus* Holmberg (Characidae) and *Hypostomus punctatus* Valenciennes (Siluridae). *Rev Bras Zool.*, **15(3)**: 665-675.
15. Beyaztaş, S., Türker, D., Sinan, S. ve Arslan, O. (2007). *Cyprinus carpio* paraoksonaz enziminin bazı ağır metallerle inhibisyon etkisinin incelenmesi, 21. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos, Malatya.
16. Folly, E., Bastos, V.L.C., Alves, M.V., Bastos, J.C. and Atella, G.C. (2001). A high density lipoprotein from *Piaractus mesopotamicus*, pacu, (Osteichthyes, Characidae), is associated with paraoxonase activity. *Biochimie*, **83**: 945-951.
17. Karataş, T. and Kocaman, E.M. (2012). Comparison of Paraoxonase Activity, Malondialdehyde and High-Density Lipoprotein Levels in Cultivated Normal and Albino Rainbow Trout Reared in the Same Conditions. *Kafkas Univ Vet Fak.*, **18(1)**: 87-90.
18. Karataş, T. and Kocaman, E.M. (2014). Susceptibility to oxidative damage in wild and cultured brook trouts (*Salvelinus fontinalis* Mitchill, 1815). *Int J Fish Aquat.*, **2(1)**: 180-183.
19. Bastos, V.L.F.C., Alves, M.V., Bernardino, G., Ceccarelli, P.S. and Bastos, J.C. (2004). Paraoxonase Activity in Sera of Four Neotropical Fish. *B Environ Contam Tox.*, **72**: 798-805.
20. Deveci, H.A., Kaya, İ., Yılmaz, M and Karapehlivan, M. (2015). Effect of zinc sulphate on the levels of plasma paraoxonase activity, total oxidant and high density lipoprotein of transcaucasian barb (*Capoeta capoeta* Guldenstaedt, 1773). *Fresen Environ Bull.*, **24(9)**: 2732-2735.
21. Sayın, D., Türker Çakır, D., Gençer, N. and Arslan, O. (2012). Effects of some metals on paraoxonase activity from shark *Scylliorhinus canicula*. *J Enzyme Inhib Med Chem.*, **27(4)**: 595-598.

- 22.** Yonar, M.E., Mişe Yonar, S., Çoban, M.Z. and Eroğlu, M. (2012). The Effect of Propolis on Serum Paraoxonase and Arylesterase Enzyme Activies in *Cyprinus carpio* During Chromium Exposure. *Fresen Environ Bull*, **21(6)**: 1399-1402.
- 23.** Altinok I., Capkın, E. and Boran, H. (2012). Mutagenic, genotoxic and enzyme inhibitory effects of carbosulfan in rainbow trout *Orconhynchus mykiss*. *Pestic Biochem and Phys.*, **102**: 61-67.

Patates Kızartmalarında Akrilamid Oluşumuna Geven (*Astragalus Bisculcatus*) ve Sarımsak (*Allium Satium L.*) Bitkilerinin Etkilerinin Araştırılması

Özge ELİTAŞ¹, Ebru ÇÖTELİ¹, Fikret KARATAŞ^{1*}

¹Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye
fkaratas@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 23.01.2018; Kabul/Accepted: 17.08.2018)

Özet

Bu çalışmada patatesin değişik yağlar ve kızartma sürelerinde oluşabilecek akrilamid miktarları HPLC ile belirlendi. Kızartma ortamına katılan sarımsak (*Allium satium L.*) ve keven (*Astragalus bisculcatus*) bitkilerindeki selenyum miktarları ise Florimetre ile tayin edildi. Patatesin değişik kızartma sürelerinde (6-15 dk) 1. marka, 2. marka ve 3. marka yağlar ile kızartmalarında oluşan akrilamid miktarının sırasıyla 4.93 ± 0.20 - 13.94 ± 0.78 $\mu\text{g/g}$; 3.33 ± 0.22 - 11.49 ± 0.50 $\mu\text{g/g}$; 3.02 ± 0.14 - 10.62 ± 0.44 $\mu\text{g/g}$ arasında değiştikleri gözlemlendi. Akrilamid oluşumuna selenyumun etkisini belirlemek amacıyla 12 dakikalık kızartma yağına sarımsak, kevenin çiçek ve dalları ilave edilerek patates kızartma işlemleri gerçekleştirildi. Ayrıca sarımsak ile kevenin çiçek ve dal kısımlarındaki selenyum miktarı ise sırasıyla 181 ± 17.05 $\mu\text{g/g}$; 396 ± 41.70 $\mu\text{g/g}$ ve 604.30 ± 53.85 $\mu\text{g/g}$ kuru ağırlık olarak belirlendi. Sarımsak ile kevendeki selenyumun akrilamid oluşumuna etkisini gözlemek için patatesin kızartıldığı üç farklı yağ ortamına 3,3-DAB ile Se-DAB kompleksi ilave edilerek kızartma işlemleri gerçekleştirildi. Bulgulardan patates kızartmasında hem yağ hem de kızartma süresinin akrilamid oluşumunu etkilediği belirlendi ($p < 0.005$). Ayrıca sarımsak ve kevenin kızartma ortamına katılmasıyla akrilamid oluşumunda azalma gözlenmiştir ($p < 0.005$). Keven dalı ve Se-DAB kompleksinin katılarak gerçekleştirildiği kızartmalarda akrilamid miktarlarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir ($p > 0.05$).

Anahtar Kelimeler: Akrilamid, selenyum, sarımsak (*Allium Satium*), keven (*Astragalus bisculcatus*)

Investigation of the Effects of *Astragalus Bisulcatus* and *Allium Satium L.* Plants on the Formation of Acrylamide in French Fries

Summary

In this study, the amounts of formed acrylamide in potatoes with different oils and frying times was determined by HPLC. The amounts of selenium in the *Allium satium L.* and *Astragalus bisculcatus* plants added to the roasting environment were determined by the fluorimeter. The amount of acrylamide formed during frying time (6-15 min), of brands 1st, 2nd and 3rd oils were found to be 4.93 ± 0.20 - 13.94 ± 0.78 $\mu\text{g/g}$; 3.33 ± 0.22 - 11.49 ± 0.50 $\mu\text{g/g}$; 3.02 ± 0.14 - 10.62 ± 0.44 $\mu\text{g/g}$, respectively. In order to determine the effect of selenium on the acrylamide formation, 12 minutes of frying oil was fried *Allium satium L.*, with flower and branch of *Astragalus bisculcatus* added. Also, the amount of Se in *Allium satium L.* and flower and branch of *Astragalus bisculcatus* was 181 ± 17.05 $\mu\text{g/g}$; 396 ± 41.70 $\mu\text{g/g}$ and 604.30 ± 53.85 $\mu\text{g/g}$ dry weight, respectively. These results indicate that both frying times and frying oil effect the acrylamide formation in the potatoes ($p < 0.005$). In addition, decrease of acrylamide formation was observed by adding *Allium satium L.* and *Astragalus bisculcatus* to frying medium ($p < 0.005$). It was observed that the amounts of acrylamide were found to be similar when branch of *Astragalus bisculcatus* and Se-DAB complex were added ($p > 0.05$).

Keywords : Acrylamide, Selenium, *Allium sativum L.*, *Astragalus bisulcatus*

1. Giriş

Akrilamid doymamış çift bağ içeren amid yapılı bir molekül olup [1] bilinen diğer şekilleri etilen karboksamid, vinil amid, akrilik asit amid

ve propenoikasid amid'dir [2]. Akrilamid aynı zamanda 120°C 'nin üzerindeki sıcaklıklara maruz kalan gıdalarda, glukoz veya fruktoz gibi monosakkarit bileşikleriyle ile asparajin aminoasitleri arasında Maillard reaksiyonu

sonucunda da meydana geldiği belirtilmektedir [3, 4]. Maillard reaksiyonu serbest haldeki asparajin aminoasidi ile reaktif karbonil içeren indirgen şekerler arasında oluşmaktadır [5]. Bununla birlikte, karbonil bileşiklerinin varlığı, akrilamid'e dönüşümü hızlandırmakta olup, karbonil bileşikleri arasında, lipid oksidasyonundan indirgeyici şekerler, hidrosikarbonil, dikarbonil, hidrosimetil-furfural ve alkadienaller, ısıtma sırasında akrilamid oluşumunu tetiklediği rapor edilmektedir [6, 7]. İndirgen şekerler, kızartılmış patates ve fırın ürünlerinin başlıca karbonilleri olduklarından, akrilamid oluşumundaki rolü kanıtlanmıştır [8, 9]. Patateslerin ısıtma işlemi uygulanmış ürünleri, bilhassa patates cipsleri ve derin yağda kızartılan patatesler akrilamid açısından oldukça zengindir [10]. Ayrıca bu ürünlerin dışında diğer ısıtma işlemi uygulanmış gıdalardan kızarmış ekmekek, bisküvi, krakerler, kurabiye, tost, kahvaltılık tahıllar, fırın ürünleri, unlu mamuller, kavrulmuş kuruyemişler, şerbetli tatlılar, patlamış mısır, kavrulmuş kahve vb. daha birçok gıda ürünü yüksek akrilamid içeriğine sahip gıdalardır [11-13]. Akrilamid, patates, buğday ve çavdar ürünleri gibi asparajin bakımından zengin gıdaların yüksek sıcaklıkta işlenmesi sırasında oluşan muhtemel bir kanserojendir [14]. İsviçre ve İtalya'da yapılan çalışmada, haşlanmış ve kızarmış patateslerin kanser oluşumu ile ilgileri incelenmiştir. Çalışma sonucu kanserli hücrelerin oluşma durumuna göre gırtlak, kalın barsak, ağız boşluğu ve yutak, yemek borusu, meme dokusu ve yumurtalık dokularının etkilendiği rapor edilmektedir [15]. Patates kızartılması sırasında kızartma ortamına flavonoidce zengin ekstraktlar katıldığında akrilamid oluşumunun önemli ölçüde azaldığı rapor edilmiştir [16]. Yine kızartma ortamına flavon ve izoflavonların eklenmesi sonucu akrilamid oluşumunun % 19.6-52.1 arasında inhibe edildiği belirtilmektedir [17]. Yine içme sularına akrilamid katılan Wistar sıçanlarının kan serumunda kontrol grubuna göre Se düzeylerinde azalma olduğu da rapor edilmektedir [18]. Bu durum akrilamid oluşumu ile selenyum arasında bir ilişkinin olabileceği sorusunu akla getirmiştir.

Bu çalışmada ise patates kızartmalarında oluşan akrilamid miktarını azaltmak amacıyla, kızartma ortamına Se bakımından zengin başta keven (*Astragalus bisculcatus*) ve sarımsak

(*Allium satium L.*) bitkileri katılması, ayrıca selenyumun buradaki net etkisini belirlemek için kızartma ortamına 3,3-DAB ile Se-DAB kompleksi katılarak kızartma işlemlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada Elazığ ilinin Sivrice ilçesinde yetişmiş olan patates, keven ve sarımsak bitkileri kullanıldı. 01.09.2016 tarihinde toplanan kevenlerin tür teşhisi Fırat Üniversitesi Biyoloji Bölümü Botanik Anabilim dalında Prof. Dr. Şemsettin CİVELEK tarafında yapıldı ve toplanan bu örnekler hemen gerekli işlemlere tabii tutuldu.

2.2. Metot

Patatesin kızartılma işlemleri Boskou ve arkadaşları [19]'nın uyguladıkları metot aşağıda belirlendiği şekilde modifiye edilerek uygulandı. Bu işlem için taze patates örnekleri 0.7-1.0 cm kalınlığında dilimlendi. Daha sonra çelik bir tavaya 50 mL yağ alındı. Küçük piknik tüpü (bütan gazı kullanılarak) üzerinde ısıtma işlemi gerçekleştirildi. Yaklaşık 100 gram patates örneği tavadaki yağ içerisine alındı. Daha sonra değişik yağlarda ve sürelerde kızartma işlemleri yaklaşık 180°C derecede bütün yağlarda aynı sıcaklıkta olacak şekilde gerçekleştirildi. Kızartma işlemlerinde piyasada yoğun olarak kullanılan 1. marka, 2. marka ve 3. marka yağları kullanıldı. Patates cipsi üretiminde, kızartma süresinin akrilamid oluşumunun artışına sebep olduğu rapor edilmektedir [20]. Bu literatür bilgileri ışığında kızartma süresi 6, 9, 12 ve 15 dakika olmak üzere dört farklı kızartma süresi tercih edildi.

2.2.1. Selenyum tayini

Homojenizatör içerisine konulan yaklaşık 1.0 g sarımsak ve keven bitki örnekleri (1:5 v/v) oranında perklorik asit (HClO₄) ve nitrik asit (HNO₃) karışımıyla teflon bomba içerisnde parçalanması gerçekleştirildi. Daha sonra Karataş [21]'in modifiye ettiği metot uygulanarak Se-DAB kompleksi oluşturulup, standart ekleme

yöntemi uygulanarak örneklerdeki selenyum miktarları florimetrik olarak tayin edildi. Perkin-Elmer LS 55 floresans spektrofotometresinde 420 nm uyarılarak 570 nm emisyon şiddeti belirlendi [21-23].

2.2.2. Diaminobenzidin çözeltisinin hazırlanması

Selenyum yağda çözünmediğinden dolayı yaptığımız çalışmada Se'un yağda çözünebilen 3,3'-diaminobenzidin (3,3'-DAB) ile Se-DAB kompleksi hazırlandı. Bu işlemler Se tayinindeki işlemler uygulanarak 3,3'-diaminobenzidin (3,3'-DAB) çözeltisi hazırlandı [21, 22]. Daha sonra ayırma hunisine alınarak üzerine 15 mL kızartma yağı ilave edilerek iyice çalkalandı ve bu şekilde 3,3'-DAB yağa ekstrakte edilmiş oldu. Bu ekstraksiyon işlemi iki kez tekrarlanarak yağlar birleştirildi. Daha sonra bu yağ 50 mL toplam hacme tamamlanarak kızartma işleminde kullanıldı.

2.2.3. Kızartma yağlarına katılan Se-DAB kompleksinin hazırlanması

4.0 N HCl ile konsantrasyonu 1.0 g/mL olan, 100 mL Se çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu Se çözeltisinden 1.0 mL alınarak üzerine taze hazırlanmış 1.0 g/mL derişimindeki 3,3'-DAB çözeltisinden 3.0 mL katıldı. 3,3'-DAB çözeltisinin reaksiyon ortamına fazla katılmasının nedeni tüm Se'un reaksiyona girmesini sağlamaktır. Bu amaçla karışım üzerine 2.5 M formik asitten 2 mL ve 0.1 M EDTA çözeltisinden 4.0 mL katıldı. 4.0 N HCl ile karışımın pH'ı 1.7'ye ayarlandı. Daha sonra kompleks oluşumunun tamamlanması için karanlıkta 1 saat bekletildi ve bu sürenin sonunda 4.0 N NH₃ çözeltisi ile ortamın pH'ı = 4'e ayarlandı [21-23].

Çözelti ayırma hunisine alınarak üzerine 15 mL kızartma yağı ilave edilerek iyice çalkalandı. Oluşan Se-DAB kompleksi yağa ekstrakte edilmiş oldu. Bu ekstraksiyon işlemi iki kez tekrarlanarak yağlar birleştirildi. Daha sonra bu yağ 50 mL toplam hacme tamamlanarak, 20 µg/mL konsantrasyonunda Se-DAB kompleksi hazırlandı. Bu şekilde hazırlanmış olan yağlar ile gerçekleştirilen patates kızartmalarında Se'un akrilamid oluşumuna net etkisi gözlemlendi. Bu işlemler ile Se ile 3,3'-DAB kompleksleştirilerek

yağda çözünür hale getirilmiş oldu. Oluşan Se-DAB kompleksi florimetrede ölçülerek kompleksin yağ fazına ekstraksiyonu test edildi.

2.2.4. Kızartma ortamına sarımsak ve kevenin dal ve çiçeklerinin katılması

Değişik kızartma yağlarının 50 mL'sine ezilerek iyice parçalanmış 1.5 g sarımsak katılarak, 12 dk süre ile patates kızartma işlemi gerçekleştirildi. Aynı şekilde iyice kurutulmuş kevenin dal kısmı ufalanarak havanda parçalandı. Ufalanmış dal parçasından 1.5 g tartılarak, 50 mL'lik kızartma yağına katıldı aynı süre ile kızartma işlemleri gerçekleştirildi. Yine 50 mL'lik kızartma yağına iyice ufalanarak parçalanmış kevenin çiçek kısmından 1.5 g katılarak, aynı süre ile kızartma işlemleri gerçekleştirildi.

2.2.5. Akrilamid tayini

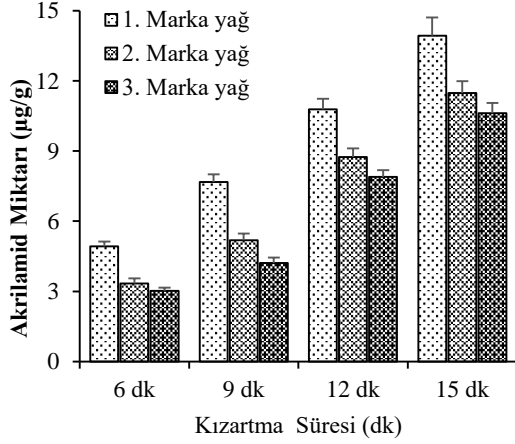
Kızartma işlemi sonrası analizlenecek olan patates örnekleri mikserde iyice parçalandı. Parçalanmış örnekten 0.5 gram alınarak toplam hacmi saf su ile 7.0 mL'ye tamamlandı ve ultrasonik su banyosunda 15 dk bekletildikten sonra 4500 rpm'de 10 dk santrifüjlendi. Santrifüjlenen örneğin üstteki süzütüsünden 0.5 mL HPLC viallerine alındı. HPLC'de kolon Inertsil ODS-4 (5µm x 4.6mm ID x 150mm) mobil faz su: metanol (98: 2) karışımı ve 215 nm dalga boyunda tayin edildi [5, 24].

Akrilamid analizi CECİL 1100 Serisi HPLC ile gerçekleştirildi. Ayrıca çalışmada kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edildi ve analizlerde bidistile su kullanıldı.

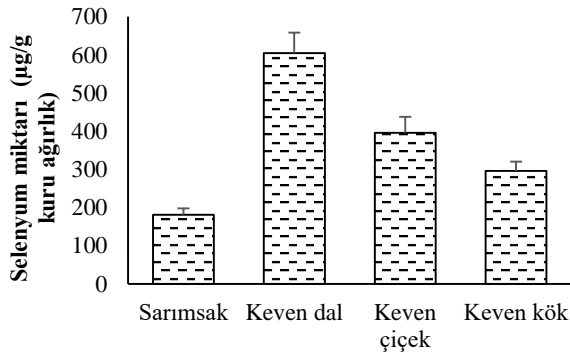
2.2.6. İstatistiksel değerlendirme

Çalışmadaki istatistiksel değerlendirmeler SPSS 17.0 bilgisayar programı ile yapıldı. Veriler aritmetik ortalama ± standart hata olarak verildi. Independent-Samples T-testi kullanıldı ve p< 0.05 anlamlılık düzeyi olarak kabul edildi.

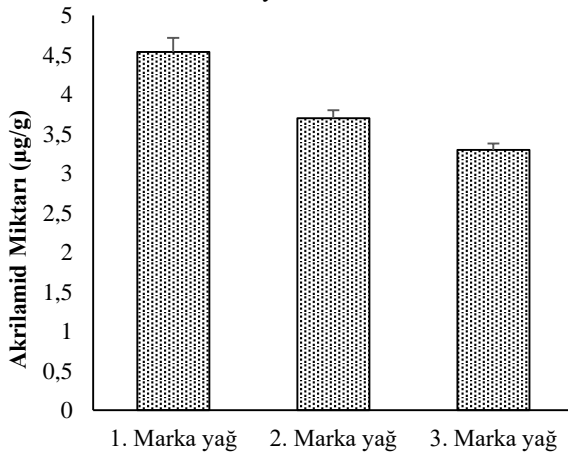
3. Sonuçlar



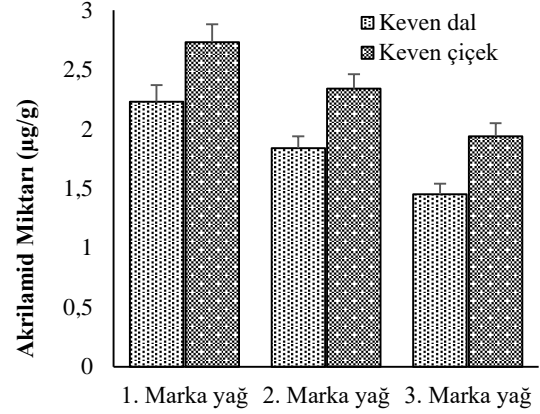
Şekil 1. Patatesin farklı marka yağlarda değişik sürelerde kızartılması sonucu oluşan akrilamid miktarları



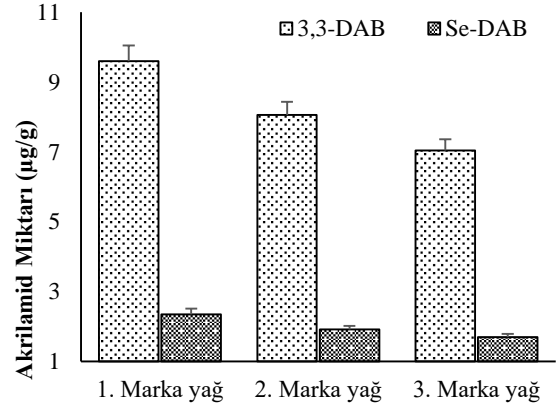
Şekil 2. Sarımsak ve kevenin kısımlarındaki selenyum miktarları



Şekil 3. Patatesin farklı marka yağlarda 12 dakika süresince kızartılması sırasında ortama sarımsak katılması sonucu oluşan akrilamid miktarları



Şekil 4. Patatesin farklı marka yağlarda 12 dakika süresince kızartılması sırasında ortama kevenin dal ve çiçeklerinin katılması sonucu oluşan akrilamid miktarları



Şekil 5. Patatesin farklı marka yağlarda 12 dakika kızartılması sırasında ortama 3,3-DAB ve Se-DAB kompleksinin katılması sonucu oluşan akrilamid miktarları

4. Tartışma

Patates çipsi üretiminde akrilamid oluşumunun artışına, kızartma süresi [20] ile kızartma sıcaklığının artırılmasının önemli iki faktör olduğu rapor edilmektedir [25].

Bu çalışmada patatesin 6, 9, 12 ve 15 dakika sürelerde 1. marka yağ ile kızartılması sonucu oluşan akrilamid miktarları $4.93 \pm 0.20 - 13.94 \pm 0.78$ µg/g arasında iken, 2. marka yağda $3.33 \pm 0.22 - 11.49 \pm 0.50$ µg/g arasında olup, 3. marka yağ ile kızartmada ise $3.02 \pm 0.14 - 10.62 \pm 0.44$ µg/g arasında değiştiği belirlendi (Şekil 1). Bu sonuçlardan akrilamid oluşumunun hem yağın markası hem de kızartma süresine bağlı olarak değişiklik gösterdiği saptandı ($p < 0.005$).

Değişik gıdalardaki akrilamid miktarlarının araştırılması ile ilgili yapılmış olan araştırma sonuçlarına göre kızartma işlemine maruz kalmış patates örneklerinde meydana gelen akrilamid miktarları 330-3700 ng/g arasında tespit edilmiştir [26]. Patates kızartmalarında oluşan akrilamid miktarları literatür değerleri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Troxell ve Posnick [27] yaptıkları araştırmada sıcaklığı sabit tutup değişik sürelerde kızartma işlemleri gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığı 180 °C sabit tutarak 3,5. dk, 4. dk ve 5. dk'da ki kızartma süreleri esas alınarak yapılan kızartma işlemlerinde patateslerde oluşan akrilamid miktarlarının 12, 46, 227 ve 973 µg/kg düzeylerinde olduğu rapor edilmiştir. Bulgularımızın literatür değerleri arasında olduğu görülmektedir.

Sarımsak ve keven bitkilerinin selenyum depolama özelliğine sahip oldukları [28, 29], keven bitkisindeki Se miktarının 15.000 mg/kg kuru ağırlık Se biriktirdiği rapor edilmekte olup bu miktarın topraktaki Se miktarı ve mevsimsel etkilere bağlı olarak değişebileceği vurgulanmıştır [29, 30].

Daha sonra kızartma sırasında akrilamid oluşumuna selenyumun etkisini belirlemek için selenyumca zengin olan sarımsak ve kevenin kısımlarındaki Se miktarları belirlendi (Şekil 2). Bulgularımıza göre sarımsak ile keven bitkisinin kök, çiçek ve dal kısımlarındaki Se miktarları sırasıyla 181 ± 17.05 µg/g; 295.67 ± 24.97 µg/g; 396 ± 41.70 µg/g; 604.3 ± 53.85 µg/g olarak belirlendi. Bu verilerden kevenin dal kısmının Se açısından oldukça zengin olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan kızartmalarda sarımsak ile keven bitkisinin çiçek ve dal kısımları kullanıldı. Akrilamid oluşumuna selenyumun etkisini belirlemek amacıyla patatesin kızartılmasında, 15 dk kızartılma süresinde kızartılan patatesler koyu kahve renge dönüştüğünden dolayı, 12 dk kızartma süresi tercih edildi. Tüm kızartmalarda 12 dakikalık kızartma süresi kullanıldı.

Tahıl ürünlerindeki akrilamid oluşumuna hammadde, ürün kompozisyonu ve formülasyonu, proses teknolojisi ile düşük moleküllü katkı maddeleri gibi faktörlerin etkili oldukları rapor edilmektedir [31]. Patates cipsi oluşumu sırasında flavonoid bakımından zengin baharat karışımı katıldığında % 50 oranında

akrilamid miktarında azalma olduğu belirtilmektedir [32].

Kızartma ortamına sarımsak katılarak değişik yağlar ile kızartmalar gerçekleştirildi. Birinci marka, 2. marka ve 3. marka yağlarındaki kızartmalarda oluşan akrilamid miktarlarının ise sırasıyla 4.54 ± 0.18 µg/g; 3.70 ± 0.10 µg/g ve 3.30 ± 0.08 µg/g olduğu belirlendi. Bu verilerden 3. marka yağda daha az akrilamid oluştuğu görülmektedir (Şekil 3). Değişik marka yağlar ile patates kızartmalarında ortama sarımsak katıldığında oluşan akrilamid miktarlarındaki azalmalar ortalama % 57 civarındadır.

Kızartma ortamına keven bitkisinin dal kısmı katılarak gerçekleştirilen kızartma süresi sonunda 1. marka, 2. marka ve 3. marka yağlarda oluşan akrilamid miktarları sırasıyla 2.23 ± 0.14 µg/g; 1.84 ± 0.10 µg/g ve 1.45 ± 0.09 µg/g olarak belirlendi. Yine aynı marka yağlar ile kızartmalarda, kızartma ortamına keven bitkisinin çiçeği katılarak gerçekleştirilen kızartmalarında oluşan akrilamid miktarları sırasıyla 2.73 ± 0.15 µg/g; 2.34 ± 0.12 µg/g ve 1.94 ± 0.11 µg/g olarak belirlendi (Şekil 4). Değişik marka yağlar ile patates kızartmalarında ortama kevenin dal kısmının katılmasıyla oluşan akrilamid miktarlarındaki azalmalar yaklaşık % 79 civarındadır. Aynı yağlar ile kızartmalarda ortama keven çiçeklerinin katılmasıyla oluşan akrilamid miktarlarındaki azalmalar ortalama % 74 civarındadır (Şekil 4).

Bulgularımızdan kontrol grubuna göre kızartma yağına keven bitkisinin dal kısmı katılarak gerçekleştirilen patates kızartmasında oluşan akrilamid miktarındaki önemli azalma olmuştur (p<0.005). Kızartma yağlarına katılan sarımsak, kevenin çiçek ve dallarının katılmış olduğu patates kızartmalarında oluşan akrilamid miktarlarının Se miktarıyla orantılı olduğu Şekil 2 ve Şekil 4'de görülmektedir.

Birinci marka, 2. marka ve 3. marka yağ ile kızartmalarda, kızartma yağlarına 3,3'-DAB'ın katılmasıyla oluşan akrilamid miktarları sırasıyla 9.60 ± 0.45 µg/g; 8.06 ± 0.38 µg/g ve 7.04 ± 0.32 µg/g şeklindedir (Şekil 5). Aynı yağlar ile kızartmalarda ortama 3,3'-DAB'ın katılmasıyla oluşan akrilamid miktarlarındaki azalmalar ortalama % 8 civarındadır.

Birinci marka, 2. marka ve 3. marka yağ ile kızartmalarda kızartma yağlarına Se-DAB'ın katılmasıyla oluşan akrilamid miktarları sırasıyla

2.35 ± 0.16 µg/g; 1.92 ± 0.10 µg/g ve 1.70 ± 0.09 µg/g şeklindedir (Şekil 5). Aynı yağlar ile kızartmalarda ortama Se-DAB'ın katılmasıyla oluşan akrilamid miktarlarındaki azalmalar ortalama % 78 civarındadır. Bu sonuçlardan 3,3'-DAB'nin akrilamid oluşumunu pek fazla etkilemediği (p>0.05) gözlenmiştir. Oysa Se-DAB kompleksinin akrilamid oluşumunda azalma olduğu görülmektedir (p<0.005). Kızartma yağlarına kevenin dallarının ve Se-DAB kompleksinin katıldığı patates kızartmalarında oluşan akrilamid miktarları birbirine yakındır

Örneğin keven dallarının katıldığı 1. marka kızartma yağındaki Se konsantrasyonu 18.10 µg/mL iken, Se-DAB kompleksinin katıldığı 1. marka yağdaki Se konsantrasyonu 20 µg/mL'dir. Keven dallarının katılmış olduğu 1. marka yağ ile kızartılan patateslerdeki akrilamid miktarı 2.23 ± 0.14 µg/g iken, Se-DAB kompleksi katılmış yağda kızartılmış patateslerdeki akrilamid miktarı ise 2.35 ± 0.16 µg/g olarak bulunmuştur. Bu bulgular diğer kızartma yağları içinde geçerlidir (Şekil 5). Aynı şekilde kızartma yağına keven dalı ve Se-DAB kompleksi katılarak gerçekleştirilen patates kızartmalarında akrilamid oluşumunu önleme dereceleri ortalama sırasıyla % 79 ve % 78 olarak belirlendi.

Gıdalarda oluşabilecek akrilamid oluşumunu minimize eden işlem koşulları ve diğer parametreler optimize edilmiştir [33]. Patatesin yetiştiği toprağın özelliği, patatesin çeşidi, patatesin depolanması, iklimik koşullar, kızartılacak patatesin kesimi ve şekli, kesilmiş patatesin kurulanması ve kızartma işlemlerinin tümü akrilamid oluşumunda etkili faktörlerdendir [34].

Sonuç olarak; patates kızartılmasında, kızartma yağının markasına göre akrilamid miktarında kısmen farklılık olmasına rağmen, kızartma süresine bağlı olarak patateslerin akrilamid miktarlarında artış olduğu gözlenmiştir. Yine kızartma ortamına Se açısından zengin sarımsak ile kevenin çiçek ve dal kısmının kızartma ortamına katılmasıyla akrilamid miktarında belirgin bir azalma olduğu belirlendi. Kızartmalarda akrilamid miktarındaki azalmalarda Se'un net katkısının olduğu kızartma ortamına Se-DAB kompleksi ilavesi ile de anlaşılmıştır. Kızartma ortamına sarımsak ve keven katılmasıyla akrilamid oluşumundaki

azalmada, antioksidan ve flavonoidlerin katkısı da göz ardı edilmemelidir.

5. Teşekkür

Çalışma FÜBAB tarafından FF.14.05 Proje numarası ile desteklenmiştir. Bu destekten dolayı FÜBAB'a teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

1. Blasiak, J., Gloc, E., Wozniak, K., Czechowska, A. (2004). Genotoxicity of acrylamide in human lymphocytes. *Chemico-Biological Interac.*, **149**: 137-149.
2. Lingnert, H., Grivas, S., Jagerstad, M., Skog, K., Törnqvist, M., Aman, P. (2002). Acrylamide in food: mechanism of formation and influencing factors during heating of foods. *Scandinavian J. Nutr.*, **46(4)**: 159-172.
3. Stadler, R.H., Blank, I., Varga, N., Robert, F., Hau, J., Guy, P.A., Robert, M.C., Riediker, S. (2002). Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature*, **419**: 449-450.
4. Pedreschi F., Kaack K., Granby K., Troncoso E. (2007). Acrylamide reduction under different pretreatments in French fries. *J. Food Eng.*, **79**: 1287-1294.
5. Yuan, Y., Zhao, G.H., Hu, X.S., Wu, J.H., Liu, J., Chen, F. (2008). High correlation of methylglyoxal with acrylamide formation in glucose/asparagine Maillard reaction model. *Eur. Food Res. Technol.*, **226**: 1301-1307.
6. Hidalgo, F.J., Delgado, R.M., Zamora, R. (2009). Degradation of asparagine to acrylamide by carbonyl-amine reactions initiated by alkadienals. *Food Chem.*, **116**:779-784.
7. Gokmen, V., Kocadagli, T., Goncuoglu, N., Mogol, B.A. (2012). Model studies on the role of 5-hydroxymethyl-2-furfural in acrylamide formation from asparagine. *Food Chem.*, **132**:168-174.
8. Surdyk, N., Rosen, J., Andersson, R., Aman, P. (2004). Effects of asparagine, fructose, and baking conditions on acrylamide content in yeast-leavened wheat bread. *J. Agric. Food Chem.*, **52**: 2047-2051.
9. Gokmen, V., Acar, O.C., Koksel, H., Acar, J. (2007). Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethyl furfural formation in cookies. *Food Chem.*, **104**:1136-1142.
10. Yuan, Y., Chen, F., Zhao, G.H., Liu, J., Zhang, H.X., Hu, X.S. (2007). A comparative study of acrylamide formation induced by microwave and conventional heating methods. *J. Food Sci.*, **72(4)**: 212-216.

11. Mestdagh, F., Meulenaer, B., Peteghem, C. (2007). Influence of oil degradation on the amounts of acrylamide generated in a model system and in French fries. *Food Chem.*, **100**: 1153-1159.
12. Bagonaite, K., Derler, K., Murkovic, M. (2008). Determination of acrylamide during roasting of coffee. *J. Agric. Food Chem.*, **56**: 6081-6086.
13. Kocadagli, T., Goncuoglu, N., Hamzalioglu, A., Gokmen, V. (2012). In depth study of acrylamide formation in coffee during roasting: role of sucrose decomposition and lipid oxidation. *Food & Function*, **3**(9): 970-975.
14. IARC (International Agency for Research on Cancer) (1994). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Lyon, France, **60**: pp 389-433.
15. Pelucchi, C., Franceschi, S., Levi, F., Trichopoulos, D., Bosetti, C., Negri, E., La Vecchia, C. (2003). Fried potatoes and human cancer. *Int. J. Cancer.*, **105**: 558-560.
16. Zhang, Y., Ying, T. J., Zhang, Y. (2008). Reduction of acrylamide and its kinetics by addition of antioxidant of bamboo leaves (AOB) and extract of green tea (EGT) in asparagine-glucose microwave heating system. *J. Food Sci.*, **73**: 60-66.
17. Cheng, J., Chen, X., Zhao, S., Zhang, Y. (2015). Antioxidant-capacity-based models for the prediction of acrylamide reduction by flavonoids. *Food Chem.*, **168**: 90-99.
18. Yerlikaya F.H., Yener, Y. (2013). The Dietary Acrylamide Intake Adversely Affects the Serum Trace Element Status. *Biol Trace Elem Res* **152**:75-81.
19. Boskou, G., Salta, F.N., Chiou, A., Troullidou, E., Andrikopoulos, N.K. (2006). Content of *trans*, *trans*-2,4-decadienal in deep-fried and pan-fried potatoes. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 109-115.
20. Romani, S., Bacchiocca, M., Rocculi, P., Rosa, M.D. (2008). Effect of frying time on acrylamide content and quality aspects of French fries. *Eur Food Res. Technol.*, **226**: 555-560.
21. Karataş, F. (1994). Biyolojik sıvılarda spektroskopik metodlarla selenyum tayini. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi.
22. Rodriguez Rodriguez, E. M., Sanz Alaejos M., Diaz Romero, C. (1999). Fluorimetric Determination of Selenium in Biological Samples. *Analytical Letters*, **32**(9), 1699-1721
23. Ratkowska, B., Wojtasik, A., Marzec, Z., Stibilj, V., Kunachowicz, H. (2004). Assessment of selenium content in diets using two analytical methods – A Comparative Study. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **13/54**(4): 415-420
24. Supelco Chromatography Products for Analysis & Purification. (2005-2006). Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Export Department Eschenstraße Taufkirchen, Germany, s.131-140, s.141.
25. Sanny, M., Jinap, S., Bakker, E.J., van Boekel, M.A.J.S., Luning, P.A. (2012). Possible causes of variation in acrylamide concentration in French fries prepared in food service establishments: an observational study. *Food Chem.*, **132**: 134-143.
26. <http://www.gidacilar.net/ders-ve-arastirma-projeleri/gidalarda-akrilamid-tubitak-raporu-1717.html> Erişim tarihi 18.01.2018
27. Troxell, T. and Posnick, L.U.S. (2003). Action plan for acrylamide activities and progress. FAO/WHO Seminar on Acrylamide in Food. U.S. FDA
28. Whanger, P.D. (2002). Selenocompounds in plants and animals and their biological significance. *J. Am. Coll. Nutr.*, **21**: 223-232.
29. Galeas, M.L., Zhang, L.H., Freeman, J.L., Wegner, M. (2007). Pilon-Smits EAH Seasonal fluctuations of selenium and sulfur accumulation in selenium hyperaccumulators and related nonaccumulators. *New Phytol.*, **173**: 517-525.
30. Sors, T.G., Ellis, D.R., Salt, D.E. (2005). Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. *Photosynth Res.*, **86**: 373-389.
31. Sungur, B., Menteş, Ö., Ercan, R. (2008). Tahıl Ürünlerindeki Akrilamidin Önemi, Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum, s.359.
32. Fernandez, S., Kurppa, L. and Hyvonen, L. (2003). Content of acrylamide decreased in potato chips with addition of a proprietary flavonoid spice mix (Flavomare) in frying. *Innovations in Food Technol.*, **18**: 24-26.
33. Friedman, M., Levin, C.E. (2008). Review of Methods for the Reduction of Dietary Content and Toxicity of Acrylamide. *J. Agric. Food Chem.* **56**: 6113-6140.
34. Vinci, R.M., Mestdagh, F., De Meulenaer, B. (2012). Acrylamide formation in fried potato products - Present and future, a critical review on mitigation strategies. *Food Chem.*, **133**: 1138-1154.

Kabalar Göleti (Kastamonu)'nin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Muhammed Burak SAĞIN¹, Dursun ŞEN^{1*}
¹Fırat Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, 23119 Elazığ
*dsen@firat.edu.tr

(Geliş/Received:25.01.2018; Kabul/Accepted:28.07.2018)

Özet

Bu çalışmada Kabalar Göleti'nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda Kabalar Göleti'nden Ocak - Aralık 2014 tarihleri arasında 12 ay süre ile aylık su örnekleri alınmıştır. Araştırma süresince su sıcaklığı, pH, çözülmüş oksijen, tuzluluk ve elektriksel iletkenlik arazide; toplam sertlik, nitrat azotu, sülfat, fosfat ve kimyasal oksijen ihtiyacı laboratuvarında yapılan analizlerle tespit edilmiştir. Analizler sonucu elde edilen verilerin istasyonlara göre dağılımları karşılaştırılmış ve istasyonlar arasında kayda değer bir farkın olmadığı görülmüştür. Su sıcaklığı (7,1-25,90C); pH (8,02-8,54); (0,04-0,14 mg/L); elektriksel iletkenlik (140,72-297,1 µS/cm); çözülmüş oksijen (8,72-11,66 mg/L); toplam sertlik (260,72-318,34 mg/L); fosfat (0,097-0,824 mg/L); nitrat azotu (3,2-4,82 mg/L); sülfat (66,1-205,13 mg/L) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (2,98-10,4 mg/L) arasındaki değerlerde ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Su Kalitesi, Kabalar Göleti, Kastamonu

Some Physical and Chemical Properties of Kabalar Pond (Kastamonu)

Abstract

In this study, some physical and chemical properties of Kabalar Pond (Kastamonu) were investigated. For this purpose, water samples were collected monthly between January -December 2014. Water temperature, pH, salinity, electrical conductivity and dissolved oxygen were measured in situ, total hardness, nitrate, phosphate, sulphate and chemical oxygen demand (COD) were determined in laboratory. The data obtained were compared according to the stations and no significant changes between the stations were recorded. The values of water temperature (7.1-25.90C); pH (8.02-8.54); salinity (0.04-0.14 mg/L); electrical conductivity (140.72-297.1 µS/cm); dissolved oxygen (8.72-11.66 mg/L); total hardness (260.72-318.34 mg/L); phosphate (0.097-0.824 mg/L); nitrate (3.2-4.82 mg/L); sulphate (66.1-205.13 mg/L) and chemical oxygen demand (2.98-10.4 mg/L) were measured.

Key Words: Water quality, Kabalar Pond, Kastamonu

1. Giriş

Su kalitesi; sucul canlılarda türlerin bileşimini, verimliliğini ve bolluk durumlarını etkilemektedir. Çeşitli nedenlerle yüzey sularının su kalitesinin bozulması, sucul sistemlerdeki besleyici element dinamiği ve su kalitesi araştırmalarına her geçen gün daha fazla önem kazandırmaktadır [1].

Dünya nüfusundaki hızlı artışa ve su kaynaklarının sabit olması, bu kaynakların kirletilmemesi ve çok iyi kullanılmasını gerektirmektedir. Ülkemizdeki mevcut sular, endüstriyel ve evsel atıkların bazen yetersiz bazen de hiç arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesi sonucu hızla kirlenmektedir [2]. Bir su

kütlesinin kirlilik yükünün belirlenebilmesi amacıyla çeşitli parametrelerden yararlanılmaktadır. Bu parametreler çoğunlukla kirliliğe yol açan unsurların kaynaklarına göre belirlenir, kirlilik nedeni; evsel atıklar, endüstri atıkları, zirai faaliyetler şeklinde özetlenebilir [3].

Bir su kütlesinin genel limnolojik karakterini belirleyen parametrelerin en önemlilerinden birisi su sıcaklığıdır. Birçok fiziko-kimyasal faktör ortam sıcaklığından önemli seviyede etkilenmektedir. Oksijen gibi hayati önemi olan atmosferik gazların suda çözünmeleri, organik maddelerin parçalanma

hızı vb. olayların temel nedeni yine sıcaklık farklılıklarıdır [4]. Sıcaklık, biyolojik aktiviteyi (mikroorganizma gelişim hızı) etkiler. Sıcaklık arttıkça suda oluşan reaksiyonların hızı artar ve sudaki çözülmüş oksijen miktarı azalır. Katıların suda çökme ve ayrışma hızları da sıcaklıkla değişim gösterir [5].

Su kirliliği, su kalitesi, suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili genel bilgiler bazı araştırmacılar [6-13] tarafından verilmiştir. Ayrıca su kalitesi, suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili çalışmalar da [1, 3, 4-27] mevcuttur.

Kuzey Anadolu Kalkınma Ajansı tarafından Taşköprü ilçesinde su analizleri yapılmış [27] ve bu analizlerde Kabalar Göleti'ne ilişkin su kalitesi açısından bazı değerler de verilmiştir. Kabalar Göletinin su kalite parametreleri açısından daha kapsamlı olarak incelenmesi amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

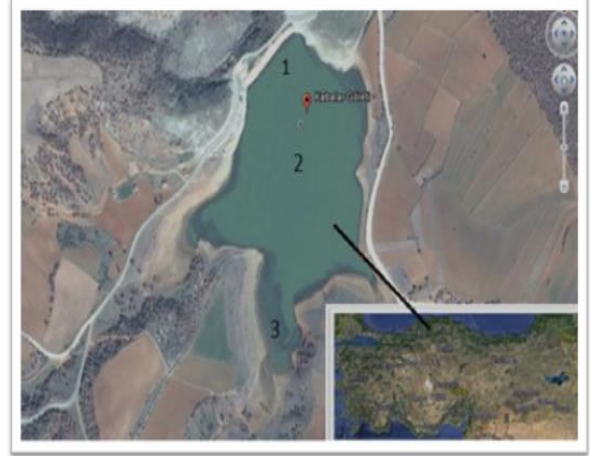
2.1. Çalışma yerinin tanıtımı

Karadeniz Bölgesi'nin Batı Karadeniz bölümünde yer alan, Kastamonu il sınırları içerisindeki Kabalar Göleti; Kastamonu'ya 40 km uzaklıktaki Taşköprü ilçesinin 9 km güneybatısında, Kabalar Köyü'nün 9 km kuzeyinde Değirmen Dere üzerinde kurulmuştur. Sulama amacıyla 1975 yılında yapılan göletin depolama hacmi 0,56 hm³ olup en derin yeri 15 metredir. Gölet toprak dolgu tipindedir. Göletin bulunduğu bölge Orta Karadeniz'in iklimi ile İç Anadolu iklimi arasında geçit iklim karakteri taşımakla beraber daha çok İç Anadolu ikliminin tesiri altındadır. Gölet, sulamanın yanında mesire yeri olarak kullanılmakta ve sportif balıkçılık yapılmaktadır [28]. Kabalar Göleti'nde örnekler Ocak - Aralık 2014 tarihleri arasında 12 ay süre ile aylık olarak belirlenen 3 istasyondan alınmıştır (Şekil 1).

2.2. Su Örneklerinin alınması

Su örnekleri aylık olarak kıyıya yakın yüzey kesimden 2 litrelik cam şişelerle alınmıştır. Su örneği alınmadan önce şişeler gölet suyu ile birkaç defa çalkalanmış, şişelerin üzerine örneklerin alınış tarihi, saati ve istasyon

numarasının yazıldığı bir etiket yapıştırıldıktan sonra aynı gün analizin yapılacağı laboratuvara taşınmıştır.



Şekil 1. Kabalar Göleti (Kastamonu) ve örnekleme istasyonları [29].

2.3. Analiz metotları

*Elektriksel iletkenlik, tuzluluk, pH, çözülmüş oksijen ve sıcaklık HACH HQ 40d multi analiz cihazıyla arazide ölçülmüştür.

*Kimyasal analizler Kastamonu İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Bazı kimyasal parametrelerin analizinde Merck marka hazır test kitleri kullanıldı. Ölçümler MN Nanocolor Vis ve Nanocolor Vario C2 cihazları kullanılarak spektrofotometrik olarak yapılmıştır.

*Toplam sertlik (CaCO₃, mg/L), EDTA titrimetrik metodu ile tayin edilmiştir [30].

*Nitrat azotu (NO₃⁻), MN Nanocolor Vis ve Nanocolor Vario C2 spektrofotometre cihazlarıyla 220 nm dalga boyunda sülfirik asit/fosforik asit içerisindeki 2,6-dimetilfenolün fotometrik metoduyla nitrat tayini yapılmıştır. 500µ su numunesi alınıp test tüplerine aktarılarak 500µ nitrat kimyasalı ilave edildi ve nitrit 1 mg/L'den büyük derişimlerde etkileşim yapabileceğinden 10 mL su numunesine amidosülfonik asit ekleyip 10 dakika bekletildikten sonra spektrofotometre ile ölçümü gerçekleştirilmiştir [31].

*Fosfat (PO₄³⁻), sülfirik asit-nitrik asit ayrıştırma sonrası askorbik asit metodu ile spektrofotometrede tayin edilmiştir. 100-120°C'de asidik hidroliz ve oksidasyonun

ardından molibden mavisi olarak fotometrik tayini ile de toplam fosfat analiz edilmiştir [26].

*Sülfat (SO_4^{2-}), iyonunun asetik asit ortamında baryum klorür ile uniform partikül büyüklüğünde baryum sülfat kristali olarak çöktürülerek, baryum sülfat süspansiyonu absorbansının 420 nm dalga boyunda 5 cm ışık yolu ile spektrofotometrik olarak ölçülmüştür [32].

*Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), su numunesindeki organik maddenin yüksek sıcaklıkta ($150^\circ C$) konsantre sülfirik asit içinde potasyum dikromat ile gümüş katalizör yardımıyla CO_2 ve H_2O ya oksitlenmesi yöntemiyle ölçülmüştür. Bu işlem %50 sülfirik asitli ortamda, geri soğutma altında 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir [33].

3. Bulgular

Kabalar Gölet'inde seçilen üç istasyondan alınan yüzey su örneklerinde ölçülen bazı fiziksel ve kimyasal parametreler Tablo 1 de verilmiştir. Her 3 istasyonda da en düşük su sıcaklığı değerleri ocak ayında ($7,1^\circ C$), en yüksek su sıcaklığı değerleri ($25,9^\circ C$), ise ekim ayında ölçüldü.

Kabalar Göleti birinci istasyonda, en düşük pH 8,03 ile ocak ayında, en yüksek pH 8,53 ile ekim ayında ölçüldü. İkinci istasyonda, en düşük pH 8,02 ile ocak ve en yüksek pH 8,51 ile ekim ayında ölçüldü. Üçüncü istasyonda ise en düşük pH 8,04 ile ocak, en yüksek pH 8,54 ile ekim ayında ölçüldü.

Göletin birinci istasyonda, en düşük tuzluluk $0,05\text{ mg/L}$ olarak ocak, şubat ve mart aylarında, en yüksek tuzluluk ise $0,14\text{ mg/L}$ olarak ekim ayında ölçüldü. İkinci istasyonda, en düşük tuzluluk $0,04\text{ mg/L}$ şubat ayında, en yüksek tuzluluk ise $0,13\text{ mg/L}$ olarak ekim ayında ölçüldü. Üçüncü istasyonda, en düşük tuzluluk ocak, şubat ve mart aylarında $0,05\text{ mg/L}$ olarak, en yüksek tuzluluk $0,14\text{ mg/L}$ olarak ekim ayında ölçüldü.

Kabalar Göleti birinci istasyonda, en düşük elektriksel iletkenlik $141,58\text{ }\mu\text{S/cm}$ olarak mart ayında, en yüksek elektriksel iletkenlik ise $296,48\text{ }\mu\text{S/cm}$ olarak ekim ayında ölçüldü. İkinci istasyonda, en düşük elektriksel iletkenlik $141,6$

$\mu\text{S/cm}$ mart ayında, en yüksek elektriksel iletkenlik ise $296,5\text{ }\mu\text{S/cm}$ olarak ekim ayında ölçüldü. Üçüncü istasyonda, en düşük elektriksel iletkenlik, mart ayında $143,1\text{ }\mu\text{S/cm}$ olarak, en yüksek elektriksel iletkenlik $297,1\text{ }\mu\text{S/cm}$ olarak ekim ayında ölçüldü.

Kabalar Göleti birinci istasyonda, en düşük çözünmüş oksijen düzeyi $8,74\text{ mg/L}$ ile eylül ayında, en yüksek çözünmüş oksijen düzeyi $11,63\text{ mg/L}$ ile mayıs ayında ölçüldü. İkinci istasyonda, en düşük çözünmüş oksijen düzeyi $8,76\text{ mg/L}$ ile eylül ayında, en yüksek çözünmüş oksijen düzeyi $11,66\text{ mg/L}$ ile mayıs ayında ölçüldü. Üçüncü istasyonda, en düşük çözünmüş oksijen düzeyi eylül ayında $8,72\text{ mg/L}$, en yüksek çözünmüş oksijen düzeyi mayıs ayında $11,62\text{ mg/L}$ ölçüldü. Kabalar Göleti birinci istasyonda, en düşük toplam sertlik değeri $261,2\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak ocak ayında, en yüksek toplam sertlik değeri $317,8\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak eylül ayında hesaplandı. İkinci istasyonda, en düşük toplam sertlik değeri $260,7\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak ocak ayında, en yüksek toplam sertlik değeri ise $316,6\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak eylül ayında hesaplandı. Üçüncü istasyonda, en düşük toplam sertlik değeri $262,3\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ ile ocak ayında, en yüksek toplam sertlik değeri $318,3\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak da eylül ayında hesaplandı.

Kabalar Göleti birinci istasyonda, en düşük fosfat konsantrasyonu $0,10\text{ mg/L}$ olarak mart ayında, en yüksek fosfat konsantrasyonu $0,82\text{ mg/L}$ olarak eylül ayında bulundu. İkinci istasyonda, en düşük fosfat değeri $0,10\text{ mg/L}$ olarak mart ayında, en yüksek fosfat değeri ise $0,82\text{ mg/L}$ olarak eylül ayında bulundu. Üçüncü istasyonda, en düşük fosfat konsantrasyonu $0,10\text{ mg/L}$ ile mart ayında, en yüksek fosfat konsantrasyonu $0,82\text{ mg/L}$ olarak da eylül ayında bulundu.

Kabalar Göleti birinci istasyonda, en düşük sülfat konsantrasyonu $66,14\text{ mg/L}$ olarak aralık ayında, en yüksek sülfat konsantrasyonu $202,26\text{ mg/L}$ olarak temmuz ayında belirlendi. İkinci istasyonda, en düşük sülfat değeri $66,10\text{ mg/L}$ olarak aralık ayında, $200,14\text{ mg/L}$ olarak temmuz ayında belirlendi. Üçüncü istasyonda, en düşük sülfat konsantrasyonu $66,16\text{ mg/L}$ ile aralık ayında, en yüksek sülfat konsantrasyonu $205,13\text{ mg/L}$ olarak da temmuz ayında belirlendi.

Tablo 1. Kabala Gölet'inde seçilen üç istasyondan alınan yüzey su örneklerinde ölçülen bazı fiziksel ve kimyasal parametre değerleri

Parametreler	1. istasyon		2. istasyon		3. istasyon	
	Min-Mak	Ort. \pm SH	Min-Mak	Ort. \pm SH	Min-Mak	Ort. \pm SH
Su sıcaklığı, °C	7,2-25,9	16,55 \pm 3,82	7,1-25,7	16,40 \pm 3,80	7,2-25,9	16,55 \pm 3,82
pH	8,03-8,53	8,28 \pm 0,10	8,02-8,51	8,26 \pm 0,10	8,04-8,54	8,29 \pm 0,10
Tuzluluk, mg/L	0,05-0,14	0,09 \pm 0,02	0,04-0,13	0,08 \pm 0,02	0,05-0,14	0,09 \pm 0,02
E. İletkenlik, μ S/cm	141,6-296,5	219,1 \pm 31,6	140,7-294,2	217,4 \pm 31,4	143,1-297,1	220,1 \pm 31,4
ÇO, mg/L	8,74-11,63	10,18 \pm 0,59	8,76-11,66	10,21 \pm 0,59	8,72-11,62	10,17 \pm 0,59
Toplam sertlik, mg/L	261,2-317,8	289,5 \pm 11,6	260,7-316,6	288,7 \pm 11,4	262,3-318,3	290,3 \pm 11,4
Fosfat, mg/L	0,10-0,82	0,46 \pm 0,14	0,10-0,82	0,45 \pm 0,14	0,10-0,82	0,46 \pm 0,14
Sülfat, mg/L	66,14-202,26	134,20 \pm 27,82	66,10-200,14	133,12 \pm 27,39	66,16-205,13	135,64 \pm 28,40
Nitrat, mg/L	3,25-4,78	3,76 \pm 0,23	3,20-4,74	3,73 \pm 0,23	3,26-4,82	3,78 \pm 0,23
KOİ, mg/L	3,08-10,34	6,71 \pm 1,48	2,98-10,28	6,63 \pm 1,49	3,02-10,40	6,71 \pm 1,51

Kabalar Göleti birinci istasyonunda, en düşük nitrat konsantrasyonu 3,24 mg/L olarak mart ayında, en yüksek nitrat konsantrasyonu 4,78mg/L olarak eylül ayında belirlendi. İkinci istasyonda, en düşük nitrat değeri 3,2 mg/L olarak mart ayında, en yüksek nitrat değeri ise 4,74 mg/L olarak eylül ayında belirlendi. Üçüncü istasyonda, en düşük nitrat konsantrasyonu 3,26 mg/L ile mart ayında, en yüksek nitrat konsantrasyonu 4,82 mg/L olarak da eylül ayında belirlendi.

Kabalar Göleti birinci istasyonda, en düşük kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonu 3,08 mg/L olarak mart ayında, en yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonu 10,34 mg/L olarak ekim ayında ölçüldü. İkinci istasyonda, en düşük kimyasal oksijen ihtiyacı değeri 2,98 mg/L olarak mart ayında, en yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı değeri ise 10,28 mg/L olarak ekim ayında ölçüldü. Üçüncü istasyonda, en düşük kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonu 3,02 mg/L ile mart ayında, en yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonu 10,4 mg/L olarak da ekim ayında ölçüldü.

Genel olarak üç istasyonda da su sıcaklığının arttığı aylarda doğru orantılı olarak artış gösteren pH, tuzluluk, elektriksel iletkenlik ve kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri saptanmıştır. Bununla beraber çözünmüş oksijen değerlerinin ise ters orantılı olarak düşüş gösterdiği görülmüştür. Su sıcaklığı değerlerinin düşüş gösterdiği aylarda pH, tuzluluk, elektriksel iletkenlik ve kimyasal oksijen ihtiyacı

değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Kış aylarında yağın kar ve oluşan buzulların bahar aylarında erimesiyle mayıs ve haziran aylarında göletin çözünmüş oksijen miktarı artmıştır.

Kabalar Göleti'nin su sıcaklığı ise yaz aylarında havanın ısınmasıyla haziran ayından itibaren artmaya başlamıştır. Bu artış ekim ayına kadar devam etmiştir ve ekim ayından sonra havanın soğumasıyla birlikte düşüş göstermiştir. pH değerlerine baktığımızda sıcaklıkla doğru orantılı olarak ocak ayından ekim ayına kadar yükseldiği ve ekim ayından aralık ayına kadar ise düşüş gösterdiği görülmüştür. Gölette pH 8,02 ile 8,54 arasında değişim göstermiştir.

Numune alınan üç istasyona da bakıldığında temmuz, ağustos ve eylül aylarında fosfat değerlerin yükseldiği görülmektedir. Göletin sülfat değerlerinin de yaz aylarında en yüksek değerine (204,56 mg/L) ulaştığı görülmüştür. Nitrat değerleri de temmuz, ağustos ve eylül aylarında artış göstermiştir. Bu değerlerdeki yükselişlerin, bu aylarda gölet çevresindeki tarım alanlarında zirai gübrelerin kullanılmasından ileri geldiği düşünülmektedir

Elektriksel iletkenlik değerleri de su sıcaklığının arttığı ağustos, eylül ve ekim aylarında artmıştır. Göletin kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerine bakıldığında ocak ayından haziran ayına kadar düşüş, haziran ayından ekim ayına kadar bir artış gözlenmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Kabalar Göleti, karasal iklim bölgesinde bulunduğundan soğuk iklim gölü özelliklerini taşımaktadır. Gölet sularının sıcaklık değerlerine bakıldığında ocak ayından itibaren yükselmeye başlamış, ekim ayında pik yaparak 25,9°C'ye kadar çıkmıştır. Daha sonra tekrar düşmeye başlamıştır. Gölün maksimum ve minimum yıllık su sıcaklık değerleri sırasıyla 25,9°C ve 7,1°C olarak ölçülmüştür. Göl suyunun yüzey kısımlarında su sıcaklığının yaz boyunca 24,5°C'nin üzerine çıkmadığı ve 9 ay boyunca alabalık gibi soğuk su balıklarının ve aynı zamanda gölün doğal ortamında da var olan sazanın çok iyi bir şekilde kültürünün yapılabileceği kanaatine varılmıştır. Ayrıca, Kabalar Göleti'nin su sıcaklık değerleri yüzeysel su kaynakları kriterlerine göre birinci kalite olarak karşımıza çıkmaktadır [5].

Doğal sularda kimyasal ve biyolojik olaylar için en önemli faktörlerden biri de pH'dır. Su ürünleri yetiştiriciliği yapılan türler, optimum pH'yı tercih etmektedirler. Asitli suların balık beslenmesi ve gelişmesine olumsuz etkileri olmaktadır. Asidik sularda balıklar zayıflamakta ve bu durum da immün sistemlerini olumsuz etkilemektedir. Asidik sularda yaşayan balıklarda sık soluma ve yüzmede düzensizliklerin görüldüğü bildirilmektedir [10].

Kabalar Göleti'nin yıllık pH değerleri, maksimum 8,54 ve minimum 8,02 olarak tespit edilmiştir. I. II. ve III. istasyonlarda en yüksek pH değerleri ekim aylarında ölçülmüştür. Fakat genelde bütün istasyonların pH değeri bakımından paralellik gösterdiği görülmüştür. Kıtaiçi su kaynaklarının sınıflarına göre 6,5-8,5 arasındaki pH değerleri birinci kalite suyu ifade etmektedir [34]. Kabalar göleti pH düzeyi bakımından birinci kalitede sınıflandırılabilir.

Kabalar Göleti'nde toplam yıllık maksimum ve minimum toplam sertlik değerleri sırasıyla 318,34 mg/L, 260,72 mg/L olarak tespit edilmiştir. Tüm istasyonlarda toplam sertlik değerleri eylül ayında en yüksek düzeye ulaşmıştır. Tespit edilen değerler, toplam sertlik bakımından gölet suları için belirlenen kıstaslara göre ideal sular grubuna girmektedir [10].

Göletteki maksimum ve minimum çözünmüş oksijen miktarı sırasıyla 11,66-8,72 mg/L olarak belirlenmiştir. Su kirliliği kontrol

yönetmeliğinin su kalite sınırlarından çözünmüş oksijen değerine göre Kabalar Göleti birinci sınıf sulara girmektedir [34].

İletkenlik değeri ortalama olarak 218,86µS/cm olarak bulunmuştur. Araştırmamız süresince her 3 istasyonda da ortalama elektriksel iletkenlik değerleri birbirlerine yakın görülmüş ve 217,44-220,12 µS/cm arasında değişim göstermiştir. Türk Standartları Enstitüsü (TSE) değerlerine göre 400 µS/cm den küçük olan değerler birinci sınıf su kalite sınıfına girmektedir. Dolayısıyla elektriksel iletkenlik değerleri dikkate alındığında, Kabalar Göleti'nin araştırma süresince her üç istasyonda da su kalite kriterleri bakımından birinci sınıf su özelliğine sahip olduğu anlaşılmaktadır [5].

Yapılan analizler sonucunda fosfat değerleri en yüksek eylül ayında 0,824 mg/L olarak, en düşük mart ayında 0,097 mg/L olarak tespit edilmiştir. Kabalar Göleti'nin ortalama fosfat değeri ise 0,45 mg/L dir. Fosfat bileşiklerinin çoğu, yüzey sularına, fosfat içeren gübre ve deterjanlar yolu ile karışır. Organik atıkların parçalanması ile de su çevrimine girebilir. Su kaynaklarının çoğundaki fosfat düzeyi ultra saf su gerekmiyorsa bir sorun yaratmaz. Fosfatlar yüzey sularında alg büyümesine (ötrafikasyon) neden olur.

Sülfat minimum ve maksimum değerleri 66,1-205,13 mg/L olarak hesaplanmıştır. Sülfat değerlerine göre değerlendirildiğinde, gölet suyunun iyi sular grubuna, alabalıklar için ise ideal sular grubuna girdiği belirlenmiştir [35]. İstasyonlar arasında ise ölçüm zamanı boyunca sülfat değerleri kendi aralarında paralellik göstermiştir. Suda karbonat ve sülfat varsa kalsiyum karbonat ve sülfat çökerek kabuk meydana getirir. Bu bakımdan sularda bulunmaları önemlidir [6,10].

Yapılan çalışma sonucunda kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre [34] nitrat azotu miktarı bakımından birinci sınıf su özelliğinde olan Kabalar Göleti'nin ortalama nitrat değeri 3,33 mg/L olarak görülmektedir.

Kıtaiçi su kaynaklarının sınıflarına göre [34] göletin ortalama KOİ değerinin 6,48 mg/L olduğuna bakılarak birinci sınıf su kalite özelliğine sahip olduğu ortaya konmuştur.

Çeşitli sucul ortamlarda yapılan çalışmalarda su sıcaklığının, Çetinkaya [19] 5-25°C, Temel [20] 7-26°C, A Huner ve Gürbüz

[21] 4,7-24°C, Şevik vd.[23] 8,7-29°C ve Yılmaz [25] 11,5-30,6°C arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir. Gölette bu değer 7,1- 25,9 °C arasında değişim göstermiştir. pH ile ilgili değerleri, Ongan [14] 7,70-8,10, Temel [20] 7,07-8,40, Altuner ve Gürbüz [21] 7,4-8,4, Şevik vd [23] 6,8-7,2 ve Yılmaz [25] 7,6-9 arasında vermişlerdir. Kabalar Göleti'nde pH değerleri 8,02-8,54, Çözülmüş oksijen değerlerini Temel [20] 4,64-14,10 mg/L, Altuner ve Gürbüz [21] 5,4-8,6 mg/L ve Yılmaz [25] 3,1-10,2 mg/L arasında vermişlerdir. Kabalar Göleti'nde pH değerleri 8,02-8,54, çözülmüş oksijen 8,74 - 11,63 mg/L arasında ölçülmüştür. Fosfat değerleri Ongan [14] tarafından 0,6 mg/L olarak verilmiştir. Sülfat değerlerini Timur vd [17] 6,20-18,30 mg/L ve Şevik vd [23] 7,5-32 mg/L arasında vermişlerdir. Nitrat değerlerini Ongan [14] 0,0 mg/L, Timur vd [17] 0,18-3,88 mg/L, Temel [20] 0-0,546 mg/L, Altuner ve Gürbüz [21] 0,70-4,3 mg/L ve Şevik vd [23] 4,3-31 mg/L arasında vermişlerdir. Çalışma alanında fosfat konsantrasyonu 0,099-0,82 mg/L, sülfat konsantrasyonu 66,14-202,26 mg/L, nitrat konsantrasyonu 3,24-4,78 mg/L olarak değişim göstermiştir. Toplam sertlik değerlerini Ongan [14] 14-19 mg/L ve Yılmaz [25] 6,9-22,1 mg/L arasında vermişlerdir. Balıklı Göl'de elektriksel iletkenlik değerlerinin 302-338 µS/cm arasında değiştiği bildirilmiştir [36]. Bu değerler Kabalar Göleti'nde 261,18-317,78 mg CaCO₃/L ve 140,72-297,1 µS/cm arasında değişmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı değeri Görentaş Göleti'nde 10-30 mg/L arasında değişim göstermiştir [37]. Bu değer Kabalar Göleti'nde 2,9-10,4 mg/L arasında değişim göstermiştir.

5. Kaynaklar

1. Çağlar, M., Saler, S., (2014). Koçan Şelalesi (Erzincan)'nin bazı fiziksel ve kimyasal su kalitesi özellikleri, *Yunus Araştırma Bülteni* (3): 37-42.
2. Akın, M., Akın, G., (2007). Suyun önemi, Türkiye'de su potansiyeli, su havzaları ve su kirliliği. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, 105-118.
3. Bektaş, S., Yıldırım, A., Özvarol, Z.A.B., (2011). Çoruh Havzası farklı alabalık derelerinin bazı su kalite parametreleri yönünden karşılaştırılması, *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi* 4 (1), 61-66.
4. Morkoç, E., (1991). Karbon-14 tekniği kullanılarak birincil üretim ve sınırlayıcı besin elementlerinin mevsimsel değişiminin İzmit Körfezi'nde izlenmesi ve çevresel etkenlerle ilişkilerinin araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniv. Deniz Bilimleri ve Coğrafya Enstitüsü, İstanbul, 54s.
5. Anonim, (2011). Çevre Sağlığı. Suların Analiz Parametreleri. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara.
6. Giritlioğlu, T., (1975). İçme Suyu Kimyasal Analiz Metotları. İller Bankası Yayını, No:18, Ankara.
7. Golterman, H. L., Clymo, R. S., Ohnstad, M. A. M., (1978). Methods For Physical And Chemical Analysis Of Fresh Waters. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 213 p.
8. Uslu, O., Türkman, A., (1987). Su Kirliliği ve Kontrolü. T.C Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim Dizisi 1, Ankara. 364s.
9. Güler, Ç., (1997). Su Kalitesi, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No:43, Ankara. 94s.
10. Egemen, Ö., Sunlu, U., (1999). Su Kalitesi, Ege Üniv. Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, İzmir, 150 s.
11. Kendirli, B., Benli, B., (2001). Türkiye'de su kalitesinin izleme ve değerlendirilmesi. *Ziraat Mühendisliği Dergisi*, Sayı: 331, 14-24.
12. Yanık, T., Atamanalp, M. (2001). Balık Yetiştiriciliğinde Su Kirliliğine Giriş. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları, No:226, Erzurum. 322s.
13. Geldiay, R., Kocataş, A., (2002). Deniz Biyolojisine Giriş, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 562 s.
14. Ongan, T., (1982). Güney Marmara Bölgesi İç Su Ürünleri Geliştirme Ve Su Kaynaklarının Envanteri Projesi. İstanbul Üniversitesi. Hidrobiyoloji araştırma enstitüsü, Yayın No:1, Sapanca.
15. Yiğit, V., Müftüoğlu, N., Özalp, N., Ergen, C., Arvas, H., Yolcular, H. (1984). Sapanca Gölü'nün Su Kirliliği ve Besin Durumu Üzerine Bir Araştırma. Teknik rapor, Tübitak, Yayın No:78, Gebze
16. Rahe, E., Pelister, Ö., (1987). Comparative limnological and fisheriesbiological investigations at four central Anatolian lakes (Eber, Akşahir, Beyşehir, Eğridir). İstanbul Üniv. Su Ürünleri Dergisi, 1 (1), 1-42.
17. Timur, M., Timur, G., Özkan, G., (1988). Eğridir Gölü'nün verimliliğinde biyolojik ve kimyasal maddelerin incelenerek gölün doğal verim düzeyinin artırılmasında alınması gereken önlemlerin araştırılması. *Akdeniz Üniv. Eğridir Su Ürünleri Y.O. Su Ürünleri Dergisi* 1(1), 17-39.
18. Duman, E., Sarıyüpoğlu, M., (1989). Yüzeysel sularının kimyasal analizi ile Cip Baraj Gölü'nde verimliliğin saptanması. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Yüksekokulu Su Ürünleri Dergisi*, 6 (21-24), 138-143.

19. Çetinkaya, O. (1991). Akşehir Gölü su kalitesi, plankton ve bentik faunası üzerine bir araştırma, Ege Üniv. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Yüksekokulu Su Ürünleri Dergisi*, **8 (29-30)**, 66-80
20. Temel, M., (1993). Sapanca Gölü su kalitesi üzerine bir araştırma. *İstanbul Üniversitesi, Su Ürünleri Dergisi*, **1-10**, 99-110.
21. Altuner, Z., Gürbüz, H., (1994). Tercan Baraj Gölü'nün fitoplankton varlığı üzerine bir çalışma. TÜBİTAK, Tr. J. of Botany, **18**, 443-450.
22. Dügel, M., (1994). Köyceğiz Gölü'ne dökülen akarsuların su kalitesinin fiziko-kimyasal ve biyolojik parametrelerle belirlenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Bilim Uzmanlığı Tezi, Ankara, 88 s.
23. Şevik, R., Hartavi, Ş., Kılıç, Ö., Apalak, S., (1998). Atatürk Baraj Gölü (Bozova avlak sahası) yüzey sularının su ürünleri yetiştiriciliği açısından incelenmesi, *III. Su Ürünleri Sempozyumu*, 427-435.
24. Tüfekçi, V., Tüfekçi, H., Morkoç, E., Tolun, L., Karakaş, D., Karakoç, F.T., Olgun, A., Aydoğan, C., (2003). Ömerli Baraj Gölünde Toksik Fitoplankton Türlerinin Tespiti ve Su Kalitesinin İyileştirilmesine Yönelik Çözüm Önerilerinin Belirlenmesi, Sonuç Raporu, TÜBİTAK MAM Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Enstitüsü, Kocaeli, 105s.
25. Yılmaz, F., (2004). Mumcular Barajı'nın fiziko-kimyasal özellikleri, *Ekoloji*, **13 (50)**, 10-17.
26. Tan, A., (2006). Atık sularda bazı kirlilik parametrelerinin incelenmesi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne. 85s.
27. Ünal, V.Z., (2013). Taşköprü ilçe analizi. T.C Kuzey Anadolu Kalkınma Ajansı, Kastamonu, 36s.
28. URL1: <http://www2.dsi.gov.tr/bolge/dsi23>
29. URL 2: <https://www.google.com/earth/>
30. Gündoğdu, A., Baltacı, C., Üçüncü, O., (2012). Genel Kimya Laboratuvarı, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, 39s.
31. Olcay, A., Yücesoy, C., (1987). İndigo karmin ile spektrofotometrik nitrat tayini, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, Ankara, 39-45.
32. URL 3: <http://www.ins.itu.edu.tr>
33. URL 4: <http://www.kefdergi.com>
34. Anonim, (1998). Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 4 Eylül 1998 Tarih ve 19919 Sayılı Resmi Gazete.
35. Aras, S., Kocaman, M., Aras, M.N., (2000). Genel su ürünleri ve kültür balıkçılığının temel esasları. Atatürk Üniv. Ziraat Fakültesi Yayınları, No: **216**, Erzurum.
36. Küçükıyılmaz, M., Karakaya, G., Alpaslan, K., Özbey, N., Akgün, H. (2016). Balıklıgöl'ün bazı fizikokimyasal su kalite parametrelerinin mevsimsel olarak incelenmesi, *Yunus Araştırma Bülteni*, **2**, 91-99.
37. Tepe, Y., Mutlu, E. (2004). Yayladağı Görentaş Göleti (Hatay) su kalitesi parametreleri üzerine bir araştırma. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Dergisi*, **35 (3-4)**, 201-208.

Çimento-Pet Kompozitlerin Isıl ve Mekanik Özellikleri

Filiz Kar, Ayşe Bicer*

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ
*abicer@firat.edu.tr

(Geliş/Received:26.01.2018; Kabul/Accepted:17.08.2018)

Özet

Bu çalışma da atık PET (Polietilen tereftalat) ile bağlayıcı olarak çimentodan oluşan iki bileşenli malzemelerin bazı fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Atık PET şişeleri toplanarak parçalanmış ve ağırlıkça %5, 10, 15 ve %20 oranlarında çimento ile karıştırılarak 4 farklı numune üretilmiştir. Numunelere uygulanan testler sonucu, PET katılım oranına bağlı olarak sırasıyla yoğunluk, ısı iletim katsayısı ve basma gerilmesi %21.12, %34.30 ve %39.26 küçülmüştür. Üretilen numunelerde, su emme oranı kritik değeri olan % 30 dan küçük çıkması nedeniyle donma riski bulunmamaktadır. Bu çalışma ile numunelerin belirlenen fiziksel özellikleri ile birlikte, kanal açma ve boya tutma özellikleri mevcuttur. Bu malzemelerin kullanılması halinde; *i*) atık PET değerlendirilerek çevreyi kirletmesi önlenecek ve ekonomiye yeniden kazandırılacak, *ii*) ısı ve sese karşı bina dış beton duvar, tuğla, briket, şeklinde kullanılması ile enerji tasarrufu sağlanacaktır.

Anahtar Kelimeler: Atık PET, geri dönüşüm, çimento, hafif betonlar, yapı malzemeleri

Thermal and Mechanical Properties of Cement-Pet Composites

Abstract

In this study, some physical properties of two-component materials made of waste PET (Polyethylene terephthalate) and cement as a binder were investigated. Waste PET bottles were collected and shredded and mixed with cement in 5%, 10%, 15%, and 20% percentages by weight and 4 separate samples were produced. As a result of the tests performed on the samples, density, thermal conductivity coefficient, and compressive stress decreased 21.12%, 34.30%, and 39.26% respectively depending on the PET mixing percentage. There was no freezing risk since the water absorption ratio was lower than the critical value of 30% in the produced samples. In this study, in addition to the determined physical properties of the samples, there are canalization and paint adherence properties. In case these materials are used; *i*) waste PET will be benefited and environmental pollution will be prevented and they will recontribute to economy, *ii*) energy savings will be achieved in case they are used as concrete building exterior walls, clinkers, and briquettes against heat and sound.

Keywords: Waste PET, recycling, cement, light concretes, building materials

1. Giriş

Artan sanayileşme, kentleşme ve teknolojik gelişmeler doğal kaynakların tükenmesi ve çevre kirliliği problemlerinin artmasına neden olmuştur. Bu nedenle, atıkların değerlendirilmesi veya hacminin azaltılması büyük önem taşır. Dünyadaki plastik üretiminin %18 PET (Polietilen tereftalat) oluşturur. Gündelik hayatta en çok karşılaştığımız plastiktir. PET atıklar, kaynaklarına göre proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak iki sınıfta gruplandırılabilir [1]. Kullanım sonrası atıkların başında gelen PET şişeler özellikle içecek sektöründe yaygın olarak kullanılmakta olup, geri kazanım alanları hızla gelişmektedir. Türkiye’de

yıllık 165 bin ton pet şişe üretilmektedir. Ancak bu şişelerin sadece 40 bin tonu geri dönüştürülmektedir. Her yıl doğaya karışan 125 bin ton pet şişenin maddi değeri 70 milyon dolardır. PET geri kazanım oranının ülkelere göre dağılımı ise; Çin %70 – 85, ABD %23, Japonya % 64, AB %35, Diğer ülkeler %20-40 [2].

İlk PET geri dönüşüm projesi 1976 yılında St. Jude Polymers adında bir şirket tarafından başlatılmıştır. General Electric ve Mac Polymers son yıllarda %50-60 atık PET’den otomobil tamponları, otomobil tekerlek kapakları ve rüzgârlıklar üretmiştir [3]. Dünyadaki atık PET miktarları arttıkça bu artışa paralel olarak geri dönüşüm çalışmaları da hızlanmıştır. PET’in geri dönüşümü ile ilgili gerek yurt içi ve gerekse yurt

dışı birçok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetle verilmiştir.

Rebeiz ve arkadaşları, (1994) geri dönüşümlü PET'ten üretilmiş polyester takviyeli betonların bükülgenlik özelliklerini araştırmıştır[4]. Anabal, (2007) çalışmasında, PET atıkların geri dönüşümünde istenmeyen madde PVC'nin ayrılma teknikleri irdelleyerek, elektrostatik yöntemle PET ve PVC ayrılmasına çalışmıştır [5]. Hon ve Buhion (1994) Kompozit malzemelerde, çeşitli karışım oranlarında PET ve HDPE (Yüksek yoğunluklu polietilen)'nin işlenebilirliğini araştırmışlardır. Mekanik özelliklerinin, maksimum yüklemeye gerilmelerinin ve elastikiyet modülünün istatistiksel olarak analizini yapmışlardır [6]. Hassani ve arkadaşları, (2005) çalışmasında agrega yerine asfalt beton karışımında PET atıkları kullanılarak PET'in çevreye olan olumsuz etkilerinin azaltılabileceği göstermişlerdir [7]. Abbasi ve Mojtahedi (2004) şişeden üretilen filament ipliklerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin eğirme hızına etkisini incelemişlerdir [8]. Kawamura ve arkadaşları, (2002) atık PET'ten kaplama reçinesi yapmayı çalışmışlardır [9].

Hafif beton üretiminde, geleneksel agrega yerine farklı malzeme kullanımı ile ilgili de birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bazıları; uçucu küllerle ilgili [10-12], geliştirilmiş polistiren (EPS) [13], bims [14], geliştirilmiş kil [15], atık lastik parçaları [16], odun parçaları [17], geliştirilmiş perlit [18] örnek olarak verilebilir.

Bu çalışmada çimento ve parçalanmış PET ile birlikte, ikili karışımlı kompozit malzemelerin ısıl ve mekanik özellikleri belirlenerek bunların potansiyel bir yapı malzemesi olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır.

2. Malzeme ve Ölçme Yöntemleri

2.1. Malzemeler

Deneysel çalışma için numunelerin üretilmesinde PET şişe atıkları ile bağlayıcı olarak serbest piyasadan temin edilen KPÇ 325 portland çimentosu kullanılmıştır.

PET: Polyester fiberler, film, elyaf, şişe gibi malzemelerin yapımında kullanılan polimer türü olup, maksimum kullanılabilir sıcaklığı 60° C'dir.

PET, açık veya hafif renkli, yarısaydam, suda yüzebilir fakat köpük yapılamaz, sert darbeye karşı dayanıklı, 250° C gibi yüksek erime sıcaklığına sahip bir plastiktir. Asitlerden etkilenmez ve alkalilere karşı biraz duyarlıdır. Deneysel olarak kullanılan PET parçaları Şekil 1'de gösterilmiştir. PET'in bazı fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Atık PET şişeleri toplanarak 2-4 cm eninde 5-8 cm boylarında, parçalanarak, ağırlıkça %5, 10, 15 ve %20 oranlarında çimento ile karıştırılmış ve 4 farklı numune üretilmiştir.



Şekil 1. Parçalanmış PET görünümü

Tablo 1. PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	192 (g/mol)
Yoğunluk	1.37(g cm ⁻³)
Camsı geçiş sıcaklığı	69-115 °C
Erime sıcaklığı	265 °C
Su absorpsiyonu	0.5 (%)

Çimento: Deneysel olarak, KPÇ325 portland çimentosu kullanılmış olup bileşenleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. KPÇ325 çimento bileşenleri

Bileşenler	Oranlar
SiO ₂	18.65
Al ₂ O ₃	6.15
Fe ₂ O ₃	3.25
CaO	57.71
MgO	2.34
SO ₃	2.91
K ₂ O	0.7
Kızdırma kaybı	2.84
Tespit edilemeyen	6.08
Toplam	100.03

2.2. Örneklerin hazırlanması

Isıl testler de kullanılacak numunelerin

dökümü için kalıplar, ölçme aletinin prob ölçülerine uygun olarak 20x60x150 mm ve mekanik testlerde kullanılacak numunelerin dökümü için 100x100x100 mm ebatlarında hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara harç kıvamına gelinceye kadar su ilave edilmiştir. Harçlar yeteri kadar karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında (20° C) kalıplara dökülmüştür. Bu kalıplar titreşime tabi tutulduktan sonra üst yüzeyler sıvanarak kurumaya bırakılmıştır. Numuneler 48 saat kalıp içerisinde bekletildikten sonra çıkarılarak oda sıcaklığında 28 günlük standart kuruma dönemine bırakılmıştır. Kuruma dönemi sonunda numuneler ambalajlanarak ölçüm anına kadar muhafaza edilmiştir.

2.3. Ölçme yöntemleri

2.3.1. Isıl iletkenlik

Geçici rejimde ölçme yapan ve sıcak tel (Hot Wire) yöntemi ile çalışan “Isomet 2104” marka cihazı ile ölçümler yapılmıştır. DIN 51046 normuna göre ölçüm yapan bu cihazla, Isı iletim katsayısı, 22-25° C oda sıcaklığında ve her numune üzerinde 5 farklı noktadan ölçümler yapılmış ve bu ölçümlerden birbirine uyumlu olan 3 değer aritmetik ortalamaları alınmıştır. Cihaz ısı iletim katsayısını 0.02-6 W/mK aralığında %5 hassasiyetle vermektedir. Sonuçlar Tablo 3’de topluca verilmiştir.

2.3.2. Basınç ve çekme deneyi

Numunelere uygulanan basınç dayanımı deneyleri, Ele International marka, 3000 kN yükleme kapasiteli, dijital kumanda panelli, yükleme hızı ayarlanabilen ve tek eksende kuvvet uygulayabilen cihazla yapılmıştır. Basınç dayanımı sonuçları, TS 500’ e göre aşağıdaki (1) bağıntısıyla çekme dayanımına dönüştürülmüştür.

$$f_{ctk} = 0.35\sqrt{f_{ck}} \quad (1)$$

Burada, f_{ck} =Basınç dayanımı (MPa) ve f_{ctk} =Çekme dayanımı (MPa) dır.

2.3.3. Su emme deneyi

Bu deneyin amacı, su ile direkt temasta kalan yapı malzemelerinin donma sürecinde, bünyesinde teşekkül eden buz kristallerinin genişleme imkanı bulabileceği bir kuru hacmin varlığının araştırılmasıdır. Bu özellik malzemede donmaya karşı güvence sağlamaktadır. Her numunenin kuru ağırlığı (W_k) tespit edilmiştir. Daha sonra numunelerin bulunduğu bir su kabında su seviyesi kademeli olarak yükseltilmiş ve numunelerin tamamı su içinde kalacak şekilde kaba su ilave edilmiştir. Numuneler 48 saat su içinde bekletildikten sonra sudan çıkarılıp silinerek, su emdirilmiş ağırlıkları (W_d) bulunmuş ve (2) bağıntısı ile su emme oranı hesaplanmıştır.

$$\text{Su emme oranı} = \frac{W_d - W_k}{W_k} \cdot 100 \quad (2)$$

2.3.5. Yoğunluk testi

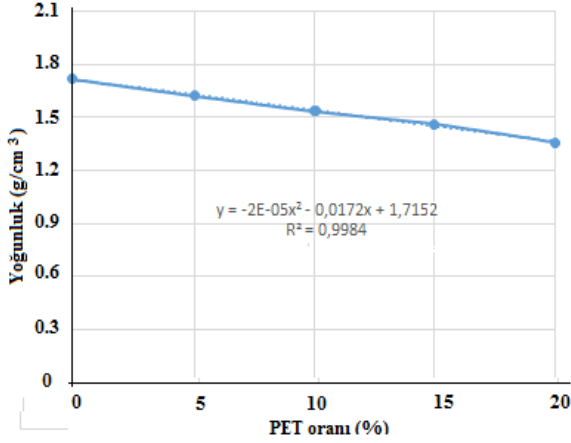
Numunelerin kuru ağırlıkları %1 hassasiyetle ölçme yapan terazide tartılarak belirlenmiş, numune hacimleri ise numune ölçüleri ile hesaplanmıştır. Bu iki parametre ile yoğunluklar hesaplanarak Tablo 3’de topluca verilmiştir.

3. Ölçme Sonuçları ve Tartışma

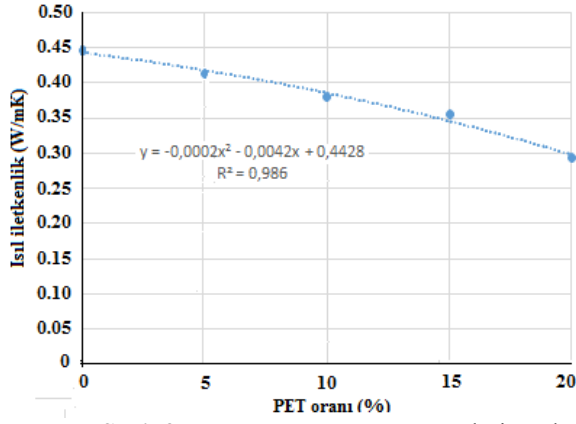
Hazırlanan numunelere uygulanan testler sonucu;

Numunelerde, PET oranı ağırlıkça %0 dan %20 kadar artarken, çimento oranı azalmış ve yoğunlukları %21.12 oranla 1.718 den 1.355 g/cm³ kadar küçülmüştür. Bu küçülme, bileşenlerden PET yoğunluğunun küçük olmasından (1.37 g/cm³) kaynaklanmaktadır (Şekil 2).

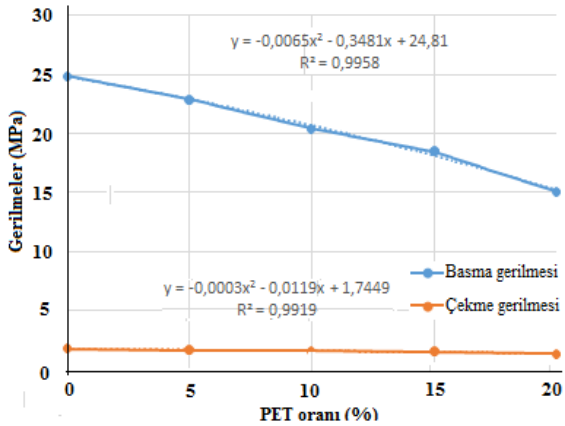
Numunelerde PET oranı arttıkça ısı iletkenlik değerleri ise 0.446 W/mK den 0.293 W/mK kadar küçülmüştür (Şekil 3). Isıl iletkenlik değerindeki %34.30 değişim oranı, PET in ısı iletim katsayısının 0.19-0.21 W/mK gibi küçük değerde oluşundandır. Tablo 4’ den, ısı iletim katsayısı değerleri kaynak [15] ve [17] den büyük çıkarken, örnek (4) ve (5) kaynak [13] ve [16] den küçük çıkmıştır.



Şekil 2. PET oranına göre numunelerin yoğunluk değişimi



Şekil 3. PET oranına göre numunelerin ısı iletkenlik değişimi

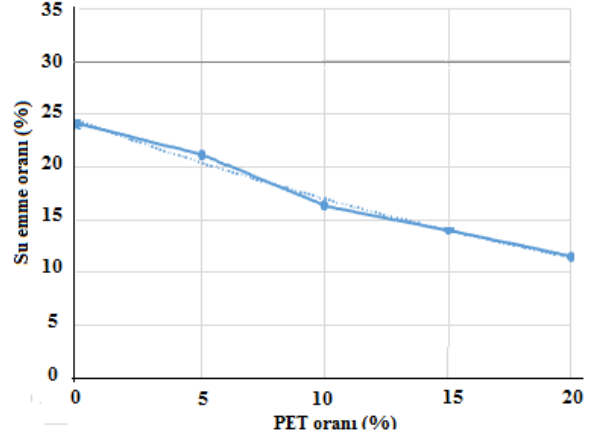


Şekil 4. PET oranına göre numunelerin basma ve çekme gerilmeleri değişimi

Mekanik dayanımların değerlendirilmesi ile, PET oranı arttıkça basma ve çekme gerilmeleri sırasıyla 24.86 den 15.10 MPa ve 1.75 dan 1.36 MPa küçülmüştür (Şekil 4). Bu küçülmeler

PET'in geleneksel agregalar gibi çimento ile piriz tutamamasından kaynaklanmaktadır. Tablo 4' den, basınç gerilmesi değerleri kaynak 13, 14, 15 ve 17' den büyük çıkmıştır.

Numunelerin su emme oranları kritik değer 30% altında çıkmıştır (Şekil 5). Bu nedenle 0° C altındaki sıcaklıklarda numunelerin donma riski bulunmamaktadır.



Şekil 5. PET oranına göre numunelerin su emme oranı değişimi

4. Sonuçlar

PET ve çimento kullanılarak üretilen malzemelerin değerlendirilmesi ile ilgili yapılan bu çalışmada, 5 farklı numune üzerinde uygulanan testler sonucu aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

✓ Günümüzde PET atıklar bir taraftan çevre kirliliğine neden olurken diğer taraftan ekonomiye olumsuz etki eder. Bu çalışma ile soruna bir çözüm olarak, atık PET'lerin yeniden değerlendirilmesi konusunda farklı bir uygulama alanı önerilmiştir.

✓ Numuneler geleneksel beton, kaba sıva ve tuğla gibi yapı malzemelere göre daha küçük ısı iletim katsayılarına sahip ve düzgün yüzey verecek şekilde hazırlanmıştır. Bu malzemelerin, ısı ve sese karşı bina dış beton perde duvar ve kaba sıva, tuğla, briket, şeklinde kullanılması ile enerji tasarrufu sağlanacaktır.

✓ Numunelerde su emme oranları, kritik değer (30%) altında çıkmıştır. Bu tür malzemeler gibi su ile direkt ilişkili yerlerde donma riski olmaksızın kullanılabilir durumdadır.

✓ Isı su yalıtımı söz konusu olduğu zaman malzemedeki PET oranının fazla, dayanıklılığın

önemli olduğu yerlerde ise PET oranının küçük olacak şekilde karışım ayarlanmalıdır.

Sonuç olarak bu çalışma ile, çimento+PET gibi iki bileşenli malzemelerin potansiyel bir yapı malzemesi olarak değerlendirilmesi önerilmiştir.

Tablo 3. Numunelerin ısı ve mekanik özellikleri

Kod	PET oranı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Isıl iletkenlik (W/m K)	Basma gerilmesi (MPa)	Çekme gerilmesi (MPa)	Su emme oranı (%)
1	0	1.718	0.446	24.86	1.75	24.09
2	5	1.624	0.413	22.90	1.67	21.17
3	10	1.558	0.381	20.40	1.58	16.39
4	15	1.461	0.356	18.50	1.51	14.07
5	20	1.355	0.293	15.10	1.36	11.50

Tablo 4. Bazı benzer çalışmaların özellikleri

Malzemeler	Yoğunluk (g/cm ³)	Isıl iletkenlik (W/m K)	Basma gerilmesi (MPa)	Kaynak
EPS (20%) + çimento (%80)	1.567	0.390	16.87	[13]
çimento + bims + EPS	0.562	0.330	2.99	[14]
çimento+gen. kil (%5)+(%1) kitle	1.183	0.213	5.46	[15]
çimento+gen.kil(%10)+(%1) kitle	1.056	0.189	2.07	
çimento+gen.kil(%20)+(%1) kitle	0.867	0.182	1.48	
çimento + lastik parçası (%30)	1.010	0.220	2.67	[16]
çimento+kil+ahşap parçası (%20)	0.870	0.160	2.35	[17]
çimento+kil+ahşap parçası (%20)	0.870	0.160	2.35	çalışma
Örnek 1 (PET %0+çimento)	1.718	0.446	24.86	
Örnek 2 (PET %5+çimento)	1.624	0.413	22.90	
Örnek 3 (PET %10+çimento)	1.558	0.381	20.40	
Örnek 4 (PET %15+çimento)	1.461	0.356	18.50	
Örnek 5 (PET %20+çimento)	1.355	0.293	15.10	

5. Kaynaklar

1. Tayyar, A.E., Üstün, S. (2010). Geri kazanılmış Pet'in kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* **16**: 53-62.
2. Sevencan, F., Vaizoğlu, S. (2007). Pet ve geri dönüşümü. *TSK Koruyucu Hekim Bül.* **6(4)**: 307-312
3. Iyım, T.B., Orbay, M. (2015). Usage of the waste Pet as filler in phenolic resins molds. *Research on Chemical Intermediates* **41**: 163-16
4. Rebeiz, K.S. and Fowle, D.W. (1994). Flexural properties of reinforced polyester concrete made with recycled Pet. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **13**: 895-904
5. Anabal, F.Y. (2007). FET atıkların endüstride değerlendirilmesi. Gazi Üniversitesi, FBE Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
6. Hon, D.N.S. and Buhion, C.J. (1994). Processability and compatibility of polyethylene terephthalate and high-density polyethylene from post-consumer wastes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **7**: 4-13.
7. Hassania, A., Ganjidoust, H. and Maghanaki, A. (2005). Use of p-plastic waste in asphalt concrete mixture as aggregate replacement. *Waste Management and Research* **23**: 322-327
8. Abbasi, M. and Mojtahedi, M. R. M. (2004). Effect of spinning speed on the structure and physical properties of filament yarns produced from used Pet bottles. *3rd International Conference of Czechoslovakia*
9. Kawamura, C., Ito, K., Nishida, R., Yoshihara, I., and Numa, N. (2002). Coating resin synthesized from recycled Pet. *Progress in Organic Coatings* **45**: 185-191.
10. Yildirim, S., Biçer, Y., Yıldız, C. (1996). Utilization of the fly ash and polypropylene wastes in the production of a new material. *Journal of Porous Materials* **3**: 189-191.
11. Bicer, A., Celik, N., Bicer, Y. (2010). Mechanical and thermal properties concretes with rice husk and

- its ash. *10th International Conference on Clean Energy*, (ICCE-2010), 15-17 September, Famagusta, N. Cyprus.
12. Dan, R. (2004). Properties of fresh concrete incorporating a high volume of fly ash as partial fine sand replacement. *Materials and Structures* **30**: 473-479.
 13. Kaya, A., Kar, F. (2016). Properties of concrete containing waste expanded polystyrene and natural resin. *Construction and Building Materials* **105**: 572-578
 14. Sariisik, A., Sariisik, G. (2002). New production process for insulation blocks composed of Eps and lightweight concrete containing pumice aggregate. *Materials and Structures* **45(9)**: 1345-1357.
 15. Devecioglu, A.G., Bicer, Y. (2016). The effects of tragacanth addition on the thermal and mechanical properties of light weight concretes mixed with expanded clay. *Period. Polytech. Civil Eng.* **60(1)**: 45-50
 16. Benazzouk A., Douzane O., Mezreb K., Laidoudi B., Queneudec, M. (2008). Thermal conductivity of cement composites containing rubber waste particles. Experimental study and modelling. *Construction and Building Materials* **22**: 573-579.
 17. Rim, A., Ledhem, K., Douzane, A., Dheilily, O., Queneude RM. (1996). Influence of the proportion of wood on the thermal and mechanical performances of clay-cement-wood composites. *Cement and Concrete Composites* **21**: 269-276.
 18. Sengul, O. (2011). Effect of expanded perlite on the mechanical properties and thermal conductivity of lightweight concrete. *Energy Building* **43(2-3)**: 671-676.
 19. ASTM C (1985). 618-685.
 20. TS 500. *Turkish Standard 2000* Ankara.

Selenyumun Balık Beslenmesindeki Önemi

Serpil MİŞE YONAR* Muzaffer HARLIOĞLU

Fırat Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Yetiştiriciliği Bölümü

* e-mail: serpilmise@gmail.com

(Geliş/Received: 27.01.2018; Kabul/Accepted:28.03.2018)

Özet

Selenyum, üreme ve büyüme için gerekli temel bir elementtir. Hem toksik hem de esansiyel bir element olması, vücutta E vitamini ile beraber antioksidan özellik göstermesi, normal fizyolojik şartlar altında büyüme, bağışıklık sistemi ve hücre membranlarının korunmasındaki rolleri nedeni ile yetiştiricilikte büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, son yıllarda selenyumun yetiştiriciliği yapılan birçok farklı türün büyümesi, toksisitesi, bağışıklık sistemi ve antioksidan mekanizma üzerine etkisini araştıran çalışmalar yapılmıştır. Bu derlemede selenyumun genel özellikleri, fizyolojik olarak önemi, görevleri, metabolizması ve balık yetiştiriciliğindeki önemi hakkındaki bilgilerin bir araya getirilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Balık, İz element, Selenyum, Yetiştiricilik.

Importance of Selenium in Fish Nutrition

Abstract

Selenium is an essential element required for reproduction and growth. Selenium has a great importance in aquaculture because of both a toxic and an essential element, antioxidant properties together with vitamin E in the body, roles in growth, immune system and the protection of cell membranes in organisms under normal conditions. Therefore, in recent years various investigations on the effects of selenium on growth, toxicity, immune system and antioxidant mechanism of rearing species have been carried out. In this review, it was aimed to bring together informations about the general properties, importance, tasks, metabolism and importance in aquaculture of selenium.

Keywords: Aquaculture, Fish, Selenium, Trace element.

1. Giriş

Balık yetiştiriciliğinde uygun çevre koşullarının yanı sıra diğer önemli faktörlerden birisi balıkların beslenmesidir. Uygun çevre şartlarında balıkların en kısa sürede ve istenen kalitede pazar ağırlığına ulaşması için üretim ve yetiştiriciliği yapılan türün isteklerine bağlı olarak uygun nitelik ve nicelikteki yemlerle beslenmesi gerekir [1,2].

İz elementler ya da mineral maddeler balık beslemede kullanılan yemlerin en önemli bileşenlerindedir. Bu maddeler hayvansal organizmasının yapısına katılan ve fonksiyonları için gerekli olan esansiyel kimyasal elementlerdir. Genellikle balıklar yaşadıkları suda bulunan mineralleri deri, solungaç ve yanal çizgileri vasıtasıyla alırlar. Fakat alınan miktar yetiştiricilik ortamlarında balıkların ihtiyaçlarını

karşılamaya yetmediğinden yemle de alınması gerekmektedir. Balık beslemedeki en önemli mineraller makro elementler ve mikro elementlerdir. Makro moleküllerin en önemlileri kalsiyum, fosfor, magnezyum, sodyum, potasyum, klorür ve kükürt iken, mikro elementlerin en önemlileri ise demir, iyot, bakır, mangan, çinko, kobalt, flor ve selenyumdur [1-3].

Selenyum, canlıların üreme ve büyümeleri için gerekli temel bir elementtir. Hem toksik hem de esansiyel bir element olması, vücutta vitamin E ile beraber fizyolojik olarak antioksidan özellik gösteren bazı enzimlerin yapısına girmesi, bağışıklık sisteminin bir parçası olması gibi özellikleri nedeniyle yetiştiricilikte büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, selenyumun yetiştiriciliği yapılan birçok türün büyümesi, toksisitesi, bağışıklık sistemi ve antioksidan savunma mekanizması üzerine etkilerini araştıran

araştırmalar son yıllarda oldukça artmıştır [4]. Selenyum balıkların büyümesi ve normal fizyolojik fonksiyonları için gerekli bir iz elementtir [5].

Bu derlemenin amacı, balık yetiştiriciliğinde büyük öneme sahip iz elementlerden biri olan selenyumun genel özellikleri, biyolojisi, metabolizması ile üretim ve yetiştiricilik açısından önemi konusunda bilgilerin derlenmesi ve sunulmasıdır.

2. Selenyum

2.1. Selenyumun genel özellikleri

Selenyum ilk defa 1818 yılında kimyacı Berzelius tarafından sülfirik asit imalinde çalışan işçilerde zehirli bir madde olarak tespit edilmiştir. Önceleri selen daha sonraları selenyum olarak adlandırılan bu element doğada elementel selenyum (Se), selenid (Se^{-2}), selenit (Se^{+4}) ve selenat (Se^{+6}), olmak üzere dört şekilde bulunur [6]. Selenyumun organik ve inorganik formları vardır. Selenit, selenid ve selenat inorganik selenyum bileşikleriyken, selenometionin, selenyum-metilselenometionin, selenosistin ve selenosistein ise organik komplekslerdir [7] (Jaromilla, 2006).

Periyodik sistemin 6A grubunda bulunan selenyum metal halinde veya kükürt, demir ve kadmiyumla birleşmiş halde yer kabuğunda düzensiz olarak bulunan bir elementtir. Yer kabuğunun ortalama selenyum içeriği 0,09 ppm olup çeşitli kayalarda, volkanik materyallerde, fosil yakıtlarında, toprak, bitkisel materyal ve suda bulunmaktadır [8,9]. Elementel selenyumun kristal yapısı fiziksel şartlara göre değişmektedir. Karanlıkta çok zayıf bir elektrik iletkeni iken ışık etkisiyle iletkenlik 1000 kat artar [8]. Selenyum oda sıcaklığında dayanıklı olmasına rağmen yüksek sıcaklıkta yanar ve kötü bir koku açığa çıkarır. Selenyumun holojen bileşikleri ve oksijenli bileşikleri oldukça uçucudur. Selenat ve selenit yapıları suda kolaylıkla çözünür [10].

Selenyumun en önemli kaynağını, selenifer bitkiler oluşturur. Bu bitkiler topraktaki selenyumu alkali ortamlarda daha yüksek oranda alırlar ve bünyelerindeki selenyum düzeylerine göre 3 gruba ayrılırlar. Astragalus, Machaeranthera, Haplopappus ve Stanleya gibi 1. grup selenifer bitkiler 100 ppm ve daha yüksek;

Aster, Atriplex, Castilleja, Gyria, Comandra, Grindelia, Gutierrezia ve Mentzelia gibi 2. grup bitkiler 25-100 ppm; buğday, mısır, lahana ve soğan gibi 3. grup bitkiler 25 ppm'den daha az selenyum biriktirirler [11-13]. En önemli doğal selenyum kaynakları arasında, deniz ürünleri, böbrek, karaciğer gibi sakatat, kırmızı ve beyaz et, bazı tahıllar ile selenyum bakımından yeterli topraklarda yetişen sebzeler sayılabilir [9].

2.2. Selenyumun biyolojik özellikleri

Biyolojik olaylarda önemli bir iz element olan selenyumun canlılarda önemli fizyolojik olaylarda görev aldığı bilinmektedir. Selenyumun enzimler üzerine etkileri ve bu etkilerin mekanizmaları tam olarak bilinmemesine karşın, glisin redüktaz, format dehidrogenaz ve glutatyon peroksidaz enzimleri ile ilgili olduğunu gösteren araştırmalar da bulunmaktadır. Selenyum, erotrisitleri hidrojen peroksit (H_2O_2) birikimini karşı koruyan ve H_2O_2 'nin indirgenmesini katalizleyen glutatyon peroksidaz (GSH-Px) enziminin tamamlayıcı bir bileşenidir [8,14,15]. Canlılarda vücudun hidroperoksidaz oksidanlarından korunmasında iki yöntem vardır. Bunlar alfa-tokoferol (E vitamini)'un bu bileşenin oluşumunu engellenmesi ve glutatyon peroksidazların aktive olmasıdır. Bu noktada selenyum hem bir E-vitamini taşıyıcısıdır, hem de GSH-Px'in aktivasyonunu katalizler. Böylece oksidatif zararlara karşı selenyum ve E-vitamini birbirlerini tamamlayıcı rol oynarlar [6,7,10,16]. Vitamin E ve selenyum, vücudu enfeksiyonlara karşı korumada da hayati bir rol oynamaktadır. Selenyum E vitamininin plazma içinde tutulmasını sağlar [9,10].

Ayrıca selenyum vücuttaki kanserojen alanların temizlenmesinde görev alır [8,9]. Aynı zamanda selenyum, fosfolipit peroksidaz glutatyon peroksidaz (PLOOH-GSH-Px) enziminin de temel bileşenidir. Bu enzim hidrojen peroksidin azalmasında, hücrenin ve stoplazmik organellerin zararlı metabolitlerden korunmasında görev almaktadır. Bu elementin iyodotiranin deiyonizlar, selenoprotein P, selenoprotein W, tiyoredoksin redüktaz ve selenyum bağlayan proteinlerin yapısında bulunduğu bildirilmiştir [6,10,17,18].

Vücudun hücre zarı bağlarının ve yapısının korunması, prostaglandin metbolizmasının

düzenlenmesi, antikor sentezinin ve fagositozun artırılması gibi önemli görevleri yerine getirebilmesi için selenyuma gereksinim duyduğu bildirilmiştir [6]. Diğer taraftan yapılan araştırmalarda selenyumun serumdaki aspartat transaminaz, alanin transaminaz, alkalın fosfataz, laktik dehidrogenaz ve kreatin fosfotokinaz gibi enzimlerle total glutamiltrans peptidaz ve glikoz düzeyleriyle ilişkisi ortaya konulmuştur [6]. Selenyum hücrelerinin bütünlüğünü sağlamada, erkeklik hormonlarının düzenlenmesinde, protein sentezinde, bağışıklık fonksiyonlarını arttırmada, insanlarda kardiovasküler rahatsızlıkları arteritis ve kadınlarda meme, erkeklerde kolon, prostat,

karaciğer, akciğer ve bazı deri gibi kanser türlerini dahi önlemede rol aldığı saptanmıştır [6,9].

Selenyumun biyolojik fonksiyonları selenoprotein fonksiyonları olarak ifade edilebilir. Çok sayıda selenoprotein mevcut olmasına rağmen bunlardan sadece bazılarının biyolojik ve fizyolojik aktiviteleri saptanmıştır (Tablo 1). Dolayısıyla selenoproteinler selenyumun biyolojik aktivitelerinden sorumludurlar. Örneğin GSH-Px enzimi selenosistein içermektedir. İnorganik selenyum kaynaklarının sentez işleminde kullanılabilmesi için öncelikle selenit (Se^{+4}) ve selenatın (Se^{+6}) oksitlenerek selenidlere (Se^{-2}) indirgenmesi gerekir [9,19].

Tablo 1. Selenoproteinlerin özellikleri [17].

Selenoprotein Türü	Bulunduğu Yer	Görevi
Glutasyon peroksidaz	Bütün hücreler	Yağ asitlerinin oksidasyonunu engeller ve H_2O_2 içeren hidroperoksitleri yok eder.
İyodotronin deodinaz	Karaciğer, Böbrek, Plazma, Beyin, Hipofiz	Troit hormonunun metabolizmasından sorumludur.
Selenoprotein P	Ekstraselüler	Fonksiyon tam olarak bilinmiyor
Tiyoredoksin redüktaz	Bütün dokular	Büyüme, Oksidatif olaylar
Selenoprotein W	Beyin, kas, karaciğer	Antioksidan olarak

Selenyum glikoz metabolizmasında bir kofaktör olarak görev alır. Selenyum hem kansere hem de kadmiyum, civa gibi maddelerle zehirlenmelere karşı koruyucu etkiye sahiptir. Yeni yapılan çalışmalarda selenyumun kanserin yanı sıra solunumla ilgili stres, sendrom ve Parkinson hastalığı üzerinde koruyucu etkisi ortaya çıkarılmıştır. Selenyum bağışıklık sisteminin aktivasyonundan sorumlu bir iz elementtir. Selenyum eksikliği bağışıklık sistemini zayıflatırken, buna karşılık yüksek oranda selenyum alınımı da bağışıklık sistemini baskılamaktadır [6,10,20]. Selenyumun eksikliğinin hem süperoksit dismutaz hem de fagositik hücrelerin solunum patlaması aktivitesinde yetersizliklere sebep olduğu bildirilmiştir [21]. Selenyum eksikliğine bağlı solunum patlaması aktivitesindeki yetersizlik lökositlerde granuloza (aktive olmuş fakat etkisiz lökosit) oluşumuna ve mikropları elimine etmede yetersizliklere sebep olur [17,19].

Selenyum, lenfositlerin virüslere ve tümörlere karşı sitotoksik etkiye sahip naturel killer (NK) hücrelerinin aktivasyonunu artırır. Protein yapısının korunması kısmen selenyuma

bağlıdır. Protein yapısının sürekliliğinden sorumlu tiyoredoksin redüktaz enziminin aktivasyonu da yine selenyuma bağlıdır. T ve B lenfositleri ile NK hücrelerinin aktivasyonundan sorumlu interlökinler selenyumun immunostimulator etkisiyle aktive olmaktadır [22].

Yapılan bir çok araştırmadan yalnızca selenyum ve vitamin E ile kombinasyonunun antikor üretimini, komplement aktivasyonunu, hücrel bağışıklığı arttırdığı bulunmuştur. Diğer taraftan, selenyum eksikliğine bağlı olarak parazitlerden, virüslerden, mantar ve bakteriyel enfeksiyonlardan kaynaklanan mortalitede artış ifade edilmiştir. Selenyumla beslenen hayvanlarda büyümede ve hastalığa dirençte artış belirlenmiştir [17,19,20].

Selenyum bileşenlerinin adhezyon molekülleri ile sitokinlerin aktivasyonunu stimule ederek bağışıklığı arttırdığı bildirilmiştir. Yine selenyumun karsinojenler ve oksidatif olaylara karşı deriyi koruduğu belirtilmiştir. Bazı sitokinler vasıtasıyla selenyumun tümörlerin oluşumunu ve gelişimini engellediği rapor edilmiştir [17,23].

2.3. Selenyumun zararlı etkileri

Selenyum zehirlenmeleri akut, subakut ve kronik olarak üç şekilde olmaktadır. Akut selenyum zehirlenmelerinde şiddetli semptomlar ortaya çıkar. Bu zehirlenmeler birkaç saat ile bir iki gün içinde ölümle sonuçlanır. Örneğin yüksek düzeyde selenyum içeren bitkileri veya protein yapısında olmayan selanoamino asitleri tüketen canlılarda akut zehirlenmelere bağlı olarak solunum güçlüğü, dertialtı ödem, ishal, kalp ve karaciğer nekrozu, hemorajik kanamalar gibi semptomlar kendini gösterir [9,10].

Subakut selenyum zehirlenmeleri, selenyum içeren bitkilerle uzun süre beslenen canlılarda ortaya çıkar. Sonuçta iştahsızlık, aşırı zayıflama, sinirsel bozukluklar, körlük, solunum güçlüğü dil ve boğazda deformasyonlar, felç ve ileri durumlarda ölüm olayı görülebilir [9,10].

Kronik zehirlenmeler ise düşük oranda selenyum içeren tahıl, ot, saman ve benzeri bitkilerle beslenen canlılarda görülür. Hayvanlarda kıl dökülmesi, tırnaklarda katılaşma ve çatlama, eklemlerde sertleşme ve katılaşma, anemi ve kısırlaşma, yaşamsal faaliyetlerde azalma ve ileri durumlarda durma görülür. İnsanlarda depresyon, solgunluk, sinirlilik, baş dönmesi, bağırsak düzensizliği ve fazla terleme görülen semptomlardır [10].

Tüm canlı türleri için kesin olmamakla beraber zehirli olan selenyum türleri en zehirliden en aza doğru hidrojen selenit-selenometionin, selenit-selenometionin, selenat, selenyum elementi, metal selenitler, metil selenyum bileşikleri olarak sıralanırlar [9,24].

2.4. Selenyumun yetersizlik semptomları

Selenyumun canlılardaki yetersizlik semptomlarını inceleyen çok sayıda araştırma yapılmış ve belirtileri açık bir şekilde saptanmıştır. En yaygın olarak karşılaşılan selenyum yetersizlik semptomları iskelet ve kas dejenerasyonu, GSH-Px enzim aktivitesinde düşme ve sonuçta damar tıkanıklığı, muskular distrofi ve koordinasyon bozuklukları, karaciğer nekrozu, kısırlık, büyümede gerileme, ilaçları metabolize eden enzimlerin metabolizmasında bozulma, insanlarda ruh ve beden sağlığının olumsuz etkilenmesi, eksüdatif diatez (su toplama ve deri altı kanamaları) ve beyaz kas hastalığı,

tiroit hormonu bozuklukları nedeniyle patojen mikroorganizmalara karşı bağışıklık sisteminin yetersizliği, pankreas dejenerasyonu, kansere karşı hassasiyet, ciltte kuruma, katarakt gelişimi, yorgunluk, vitamin E'nin verimliliğinin olumsuz etkilenmesi, oksidatif stres, insanlarda özellikle çocuklarda akut ve kronik kalp yetersizlikleri, kalpte büyüme ve hızlı çarpıntı şeklinde görülmektedir [8,9,25,26].

Selenyum yetersizlik semptomları çoğunlukla vitamin E ilavesiyle giderilebilmektedir. Ancak vitamin E'nin etkisi selenyum yetersizliğinin derecesine bağlıdır. İleri derecede selenyum yetersizliğinde sindirim enzimlerinin aktivasyonunda azalma dolayısıyla yağ ve yağda eriyen vitaminlerde dahil bir çok besin maddesinin sindiriminde azalma olduğu saptanmıştır [27].

2.5. Selenyum kaynakları

Selenyumun en önemli kaynağını, selenifer bitkiler oluşturur. Bu bitkiler topraktaki selenyumu alkali ortamlarda daha yüksek oranda alırlar ve bünyelerindeki selenyum düzeylerine göre 3 gruba ayrılırlar. Astragalus, Machaeranthera, Haplopapus ve Stanleya gibi 1. grup selenifer bitkiler 100 ppm ve daha yüksek; Aster, Atriplex, Castilleja, Gyria, Comandra, Grindelia, Gutierrezia ve Mentzelia gibi 2. grup bitkiler 25-100 ppm; buğday, mısır, lahana ve soğan gibi 3. grup bitkiler 25 ppm'den daha az selenyum biriktirirler [11-13]. En önemli doğal selenyum kaynakları arasında, deniz ürünleri, böbrek, karaciğer gibi sakatat, kırmızı ve beyaz et, bazı tahıllar ile selenyum bakımından yeterli topraklarda yetişen sebzeler sayılabilir [9].

3. Balık Yetiştiriciliğinde Selenyum

3.1. Balıklar için selenyumun önemi ve görevleri

Bütün canlılarda olduğu gibi balıklarda normal yaşamları için iz elementlere ihtiyaç duyarlar. Balıklar bu iz elementleri diyetlerden ve yaşadıkları sulardan temin ederler. Hücreler ve dokulardaki metabolik aktivitelerin devamı için sürekli olarak belirli bir oranda iz elementlerin vücutta bulunmaları gerekir. Mineraller, iskelet sisteminin oluşumu ve devamı, kolloidal sistemin

sürekliliği, asit-baz dengesinin düzenlenmesi ve bazı hormon ve enzimlerin bileşeni olması gibi bir çok biyolojik olaylarda hayati öneme sahiptir. Mineral eksikliği biyokimyasal, yapısal ve fonksiyonel patolojilere sebep olabilmektedir [26].

İz elementlerle ilgili olarak balıkların besin gereksinimleri üzerine bilgiler hala eksiktir.

Çünkü bu elementlerin çok azına ihtiyaç duyulmaktadır (Tablo 2). Fakat bu ihtiyaca rağmen, normal gelişim için bu maddelere mutlaka ihtiyaç vardır. Eğer bu elementler aşırı bir şekilde vücuda alınır ve sindirilirse toksisiteye neden olabilir. Bu nedenle iz elementlerin canlılarda alınımı, depolanması ve salınımının düzeyinde sürekli bir hassas bir denge vardır [26].

Tablo 2. Balıklar için bazı iz element miktarları [26].

Mineral	İhtiyaç duyulan düzey (mg / kg diyet)
Demir	30-170
Bakır	1-5
Manganez	2-20
Çinko	15-40
Kobalt	0.05-1.0
Selenyum	0.15-0.5
İyot	1-4

Yetiştiricilikteki en önemli iz elementlerden birisi selenyumdur. Diğer canlılar gibi bu iz element balıklar içinde esansiyeldir. GSH-Px'in bir bileşeni olarak karaciğer ve plazmada bu enzimin düzeyi organizma için selenyum ihtiyacının bir göstergesidir. Bu enzim H₂O₂ ve hidroperoksitleri temizleyerek oksidatif zararlardan membranları ve hücreleri korumaktadır. Balıklarda selenyum vitamin E ile beraber muskular distrofidan vücutu korur. Yine selenyum, kadmiyum ve civa gibi ağır metallerin toksik etkilerini yok eder [26].

Balıklarda en iyi büyüme 0.15 mg Se/kg yem içeren rasyonlarla elde edilmiştir [28]. Ayrıca selenyumun vitamin E ile kombinasyon şeklinde uygulanmasının Atlantik salmonlarda muskular distrofiyi ve gökkuşağı alabalıklarında eksüdatif diatezi önlemek için gerekli olduğu ifade edilmiştir [28,29].

Hilton ve diğ. [30] gökkuşağı alabalıklarındaki optimum büyüme ve maksimum GSH-Px aktivitesinin 0.15-0.38 mg/kg oranında selenyum içeren diyetlerle gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bell ve diğ. [29] diyetlerde 0.9 mg/kg selenyum ve 41 mg/kg vitamin E bulunmasının alabalıklar için yeterli olduğunu, karaciğerde GSH-Px aktivitesinin selenyum miktarının 0.06 mg/kg'ın altına düşmesi ile azaldığını kaydetmişlerdir. Aynı zamanda kanal yayın balıklarında diyetlerdeki 30 mg/kg vitamin E düzeyi ile beraber 0.25 mg Se/kg miktarının

büyüme ve GSH-Px aktivitesi için yeterli olduğu belirtilmiştir [31].

Alabalıklarda selenyum gereksinimi 0.35 mg Se/kg'dır [30]. Yayın balıklarında bu oran selenit formu için 0.28 mg Se/kg, selenometiyonin için ise 0.09 mg Se/kg'dır [32]. Diyetlerine farklı oranlarda selenyum katılan *Epinephelus malabaricus* türlerinin büyümesi ve gelişmesi için mutlaka selenometionine gereksinim olduğu ifade edilmiştir [33].

Glutasyon peroksidaz ve selenyum arasındaki ilişki incelendiğinde, plazma glutasyon peroksidaz enzimi için en iyi kaynağın balık eti ve selenometionine göre selenit ve selenosistin olduğu belirtilmiştir [34].

Balıklarda vitamin E ve selenyum arasında sinerjizm olduğu yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur. Selenyum peroksidaz aktivitesine katılırken, vitamin E serbest radikallere karşı antioksidan özellik gösterir. Her ikisinin aktivitesi birbirini tamamlayıcıdır ve lipid peroksidasyona karşı membranları korurlar. Vitamin E'nin artan düzeyi peroksidasyon oluşumunu engellerken, selenyum mevcut peroksitleri azaltmak zorundadır. Diyetler ve çevresel değişiklikler balıklarda vitamin E ve selenyum arasındaki ilişkiyi etkiler. Minimum selenyum gereksinimi büyük oranda diyetdeki vitamin E'nin düzeyine bağlıdır ve kg diyetle selenyum düzeyi 0.2-0.5 mg arasındadır [26,35,36].

Kanal yayın balıkları üzerine vitamin E ve selenyumun tek ve birleşik halde diyetlerdeki

eksikliği araştırılmış ve sonuçta bu balıkların beslenmesinde selenyum ve vitamin E arasında önemli bir etkileşim olduğu bulunmuştur [37].

Tilapia balıklarında vitamin C, E ve selenyumun büyüme performansı ile *Edwardsiella tarda* bakterisine karşı vücut direncine etkisi araştırılmıştır [38]. Vitamin C ve E'nin büyüme ve direncini olumlu etkilediğini fakat selenyum ilavesinin bir etkisi olmadığını belirtmişlerse de vitamin E'nin fonksiyonu için yine de rasyonlara katılması gerektiği sonucuna varmışlardır. Aynı balıklarda selenyumun büyümeyi arttırdığı ve *Aeromonas hydrophila* bakterisine karşı direnci yükselttiği belirtilmiştir [39].

Clarias gariepinus balıklarında bakır toksisitesi ve büyüme performansına selenyumun etkisi araştırılmış ve sonuç olarak bu çalışmada da büyüme ve toksisiteye karşı selenyumun optimum dozu 0.3 g/kg yem olarak tespit edilmiştir [40].

Larval gökkuşuğu alabalıkları üzerine farklı selenyum düzeylerinin vücuttaki birikimi ve vücuda etkileri araştırılmıştır. Sonuçta diyetlerdeki selenyum uygulaması ile balık ağırlığında kontrol grubuna göre bir artış belirlenmiştir [41].

Balıkların mineral madde gereksinimi sadece birkaç balık türünde belirlenmiştir. Diğer taraftan, balık sağlığı, özellikle de bağışıklık sistemi üzerine etkisi büyük oranda bilinmemektedir [42,43].

Vitamin C, E ve selenyumun büyüme üzerine olumlu etkisi ile bağışıklık sistemindeki stimulatif etkisi kanal yayın balıklarında [44-47], atlantik salmonlarda [48] ve gökkuşuğu alabalıklarında [49] belirlenmiştir. Kim ve diğ. [38] ise tilapilarda selenyum, vitamin C ve E'nin bağışıklık sistemine etkisini araştırdığı çalışmasında *Edwardsiella tarda* bakterisine karşı mortalitede gruplar arasında herhangi bir fark belirleyememiştir. Jaromillo [7], levrek balıklarında vitamin E ve selenyumun spesifik olmayan bağışıklığa etkisini araştırmış ve gruplar arasında herhangi bir fark belirleyememiştir. Salte ve diğ. [50] hitra hastalığına karşı vitamin E ve selenyumun oral ve enjeksiyon uygulamasının hastalığa karşı korunmada etkili olmadığını ifade etmiştir.

Selenyum aynı zamanda arsenik, sülfür, civa, kadmiyum ve diğer birçok elementle de ilişki

halindedir. Hilton ve Hodson [51], gökkuşuğu alabalıklarında karaciğer selenyum ve bakır düzeyleri arasında güçlü pozitif bir ilişkiyi belirtmişlerdir. Bu ilişki aynı zamanda salmonlarda da bulunmuştur [26,52]. Hilton [35] aynı zamanda diyetlerdeki selenyum ile sudan alınan bakır arasındaki metabolik ilişkiyi kesin bir şekilde göstermiştir. Her ne kadar mekanizması açık olmasa da bu iki mineral diğer elementlerin toksisitesini azaltma yeteneğindedirler. Karaciğerdeki selenyum ve bakır arasındaki pozitif ilişki aynı zamanda selenoprotein kompleksi yoluyla bir selenyum-bakır kompleksi oluşturmak için birlikte bağlanırlar [26,35].

Balık türlerinin yanı sıra, bazı decapod krustaselerin üretim ve yetiştiriciliğinde selenyumun önemini araştıran çalışmalarda yapılmıştır.

Macrobrachium amazonicum türlerinin yemlerinde optimum vitamin E ve selenyum düzeyini belirlemek için 100, 200, 400 mg/kg vitamin E ve 0.5 ile 1 mg/kg selenyum yemlere katılmıştır. Sonuçta 30 günlük beslemeden sonra vitamin E ve selenyumun optimum düzeyleri sırasıyla 200 mg/kg vitamin E ve 0.5 mg/kg selenyum olarak belirlenmiştir. Bu dozların uygulandığı grupta en iyi ağırlık kazancı elde edilmiştir [53]. Yuchuan ve Fayi [54] ise *Penaeus chinensis* diyetlerinde selenyumun artan düzeyine bağlı olarak ağırlık kazancı ve GSH-Px aktivitesini kasta ve hepatopankreasta belirlemiştir. Sonuçta diyetlerde 20 mg/kg selenyum bulunması bu türün büyümesi için optimum bulunmuştur. GSH-Px aktivitesi en iyi bu oranda selenyum içeren diyetlerle belirlenmiştir.

Procambarus clarkii'nin diyetlerine 0.30 ve 1.21 mg/kg yem oranında selenyum katılmış ve vücuttaki birikimi ile antioksidan enzimlere etkisi araştırılmıştır. Sonuçta selenyumun yüksek dozunun düşük dozuna göre en fazla hepatopankreas'ta biriktiği, katalaz, glutatyon peroksidaz ve glutatyon redüktaz aktivitelerinin dişi ve erkeklerde her iki dozda da azaldığı bulunmuştur. Yine bu çalışmalarda dişi ve erkek kerevitlerin selenyuma farklı duyarlılıklar gösterdiği de bildirilmiştir [55].

3.2. Balıklarda selenyumun vücuda alınımı, depolanması ve atılımı

Sularda doğal olarak taşınan selenyumun ($\approx 40-130 \mu\text{g/L}$) sadece $0.1-0.4 \mu\text{g/L}$ arasındaki oranları balıklar tarafından kullanılabilir. Bunun nedeni balıkların anatomik yapısıdır. Sudaki selenyum solungaç tarafından alınmakta, diyetlerdeki selenyum ise karaciğer tarafından depolanmaktadır. Bu nedenle sulardan solungaçlarla alınan fakat yetersiz olan selenyum miktarı mutlaka diyetlerle karşılanmalıdır [10,34].

Sularda selenyumun yüksek düzeyi balıklar için toksik olabilir. Genellikle selenyumun sudaki konsantrasyonu $0.1 \mu\text{g/L}$ 'den daha azdır. Balıklar selenyumun alınımını etkili bir şekilde solungaçları ile yaparlar ve inorganik formda karaciğer dışındaki dokularda depolarlar. Selenit formunda ki selenyum solungaçlardan emilir. Organik formda depolanan selenyum ise besin bileşeni olarak diyetlerde bulunur ve diyetlerdeki toksik düzeyi sınırlıdır [51].

Balıklar için selenyum farklı kaynaklardan elde edilebilir. Balık eti ve deniz ürünleri balıklar için yeteri kadar selenyum sağlayan besin bileşenleri olarak işlev görürler. Bitkisel ürünlerin selenyum içerikleri büyük oranda değişir. Genellikle balık etlerinden elde edilen selenyum miktarı bitkilerden elde edilenden daha düşüktür. Bell ve Cowey [56], balık eti, selenit, selenometionin, selenocistin'nin atlantik salmonlarındaki kullanılabilirliği ile sindirilebilirliğini karşılaştırmışlardır. Sonuçta selenometionin'i en fazla sindirilebilir (% 92), selenyum kaynağı olarak, balık etini ise en az sindirilebilir (% 47) bulmuşlardır. Bitkisel ürünlerle kıyaslandığında balık etinin selenyum içeriği daha azdır. Fakat selenyumu alma ve değerlendirme oranı dikkate alındığında, bitkisel ürünlere nazaran balıklar balık etindeki selenyumu daha iyi değerlendirdiklerinden genellikle daha fazla balık eti yemlere katılır [26].

Farklı balık türlerinde selenyumun karaciğer, ovaryum, yumurta, kas ve bütün vücutta biriktiği ifade edilmiştir. Yine balıkların selenyum metabolizması türler arasında farklılıklar gösterebilir [57-59].

Balıklarda selenyumun en yüksek konsantrasyonu plazmada olduğundan, plazma selenyumun taşınmasında oldukça önemlidir.

Organlardaki selenyum konsantrasyonu diyetteki selenyumun yapısı ve miktarı ile değişir. Alabalıklarda selenyum konsantrasyonunun en yoğun olduğu organlar sırasıyla böbrek (0.35 mg Se/kg) ve karaciğerdir [30].

Balıklardaki selenyum metabolizması vücuda nasıl alındığına bağlıdır. Diyetle alınan selenyum karaciğere taşınıp depolanırken sudan solungaçlarla alınan selenyum karaciğer dışındaki bütün organlara taşınır. Selenit formu solungaçlar tarafından etkili bir şekilde absorbe edilir. Selenyumun atılımı balıklarda tam olarak bilinmemektedir, fakat böbrekler yoluyla üriner sistemle, solungaçlarla, solunum yoluyla ve dışkıyla atılmaktadır [30].

3.3. Balıklarda selenyum yetersizliği ve belirtileri

Yetiştiricilikte kullanılan ticari diyetlerin çoğunda selenyum yeterli düzeyde mevcuttur. Fakat hastalık ve stres durumunda selenyumun düzeyi yetersiz olabilir. Balıklarda diğer canlılarda olduğu gibi selenyum eksikliğiyle GSH-Px aktivitesinde düşme meydana gelir. Balıklarda selenyum eksikliğinin neden olduğu semptomlar Tablo 3' de verilmiştir [34,60].

Selenyum eksikliği balıklarda büyümede gerilemeye neden olur. Yetersiz selenyum içeren yemlerle beslenen salmon yavrularında mortalite gözlenmiş, fakat 0.1 mg Se/kg diyet (yem) ve $500 \text{ mg vitamin E/kg}$ yem içeren diyetlerle beslendiğinde mortalite önlenmiştir. Yine 26 hafta boyunca yetersiz selenyum içeren yemlerle beslenen Atlantik salmonlarda letarji, iştahsızlık, kas yapısında bozukluklar ve mortalite gözlenmiştir [28].

Salmon balıklarında selenyum ve vitamin E eksikliğinin Hitra hastalığına neden olduğu belirtilmiştir [26,61]. Muskular distrofi, miyokardiyal dejenerasyon, anemi, hemoraji, perikardiyumda ve peritoneal boşlukta sıvı hitra hastalığının semptomları olup dolayısıyla selenyum eksikliğinde görülebilecek semptomlardır. Bell ve diğ. [62] selenyuma bağlı olarak oksidatif olayları Atlantik salmonlarda araştırmış, sonuçta, selenyum ve vitamin E eksikliğinde düşük hematokrit değer ve hemolitik oranda artma, GSH-Px aktivitesinde düşme, glutatyon transferaz ve piruvat kinaz aktivitesinde artma belirlemiştir.

Tablo 3. Balıklarda vitamin E miktarına bağlı olarak selenyum eksikliğinde görülen bozukluklar [34].

Balık Türü ve Büyüklüğü	Selenyum (mg/kg)	Vitamin E (mg/kg)	Eksiklik Semptomları
Atlantik salmon (0.10 gr)	0.1	0.5	GSH-Px aktivitesinde azalma, Mortalite, Muskular distrofi
Kanal Yayın (0.75 gr)	0.06	30	Büyümede yavaşlama
Atlantik salmon (6 gr)	0.17	40	Büyümede yavaşlama, Normal olmayan eritrositler, GSH-Px aktivitesinde yavaşlama
Kanal Yayın (10.9 gr)	0.06	11	Eritrosit peroksidasyonunda artış, hepatik GSH-Px aktivitesinde düşme, Süperoksit anyon üretiminde azalma
Alabalık (27 gr)	0.025	63	PCV'de düşme, hepatik E oranında düşme, hepatik ve plazma Se oranında düşme, Glutatyon transfeaz aktivitesinde artma
Kanal Yayın (80 gr)	0.06	25	Büyüme, Anemi, myopatli, exudative diathesis, mortalitede düşme hepatik GSH-Px'de düşme, hepatik glutatyon transferaz'da düşme

Tablo 4. Selenyumun toksisitesi ve balıklardaki belirtileri [34].

Balık Türü	Selenyumun toksik düzeyi mg/kg	Selenyumun uygulanan formu	Toksik etkisi
<i>Pimephales promelas</i>	20	Selenit, Selenat	Büyümede gerileme, İştah azalması
<i>Lepomis macrochirus</i>	33.3	Selenometionin	Üreme veriminde azalma
<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	9.6	Selenometionin	Büyümede yavaşlama
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	13	Sodyum selenit	Tuzluluğa dirençte artış
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	13.6	Sodyum selenit	Büyümede yavaşlama Mortalite, Dengesiz yüzme, Karaciğerde diskolarasyon
<i>Lepomis macrochirus</i>	30	Selenometionin, Selenit	Tuzluluğa dirençte artış
<i>Lepomis macrochirus</i>	13.6	Mayflies (<i>Hexagenia nymphs</i>)'lerden elde edilen selenyum	Yumurta ve spermada teratogenesis (Organik selenyum daha toksik)
<i>Morone saxalitis</i>	38.6	Red shiners (<i>Notropis lutrensis</i>)'lerden elde edilen selenyum	Mortalite, Eksoftalmus, Ödem, Denge bozukluğu, Abnormal eritrosit, karında şişme
<i>Lepomis macrochirus</i>	13	Selenometionin	Abnormal karaciğer, Böbrekte bozukluk, Ağırlık kaybı, kondüsyon faktöründe azalma, Abnormal davranışlar
			Kondüsyon faktöründe azalma

Sularda doğal olarak taşınan selenyumun balıkların gereksinimi için yeterli olmadığı (< 0.1-0.4 µg/L) belirtilmiştir. Çünkü selenyumun minimum düzeyinin balık büyüklüğüne göre 0.5 µg/L olması gerekmektedir [34].

3.4. Balıklarda selenyum toksisitesi

Diyetlerdeki selenyumun yüksek düzeyi balıklarda toksik etkiler gösterir. Bu etkiler büyümede yavaşlama, yetersiz beslenme ve mortalitede artma şeklinde ortaya çıkar. 13-15

mg/ kg diyetten daha fazla selenyum içeren yemlerle beslenen balıklarda selenyum toksik olabilir [26,31,59,63].

Aşırı selenyum balıkların gonadında birikir ve gelişip yeni organizmaya dönüşecek olan yumurtaların azalmasına neden olur. Selenyumun aşırı tüketmesiyle proteinlerin yapısı bozulur, gelişmekte olan larvalarda teratogenez oluşur. Selenyum toksisitesi ve balıklardaki belirtileri Tablo 4' de verilmiştir [34].

Uzun süre yapısında 3 mg selenyum bulunan diyetlerin balıklar tarafından alınması zararlı olabilir [30]. 10 mg'den fazla selenyum alınan alabalıklarda renal kalsinoz geliştiği belirtilmiştir [51]. Hicks ve diğ. [64] yetersiz selenyum içeren yemlerle beslenen gökkuşağı alabalıklarında nefrokalsinoz, renal kanallarda dejenerasyon ve inflamasyon gözlenmiştir.

4. Sonuç

İz elementler balıkların normal metabolizması için gerekli esansiyel kimyasal elementlerdir. Bu elementler yalnızca iz miktarda gereklidir ve diyetlerde optimum düzeyde bulunmalıdır.

Özellikle balıkların sağlıklı ve iyi gelişebilmeleri için önem taşıyan iz elementler yetiştiricilikte çok önemli bir konu olarak görülmektedir. Balıkların iz element ihtiyaçları ve bu elementlerin fizyolojik fonksiyonları hakkında bilgilerde sınırlıdır.

En önemli iz elementlerden biri olan selenyumun, balıkların normal büyüme ve fizyolojik fonksiyonları için oldukça gerekli olduğu görülmektedir. Enzimlerin yapısına girmesi, bağışıklık sisteminin bir parçası olması, ağır metal zehirlenmelerine karşı koruyucu etkiye sahip olması, enfeksiyonlara karşı vücut direncini artırması, vitaminlerin etkinliğini artırması gibi özellikleri nedenleriyle selenyum mutlaka diyetlerde optimum düzeyde yer almalıdır. Kültür ortamlarında sulardaki selenyum düzeyinin balıklar için yeterli olmadığı ve mutlaka yemlerle alınması gerektiği de göz önünde bulundurulmalıdır. Aşırı selenyum alınımının toksik etkiler oluşturacağı da unutulmamalıdır.

5. Kaynaklar

1. Sarı, M. ve Çakmak, M.N. (1994). Balık Besleme, Fırat Üniversitesi Yayınları, No:37, Elazığ, 270s.

2. Köprücü, K. (2008). Balık Besleme, Fırat Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Balık Besleme Ders Notları, 151 s.
3. Çetinkaya, O. (1995). Balık Besleme, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Yayın No: 9, Van, 137s.
4. Wang, Y., Han, J., li, W. and Xu, Z. (2007). Effect of different selenium source on growth performances, glutathione peroxidase activities, muscle composition and selenium concentration of allogynogenetic crucian carp (*Carassius auratus gibelise*). *Anim. Feed Sci. Tech.*, **134**: 243-251.
5. Choi, Y.J., Kim, N.N., Shin, H.S., Park, M.S., Kil, G.S. and Choi, C.Y. (2013). Effects of waterborne selenium exposure on the antioxidant and immunological activity in the goldfish, *Carassius auratus*. *Mol. Cell. Toxicol.*, **9**: 365-373
6. Ateşşahin, A. (1999). Deneysel olarak selenyum zehirlenmesi oluşturulan koyunlarda kan ve doku selenyum düzeylerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 60s.
7. Jaramillo, F. (2006). Selenium Nutrition of *morone* hybrids including dietary requirements, bioavailability, toxicity and effects on immune responses and disease resistance. Doctor of Philosophy Thesis, Texas A&M University, 100p.
8. Batı, B. (1991). Selenyumun β -Fenilditiyokarbazik Asit ile Spektrofotometrik Tayini. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 72s.
9. Karadaş, F. (2001). Broyler Rasyonlarına Değişik Düzeylerde Katılan Organik Selenyumun Besi Performansı ve Karkas Kalitesine Etkileri Üzerine Bir Araştırma. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 62s.
10. Özmen, H. (1997). Yemlerle Verilen Selenyumun Sazan (*Cyprinus carpio* L.) Üzerine Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s.
11. Baker, D.C., James, L.F., Hartley, W.J., Panter, K.E., Maynard, H.D. and Pfister, J. (1989). Toxicosis in Pigs Fed Selenium-Accumulating Astragalus Plant Species or Sodium Selenate. *Am. J. Vet. Res.*, **50**: 1369-1399.
12. Kumpulainen, J.T. (1993). Selenium in foods and diets of selected countries. *J. Trace Elem. Electrolytes Healt Dis.*, **7**: 107-108.
13. Behne, D., Gessner, H. and Kyriakopoulos, A. (1996). Information on the selenium status concentrations in blood fractions, hair and nails. *J. Trace Element Med. Bio.*, **10**: 174-179.
14. Lovell, T. (1998). Nutrition and Feeding of Fish. Kluwer Academic Publishers, ABD, 267p.
15. Üstdal, M., Karaca, L., Türköz, Y., Kuş, S. ve Paşaoğlu, H. (2003). Biyokimya. Medipres Matbaacılık Ltd. Şti., Malatya, 673s.

16. Sözbilir, N.B. ve Bayşu, N. (2008). Biyokimya. Güneş Tıp Kitapevleri, Ankara, 632s.
17. Mckenzie, R.C., Arthur, J.R., Miller, S.M, Raffery, T.S. and Beckett, G.J. (2002). "Selenium and the Immune System" in Nutritional and Immune Function, (Ed) Calder, C.F., Field, C.J. and Gill, H.S., CAB International, 229-250.
18. Lin, Y.H. and Shiau, S.Y. (2007). The effects of dietary selenium on the oxidative stress of grouper, *Epinephelus malabaricus*, fed high copper. *Aquaculture*, **267**: 38-43.
19. Mckenzie, R.C. (2000). Selenium, ultraviolet radiation and the skin. *Clin. Exp. Dermatol.*, **25**: 1-7.
20. Mckenzie, R.C., Raffery, T.S. and Beckett, G.J. (1998). Selenium: an essential element for immune function. *Immunol. Today*, **19**: 342-345.
21. Trenam, C.W., Blake, D.R. and Morris, C.J. (1992). Skin inflammation: reactive oxygen species and the role of iron. *J. Invest. Dermatol.*, **99**: 675-682.
22. Kremidjian-Schumacher, L., Roy, M., Wishe, H.I., Cohen, M.W. and Stotzky, G. (1996). Supplementation with selenium augments the functions of natural killer and lymphokine-activated killer cells. *Biol. Trace Elem. Res.*, **52(3)**: 227-239.
23. Dreher, I., Jakobs, T.C. and Köhrle, J. (1997). Cloning and characterization of the human selenoprotein P promoter. *J. Biol. Chem.*, **272**: 29364-29371.
24. Irwin, R.J., Mouwerk, M.V., Stevens, L., Seese, M.D. and Basham, W. (1997). Environmental contaminants encyclopedia selenium entry. National Park Service, water resources divisions, water operations branch, Colorado, 114p.
25. Foster, L.H. and Summer, S. (1997). Selenium in health and disease: A review. *Rev. Food Sci. Nutr.*, **37**: 211-228.
26. Watanabe, T., Kiron, V. and Satoh, S. (1997). Trace minerals in fish nutrition. *Aquaculture*, **151**: 185-207.
27. Sarı, M., Çerçi, H., Deniz, S., Şahin, K., Seven, P.T., Şahin, N., Çiftçi, M., Bolat, D., Önal, A., Azman, A.M., Güler, T., Karslı, M.A., Nursoy, H. ve Bingöl, T.N. (2008). Hayvan Besleme ve Besleme Hastalıkları. Medipres Matbaacılık Yayıncılık LTD. ŞTİ., 520s.
28. Poston, A.H., Combs Jr., F.G. and Leibovitz, L. (1976). Vitamin E and Selenium Interrelations in the diet of Atlantic Salmon (*Salmo salar*): Gross, Histological and Biochemical Deficiency Signs. *J. Nutr.*, **106**: 892-904.
29. Bell, J.G., Pirie, B.J.S., Adron, J.W. and Cowey, B.C. (1986). Some effects of selenium deficiency on glutathione peroxidase (EC 1.11.1.9) activity and tissue pathology in Rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Brit. J. Nutr.*, **55**: 305-311.
30. Hilton, J.W., Hodson, P.V. and Slinger, S.J. (1980). The requirement and toxicity of selenium in Rainbow trout (*Salmo gairdner*). *J. Nutr.*, **110**: 2527-2535.
31. Gatlin III, D.M. and Wilson, R.P., 1984, Dietary selenium requirement of fingerling Channel catfish. *J. Nutr.*, **114**: 627-633.
32. Wang, C. and Lowell, R.T. (1997). Organic selenium sources, selenomethionine and selenoyeast, have higher bioavailability than an inorganic selenium source, sodium selenite, in diets for channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Aquaculture*, **152**: 223-234.
33. Lin, Y.H. and Shiau, S.Y. (2005). Dietary selenium requirements of juvenile grouper, *Epinephelus malabaricus*. *Aquaculture*, **250**: 356-363.
34. Cotter, P. (2006). Dietary selenium in cultured hybrid striped bass. Master Thesis, The Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 101p.
35. Hilton, J.W. (1989). The interaction of vitamins, minerals and diet composition in the diet of fish. *Aquaculture*, **79**: 223-224.
36. Oberbach, H. and Hartfiel, W. (1988). Untersuchungen zum α -tocopherol-und selenbedarf von rosenbogen-forellen (*Salmo gairdneri*, L.) und pathologische Längelscheinungen bei Aufnahme einer polyensäurereichen Ration. *Fat. Sci. Technol.*, **90**: 97-101.
37. Gatlin III, D.M., Poe, E.W. and Wilson, R.P., 1986, Effects of singular and combined dietary deficiencies of selenium and vitamin E on Fingerling Channel Catfish (*Ictalurus punctatus*). *J. Nutr.*, **116**: 1061-1067.
38. Kim, K.W., Wang, X., Choi, S.M., Park, G.J., Koo, J.W. and Bai, S.C. (2003). No synergistic effects by the dietary supplementation of ascorbic acid, α -tocopheryl acetate and selenium on the growth performance and challenge test of *Edwardsiella tarda* in fingerling Nile Tilapia, *Oreochromis niloticus* L. *Aquac. Res.*, **34**: 1053-1058.
39. Ahmad, M.H., El-Marakby, H.I., Seden, M.E.A., Abdel-Tawwab, M. and Abou-El-Atta, M.E. (2006). The use of organic selenium in practical diets for Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.): effect on growth performance, feed utilization, whole-body composition and entropathogenic *Aeromonas hydrophila*-challenge. 7th International Symposium on Tilapia in Aquaculture, Boca Del Rio, Veracruz, Mexico, 95-107.
40. Abdel-Tawwab, M., Mousa, A.A.M. and Abbass, F.E. (2007). Growth performance and physiological response of African catfish, *Clarias gariepinus* (B.) fed organic selenium prior to

- exposure to environmental copper toxicity. *Aquaculture*, **272**: 335-345.
41. Bay, S., Vidal, D. and Schlenk, D. (2002). Effects of selenium accumulation on larval Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Southern California Coastal Water Research Project Technical Report, 33p.
 42. Lall, S.P. (2002). "The minerals" in Fish Nutrition, (Ed) J.E., Halver, R.E. Hardy (Editors), Third Edition, Academic Press, New York, 260-305.
 43. National Research Council (NRC) (1997). Nutrient Requirements of Fish. Washington, D.C, USA, National Academic Press, 71p.
 44. Durve, V.S. and Lovell, R.T. (1982). Vitamin C and disease resistance in Channel Catfish (*Ictalurus punctatus*). *Canadian J. Fish. Aquat. Sci.*, **39(7)**: 948-951.
 45. Li, Y. and Lovell, R.T. (1985). Elevated levels of dietary ascorbic acid increase immune responses in Channel catfish. *J. Nutr.*, **115**: 123-131.
 46. Li, M.H., Jahnson, M.R. and Robinson, E.H. (1993). Elevated dietary vitamin C concentrations did not improve resistance of channel carfish, *Ictalurus punctatus*, against *Edwardsiella ictaluri* infection. *Aquaculture*, **117**: 303-312.
 47. Wise, D.J., Tomasso, J.R., Gatlin III, D.M., Bai, S.C. and Blazer, V.S. (1993). Effects of dietary selenium and vitamin E on red blood cell peroxidation, glutathione peroxidase activity, and macrophage superoxide anion production in Channel catfish. *J. Aquat. Anim. Health*, **5**: 177-182.
 48. Hardie, L.J., Fletcher, T.C. and Secombes, C.J. (1990). The effect of vitamin E on the immune response of the atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Aquaculture*, **87**: 1-13.
 49. Navarre, O. and Halver, J.E. (1989). Disease resistance and humoral antibody production in Rainbow trout fed high levels of vitamin C. *Aquaculture*, **79**: 207-221.
 50. Salte, R., Asgard, T. and Liestol, K. (1988). Vitamin E and selenium prophylaxis against "Hitra disease" in farmed Atlantic salmon a survival study). *Aquaculture*, **75**: 45-55.
 51. Hilton, J.W. and Hodson, P.V. (1983). Effects of increased dietary carbohydrate on selenium metabolism and toxicity in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J. Nutr.*, **113**: 1241-1248.
 52. Poppe, T.T., Hastein, T., Froeslie, A., Koppanz, N. and Norheim, G. (1986). Nutritional aspects of haemorrhagic syndrome "hitra disease" in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Dis. Aquat. Organism*, **1**: 155-162.
 53. Sampaio, F.G., Kleeman, G.K., Carmo e Sà, M.V.de, Pereira, A. da S., Barros, M.M., Pezzato, L.E. (2004). Dietary level of vitamin E and selenium on diets for post larvae of *Macrobrachium amazonicum*. *Acta Sci.-Animal Sci.*, **26(1)**: 129-135.
 54. Yuchuan, T. and Fayi, I. (1993). Selenium requirement of shrimp *Penaeus chinensis*. *Chin. J. Oceanol. Limn.*, **11(3)**: 249-253.
 55. Elia, A.C., Dörr, A.J.M., Prearo, M. and Abete, M.C. (2007). Detoxification enzymes of freshwater crayfish *Procambarus clarkii* fed a diet enriched in selenium: Preliminary results. *Mar. Freshw. Behav. Phy.*, **40(3)**: 195-199.
 56. Bell, J.G. and Cowey, B.C. (1989). Digestibility and bioavailability of dietary selenium from fish meal, selenite, selenomethionine and selenocystine in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquaculture*, **81(1)**: 61-68.
 57. Lorentzen, M., Maage, A. and Julshamn, K. (1998). Supplementing copper to a fish meal based diet fed to Atlantic salmon parr affects liver copper and selenium concentrations. *Aquacult. Nutr.*, **4**: 67-72.
 58. Goldstein, R.M. and DeWeese, R.L. (1999). Comparison of trace element concentrations in tissue of common carp and implications for monitoring. *J. Am. Water Resour. As.*, **35(5)**: 1133-1140.
 59. Hamilton, J.S. (2003). Review of residue-based selenium toxicity thresholds for freshwater fish. *Ecotox. Environ. Safe.*, **56**: 201-210.
 60. Palace, V.P., Spallholz, J.E., Holm, J., Wautier, K., Evans, R.E. and Baron, C.L. (2004). Metabolism of selenomethionine by Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) embryos can generate oxidative stress. *Ecotox. Environ. Safe.*, **58**: 17-21.
 61. Fjoelstad, M. and Heyeraas, A.L. (1985). Muscular and myocardial degeneration in cultured Atlantic salmon, *Salmo salar* L., suffering from "hitra disease". *J. Fish. Dis.*, **8**: 173-182.
 62. Bell, J.G., Cowey, B.C., Adron, J.W. and Pirie, B.J.S. (1987). Some effects of selenium deficiency on enzyme activities and indices of tissue peroxidation in Atlantic salmon parr (*Salmo salar*). *Aquaculture*, **65**: 43-54.
 63. Orun, İ., Talas, Z.S., Özdemir, İ., Alkan, A. and Erdoğan, K. (2008). Antioxidative role of selenium on some tissues of (Cd²⁺, Cr³⁺)- induces rainbow trout. *Ecotox. Environ. Safe.*, **71**: 71-75.
 64. Hicks, B.D., Hilton, J.W. and Ferguson, H.W. (1984). Influence of dietary selenium on the occurrence of nephrocalcinosis in the rainbow trout, *Salmo gairdneri* R. *J. Fish. Dis.*, **7**: 379-389.

***Chlamydomonas* Suşlarının Farklı Kültür Besi Ortamları ve Doğal Mineralli Su Kullanılarak Biyomas ve Üreme Oranlarının Artırılması**

Dilek YALÇIN DUYGU^{*1}, Tülay ÖZER²

¹Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Beşevler, ANKARA
²Ahi Evran Üniversitesi, Kaman Yüksek Okulu, Gıda İşleme Bölümü, KIRŞEHİR
*dilekduygu06@hotmail.com

(Geliş/Received: 06.03.2018; Kabul/Accepted: 03.08.2018)

Özet

Bu çalışmada; mikroalg kültürlerinin üremeleri üzerine farklı besi ortamlarının etkileri ve farklı suşların üreme kabiliyetleri gözlemlenmiştir. *Chlamydomonas* fotosentetik, tek hücreli, ökaryotik yeşil algdir. Genetik, biyokimyasal ve fotosentez çalışmalarında hızlı büyümesi, kısa üreme döngüsüne sahip olması ve düşük maliyetli kültürünün yapılabilmesi nedeniyle cazip bir çalışma materyalidir. Çalışmamızda tatlı su birikintilerinden toplanan örneklerden *Chlamydomonas* cinsine ait iki suş izole edilmiştir. İzole edilen bu suşlar laboratuvar şartlarında, BG 11 ve Allen besi ortamları ile, doğal mineralli su kullanılarak üretilmiştir. Farklı besi ortamlarının *Chlamydomonas*'ın üreme dinamikleri üzerindeki etkileri hücre yoğunluğu, klorofil-*a*, kuru ağırlık ve optik yoğunluk tayinleri ile yapılmıştır. *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşu en iyi gelişmeyi Allen besi ortamında göstermiştir. *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşunun Allen besi ortamındaki hücre yoğunluğu ($3,95 \times 10^6$ hücre/mL), klorofil-*a* miktarı ($3,166 \mu\text{gL}^{-1}$), kuru ağırlık ($0,5347 \text{ g/mL}$) ve 685 nm 'de optikal yoğunluk ($0,5115 \text{ d}^{-1}$) olarak en yüksek bulunmuştur. *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşunun en iyi gelişmesi ise BG 11 besi ortamında olmuştur. *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşunun BG 11 besi ortamındaki hücre yoğunluğu ($6,0 \times 10^6$ hücre/mL), klorofil-*a* miktarı ($6,343 \mu\text{gL}^{-1}$), kuru ağırlığı ($0,5425 \text{ g/mL}$) ve 685 nm 'de optikal yoğunluğu ($0,7986 \text{ d}^{-1}$) olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: *Chlamydomonas*, Mikroalg, Hücre Yoğunluğu, Üreme Dinamikleri, Kültür Şartları

Increasing Biomass and Growth Rates of *Chlamydomonas* Strains Using Different Culture Media and Natural Mineral Water

Abstract

In this study, the effects of different mediums on the growth of different strains of *Chlamydomonas* was observed. *Chlamydomonas* is a photosynthetic, unicellular, eukaryotic green alga. It is an attractive study material because of its rapid growth, short growth cycle, and cost-efficient cultures for genetic, biochemistry and photosynthesis. In our study, two strains belonging to *Chlamydomonas* were isolated from samples collected from freshwater deposits. These strains were produced from natural mineral water, BG 11 and Allen media under laboratory conditions. The effects of different media on the growth dynamics of *Chlamydomonas* were determined by cell density, chlorophyll-*a*, dry weight and optical density. Allen medium is the best growth medium for *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) strain. The cell density (3.95×10^6 cells/mL), chlorophyll-*a* concentration ($3.166 \mu\text{gL}^{-1}$), dry weight (0.5347 g/mL), and optical density at 685 nm (0.5115 d^{-1}) were maximum for *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) strain on the Allen medium. *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) strain showed its best growth in the BG 11 medium. The cell density (6.0×10^6 cells/mL), chlorophyll-*a* concentration ($6.343 \mu\text{gL}^{-1}$), dry weight (0.5425 g/mL), and optical density at 685 nm (0.7986 d^{-1}) were found in *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) strain growing on the BG 11 medium.

Keywords: *Chlamydomonas*, Microalgae, Cell Density, Growth Dynamics, Culture Conditions

1. Giriş

Algler, sucül ekosistemlerde güneş ışığı ve karbondioksiti kullanarak organik moleküller sentezleyen birincil üreticiler olarak önemli ekolojik rol oynamaktadırlar [1,2]. Mikroalgler deniz, tatlı su ve karasal ortamlar gibi çok çeşitli

habitatlarda yaşayan, mikroskobik organizmalardır. Ökaryotik mikroalgler ve siyanobakteriler, gıda ve yakıt üretimi için yakın gelecekte umut verici organizmalar olarak görülmektedirler. Mikroalgler, hızlı büyümeleri, yüksek üreme hızları ile biyoteknoloji alanında ilaç ve kozmetik sanayi, su ürünleri

yetiştiriciliği, atıksuların arıtımı gibi birçok alanda hammadde olarak kullanılmaktadırlar [3,4]. *Chlamydomonas*, tatlı ve tuzlu sularda yaşayan, yaklaşık 500 tür içeren, tek hücreli ve hareketli bir mikroalgdır. Hücreler genellikle küresel, oval veya dikdörtgen biçimli olmakla birlikte, elipsoidal, piriform gibi diğer formları da mevcuttur. Hücre duvarı ince ve pürüzsüz olup, selülozdan oluşur. Hücre duvarının en büyük yapısal bileşeni glikoproteindir. *Chlamydomonas* türleri biyomaslarında lipitler, yağ asitleri, vitaminler, karotenoidler ve diğer hücresel bileşikleri biriktirir ve algal biyohidrojen ile biyofuel üretiminde değerlendirilmektedir [5,6]. *Chlamydomonas* genetik çalışmalar, hücre etkileşimi, çevresel koşulların değişimi ile tepki mekanizması çalışmaları, hücre ve moleküler biyoloji araştırmaları için güçlü bir model sistemi oluşturmaktadırlar [7]. Ayrıca, biyoteknoloji ve çeşitli endüstri alanlarında kullanılan değerli hammaddelerin üretimi ve biodizel üretimi için biyokütle üretiminde kullanılmaya başlanmıştır [8,9,10]. *Chlamydomonas* türleri farklı ortamlarda yaşayabilir, çevresel kısıtlamalara karşı adaptasyonu yüksek ve hızlıdır. Laboratuvar ortamlarında ucuz besi yerlerinde hızlı ve kolay ürettiği için çalışma materyali olarak tercih edilmektedirler [11,12,13]. *Chlamydomonas*'ın bütün bu özellikleri göz önüne alındığında çalışmalarımız bu tür üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmanın temel amacı, *Chlamydomonas* türlerinin tatlısu ortamlarından izole edilmesi, laboratuvar koşullarında üretimlerinin yapılması ve farklı besi yerlerinin üreme dinamikleri üzerindeki etkilerinin araştırılmasıdır.

2. Materyal ve Metot

2.1. İzolasyon ve kültür koşulları

Chlamydomonas, önceki çalışmalarımızda Ankara ilindeki (Türkiye) çeşitli tatlısu birikintilerinden toplanan örneklerden izole edilmişlerdir. Suşların izolasyonlarında tek hücreden üretme yöntemi kullanılmış [14,15] ve iki suş izole edilmiştir. Bu suşlar, Ahi Evran Üniversitesi (AEU-CCA) kültür koleksiyonunda muhafaza edilmekte olup, *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) ve *Chlamydomonas* sp.2

(CCA02Chl02) olarak kodlanmıştır. Önceki çalışmalarımızda, bu izolatların moleküler karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ve Polymerase Chain Reaction (PCR) kullanılarak belirlenmiştir. Kültürler, BG 11 ve Allen besi yeri ile doğal mineralli suya (MS) (Beypazarı Doğal Maden Suyu®) 270 ml besi ortamı + 30 ml süspanse kültür olacak şekilde ekilmişlerdir. Denemeler sırasında kullanılan sentetik besi ortamlarının ve doğal maden suyunun kimyasal bileşimi Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Doğal maden suyunun kimyasal kompozisyonu

Anyonlar (mg/L)	Katyonlar (mg/L)
SO ₄ 147.300	Na 152.812
Cl 19.525	Ca 172.344
HCO ₃ 1.415.200	Mg 138.578
H ₂ SiO ₃ 52.100	Fe-Al 4.816

Işık kaynağı (50 µmol.m⁻².s⁻¹) kültürler 22 cm uzaklıkta yatay olarak yerleştirilmiş, 16 aydınlık: 8 karanlık ışık periyodu uygulanmış ve 22-25°C'de oda sıcaklığında kültüre edilmişlerdir. Besi ortamlarının pH'ı 6.5-7'ye ayarlanmıştır. Kültürlerin yetiştirilmesinde kesikli kültür sistemi kullanılmış ve bütün testler üç paralelli olarak yapılmıştır.

Tablo 2. BG 11 ve Allen Besi ortamlarının kimyasal kompozisyonları

Makroelementler	Besi Ortamı Kompozisyonu		
	BG 11 (g/L)	ALLEN (g/L)	(ml)
NaNO ₃	1,5	1,5 g	
K ₂ HPO ₄	0,04	-	
K ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	-	6 g/L	5 ml
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,075	6 g/L	5 ml
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,036	2,5 g/L	10 ml
Citric acid	0,006	4,8 g/L	1 ml
Ferric ammonium citrate	0,006	-	
EDTA (disodium salt)	0,001	-	
Na ₂ CO ₃	0,02	4 g/L	5 ml
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	-	4,64 g/L	10 ml
Trace metal miks A5	1.0 ml	-	
P-IV metal solüsyonu	-	1 ml	
Distile su	1.0 L	200 ml	
Trace Metal miks A5		P-IV metal solüsyonu	
H ₃ BO ₃	2,86	Na ₂ EDTA·2H ₂ O	0,75 g
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1,81	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,041 g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,222	ZnCl ₂	0,005 g
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0,39	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0,097 g
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,079	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,004 g
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	49,4	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,002 g
Distile su	1.0 L	Distilled water	1.0 L

2.2 Mikroalg üremesinin tespiti

Chlamydomonas suşlarının toplam üreme miktarları hücre sayımları, klorofil-a, kuru ağırlık ve optikal yoğunluk tayini ile tespit edilmiştir. Hücre yoğunluğu (hücre/mL) Thoma lamında 16 kareye düşen hücrelerin sayılmasıyla yapılmıştır. Hücre sayımı ve optik yoğunluk ekim anında, 1, 3, 5, 8, 10, 12 ve 15. günlerde gerçekleştirilmiştir. Hücre yoğunlukları aşağıda verilen eşitlik (2.1)'e göre hesaplanmıştır [16]:

$$HY = \frac{T \times 4000}{16} \quad (2.1)$$

(T: 16 kareye düşen toplam hücre sayısı; 4000: bir karenin hacmi)

Mikroalg örneklerin biyokütlesinin klorofil-a tayinleri 15. günün sonunda, metanol metodu kullanılarak yapılmıştır [17]. Önceden kurutulmuş ve tartılmış cam elyaf filtresinden (Whatman GF/C) 10 mL mikroalg kültürü süzülüş, 105°C'de 24 saat kurutulularak tartılmış ve kuru ağırlık tayini gerçekleştirilmiştir [18]. Maksimum absorpsiyon, spektrofotometre (Biochrom Libra S22) kullanılarak, kültür örneğinin 600 ila 800 nm arasında taranması ile incelenmiştir [19]. Optikal yoğunluk *Chlamydomonas* (CCA02Chl01) ve (CCA02Chl02) suşları için 685 nm olarak tespit edilmiştir. Doğrusal regresyon denkliği, optik yoğunluk ile hücre yoğunluğu arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla elde edilmiştir [20]. Üreme kinetikleri kullanılarak spesifik üreme oranı ve hücrelerin ikilenme süreleri eşitlik (2.2) ve (2.3)'teki formüllere göre hesaplanmıştır [21].

$$\mu = \frac{\ln X_2 - \ln X_1}{t} \quad (2.2)$$

(μ : Spesifik üreme oranı - X_1 ve $X_2 = t_1$ ve t_2 'deki biyomas konsantrasyonu)

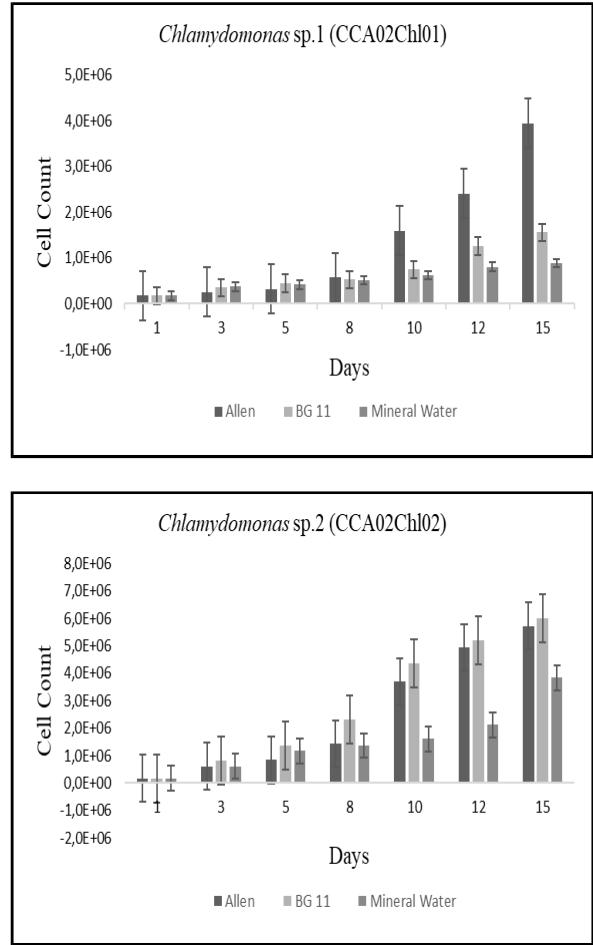
$$DT = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (2.3)$$

(DT: İkilenme süresi)

3. Sonuçlar

Chlamydomonas, Chlorophyceae sınıfına mensup olup, ~10 mikron çapında, tek hücreli, ökaryotik yeşil algidir. *Chlamydomonas* biflagellate, ellipsoidal, tek ya da büyük bir parietal kloroplasta sahip ve küresel hücre

şekline sahiptir [22,23]. Bu çalışmada, *Chlamydomonas* (CCA02Chl01) ve (CCA02Chl02) suşlarının farklı kültür besi ortamındaki hücre sayısı, klorofil-a, optik yoğunluk ve kuru ağırlığın tespit edilmesi amaçlanmıştır, benzer başlangıç inokulumları tüm kültür koşullarına uygulanmasına rağmen farklı büyüme oranları gözlenmiştir. *Chlamydomonas* (CCA02Chl01) ve (CCA02Chl02) suşlarının hücre sayımları mikroskop altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).

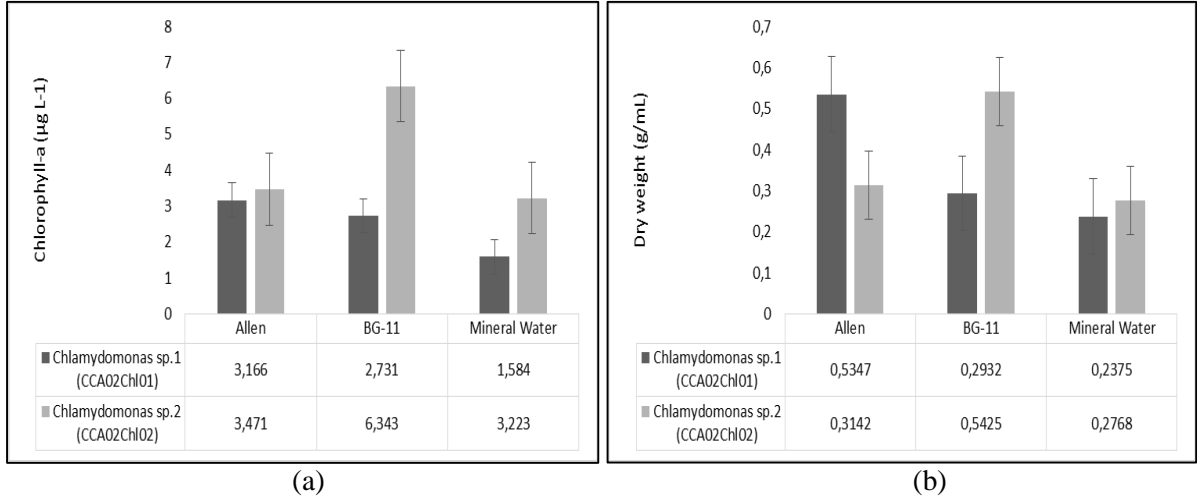


Şekil 1. Hücre yoğunluğu (hücre/mL) *Chlamydomonas* (CCA02Chl01) ve (CCA02Chl02). Hata çubukları $n=3$ için standart sapmayı temsil etmektedir.

Hücre yoğunluğu; *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşu için Allen besi ortamında ($3,95 \times 10^6$ hücre/mL), *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşunda BG 11 besi ortamında ($6,0 \times 10^6$ hücre/mL) maksimum hücre sayısı olarak tespit edilmiştir (Tablo 3). Klorofil-a

içeriği (Şekil 2a) çalışmanın 15. günü yapılmış olup, *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşunda Allen besi ortamında ($3.166 \mu\text{g L}^{-1}$), *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşunda BG 11 besi ortamında ($6.343 \mu\text{g L}^{-1}$) en yüksek olarak ölçülmüştür. 15. günün sonunda en

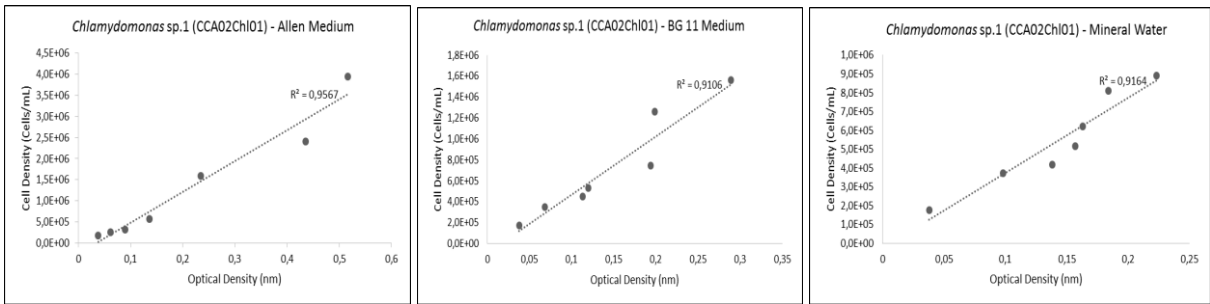
yüksek kuru ağırlık *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşu için Allen besi ortamında (0.5347 g/mL) olarak tespit edilirken, *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşu için en yüksek kuru ağırlık BG 11 besi ortamında (0.5425 g/mL) olarak ölçülmüştür (Şekil 2b).



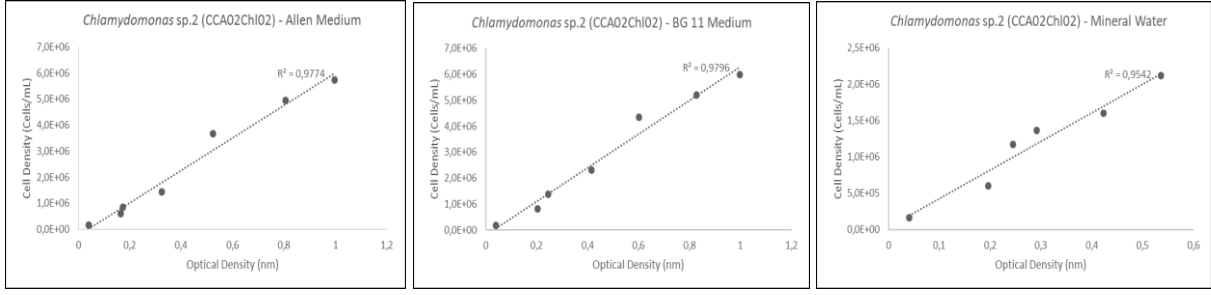
Şekil 2. (a) Klorofil-a ($\mu\text{g L}^{-1}$); (b) kuru ağırlık (g/mL); Hata çubukları $n=3$ için standart sapmayı temsil etmektedir.

Chlamydomonas (CCA02Chl01 ve CCA02Chl02) suşlarının absorbans ve hücre yoğunluğu arasındaki ilişkiye ait kalibre edilmiş veriler aşağıdaki (Şekil 3 ve 4)'te gösterilmiştir. Pearson korelasyon katsayısı kullanılarak, *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) [Allen ($R^2=0.9567$), BG 11 ($R^2=0.9106$), MS

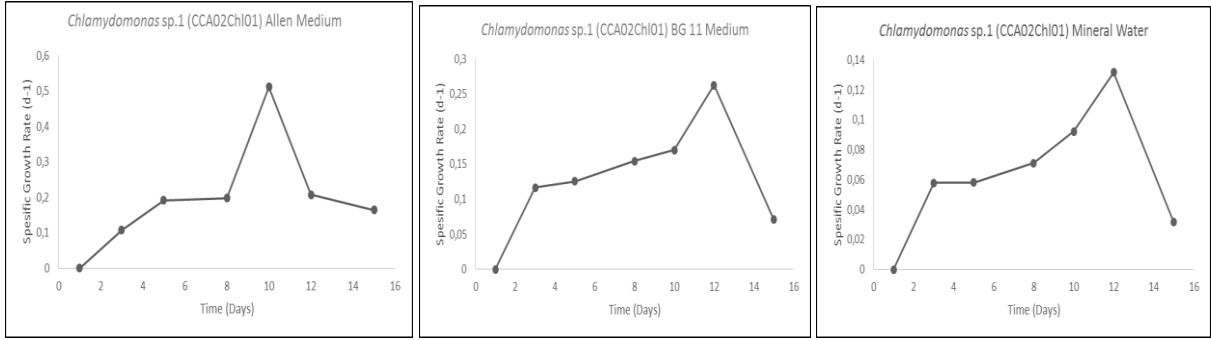
($R^2=0.9164$)] ve *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) [Allen ($R^2=0.9774$), BG 11 ($R^2=0.9796$), MS ($R^2=0.9542$)] için optik yoğunluk (nm) ve hücre sayısı (hücre/mL) karşılaştırıldığında iyi bir pozitif korelasyon elde edilmiştir (Şekil 3 ve 4).



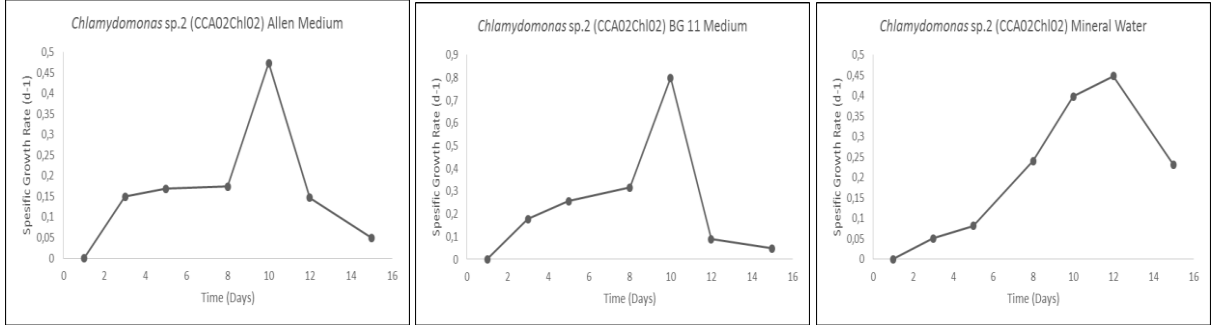
Şekil 3. *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) farklı besi ortamlarındaki optik yoğunluk ve hücre yoğunluğu arasındaki ilişki için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4. *Chlamydomonas sp.1* (CCA02ChI02) farklı besi ortamlarındaki optik yoğunluk ve hücre yoğunluğu arasındaki ilişki için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 5. *Chlamydomonas sp.1* (CCA02ChI01)'in Allen, BG11 ve MS için spesifik üreme oranı



Şekil 6. *Chlamydomonas sp.2* (CCA02ChI02)'in Allen, BG11 ve MS için spesifik üreme oranı

Chlamydomonas sp.1 (CCA02ChI01)' in 683 nm'deki optik yoğunluğu Allen besi ortamında (0.5115 d⁻¹) en yüksek tespit edilirken bu değeri sırasıyla BG 11 besi ortamı (0.2627 d⁻¹) ve MS (0.1316 d⁻¹) takip etmiştir. BG 11 ortamında yetiştirilen *Chlamydomonas sp.2*

(CCA02ChI02)'nin 685 nm'deki optikal yoğunluğu (0.7986 nm) olarak ölçülürken, bu değeri sırasıyla Allen medium (0.4734 nm) ve MW (0.4476 nm) izlemiştir (Şekil 5, 6 ve Tablo 3).

Tablo 3. *Chlamydomonas* (CCA02Chl01) ve (CCA02Chl02) suşlarının üreme performansları

Suşlar	[max] (hücre/mL)	[max] abs	[max] (d)	μ (d ⁻¹)	dt (d)
CCA02Chl01- Allen	3,95x10 ⁶ ± 1,37x10 ⁶	0.516 ± 0.0142	10	0.5115	1.355
CCA02Chl01- BG 11	1,56x10 ⁶ ± 1,60x10 ⁵	0.289 ± 0,0123	12	0.2627	2.638
CCA02Chl01- MW	8,91x10 ⁵ ± 8,95x10 ⁴	0.223 ± 0.0023	12	0,1316	5,2653
CCA02Chl02- Allen	5,72x10 ⁶ ± 3,20x10 ⁵	0.997 ± 0,0094	10	0,4734	1,4641
CCA02Chl02- BG 11	6,0x10 ⁶ ± 9,05x10 ⁵	0.997 ± 0,0072	10	0,7986	0,8679
CCA02Chl02- MW	3,84x10 ⁶ ± 1,08x10 ⁶	0.575 ± 0.0119	12	0,4476	1,5486

(abs: absorbans; d: gün; μ : spesifik üreme oranı; dt: ikilenme süresi)

4. Tartışma

Mikroalg kültürlerinde dört büyüme eğrisi görülmektedir. Stok kültürlerden alınan ve yeni bir kültür ortamına aşılana hücrelerin ortama uyum sağlaması gerekir. Dolayısıyla, birkaç saat boyunca hücre bölünmesi olmaz ve bu aşama giriş veya indüksiyon aşaması olarak bilinir. Hücreler ortama alıştığında çoğalma başlar ve kültür maksimum konsantrasyonuna 12-18 saat içinde ulaşır. Bu faz üstel faz olarak bilinir. Bu evrede hücreler eşit ve ardıl zaman aralıklarında logaritmik olarak artmaktadır. Hücreler maksimum konsantrasyona ulaştığında, hücrelerin büyümesi ve çoğalması yavaş yavaş azalma durumu gösterir. Bu evre, yavaşlayan evre olarak bilinir. Durgun fazdaki kültürlerde net üreme sıfırdır ve belli saatler içinde hücreler biyokimyasal değişim geçirirler. Ölüm fazında, vejetatif hücre metabolizması uzun süre iyi durumda tutulamaz ve bu faz çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Besleyici tuzların azalması, oksijen eksikliği, aşırı ısınma ve pH değişimleri kültürün bozulmasına neden olan faktörler arasındadır [24,25]. Çalışmamızda üç farklı besi ortamında iki *Chlamydomonas* suşunun üremeleri sırasında dört büyüme fazı görülmektedir (Şekil 5 ve 6). *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) ve *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşlarının başlangıç ekimlerinde inokulum miktarı aynı tutulmaya çalışılmıştır. Başlangıç hücre sayısı ve optik yoğunluk *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) için (~1,75x10⁵ hücre/mL; 0,038 nm), *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) için (~1,65x10⁵ hücre/mL; 0,041 nm) olarak tespit edilmiştir. *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşunda Allen besi ortamında 10. günde, BG 11 ve MS'da 12. günde maksimum üreme oranına ulaşmıştır. *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşunda Allen ve BG 11 besi ortamında 10.

günde, MS'da ise 12. günde maksimum üreme oranı gerçekleşmiştir (Tablo 3).

Besin varlığı, sıcaklık, ışık şiddeti, pH ve tuzluluk mikroalg büyüme, üreme ve morfolojinin başlıca belirleyicileridir. Mikroalglerin üremesini ve gelişmesini düzenleyen en önemli parametrelerinden biri besin miktarı ve kalitesidir. Laboratuvar koşullarında mikroalglerin yetiştirilmeleri ve büyümeleri için söz konusu besleyici maddelerin tümünün uygun konsantrasyonda sağlanması gerekmektedir. Üreme ortamlarında azot, fosfor, sülfür ve iz element kaynaklarının varlığı mikroalglerin üremeleri için önem taşımaktadır [26,27]. Azot, algal hücrelerdeki tüm yapısal ve fonksiyonel proteinlerin vazgeçilmez unsurudur. Fosfor, mikroalglerin büyümesi ve gelişimi için gerekli olan birçok yapısal ve fonksiyonel bileşenleri (nükleik asitler ve fosfolipidler) oluşturur. Sülfür ağırlıklı olarak proteinlerde ve çeşitli koenzimlerde bulunan önemli bir elementtir [12]. Denemelerimiz sırasında kullandığımız sentetik besi ortamlarındaki azot kaynakları NaNO₃, ferric ammonium citrate (C₆H₈FeNO₇) ve EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈); fosfor kaynağı K₂HPO₄ ve sülfür kaynağı MgSO₄·7H₂O'dür. Farklı besi ortamlarının etkileri hücre yoğunluğu, klorofil-*a* ve kuru ağırlık bakımından (Şekil 1 ve 2)'de görülmektedir. Besi ortamlarının yanı sıra suşlar arasındaki üreme farklılıkları da tespit edilmiştir. Alg konsantrasyonunun ölçülmesinde doğrudan hücre sayımı, klorofil içeriği ölçümü ve absorbans veya bulanıklık sayısal korelasyonları en çok kullanılan metotlardır [20]. Önemli bir biyokütle parametresi olan hücre yoğunluğu *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşunda en yüksek Allen besi ortamında (3,95x10⁶ hücre/mL) tespit edilirken onu sırasıyla BG 11 besi ortamı (1,6x10⁶ hücre/mL) ve MS (8,91x10⁵ hücre/mL) izlemiştir. *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşunda hücre yoğunluğu en

yüksek BG 11 besi ortamında ($6,0 \times 10^6$ hücre/mL) bulunurken, bu değeri sırasıyla Allen besi ortamı ($5,72 \times 10^6$ hücre/mL) ve MS ($3,8 \times 10^6$ hücre/mL) takip etmiştir. 15. günde, Allen ortamında yetiştirilen *Chlamydomonas* sp.1'in (CCA02Chl01) kuru ağırlığı ($0,5347$ g/mL), BG 11 ($0,2932$ g/mL) ve MS ($0,2375$ g/mL) ile karşılaştırıldığında en yüksek değer olarak bulunmuştur (Şekil 2b). *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) için en yüksek kuru ağırlık BG 11 besi ortamında tespit edilirken ($0,5425$ g/mL), bu değeri sırasıyla Allen besi ortamı ($0,3142$ g/mL) ve MS ($0,2768$ g/mL) takip etmiştir (Şekil 2b). Kültürlerimizin hücre yoğunlukları için elde ettiğimiz sonuçlar Taghavi ve Robinson [28] ile Kropat ve ark. [29]'nın kontrollü koşullar altında ve farklı besi ortamlarında *Chlamydomonas* suşlarının gelişimi üzerine yaptıkları çalışmalarla benzer sonuçları taşımaktadır. Çalışmamıza benzer şekilde, Chen ve Johns [30] test ettikleri besi ortamından ($0,84$ g/L ve $1,5$ g/L) arasında kuru ağırlık elde etmişlerdir. Çalışmamızda elde ettiğimiz kuru ağırlık değeri Bhamawat [12]'nin yaptığı benzer çalışmada elde ettiği değerden ($0,071$ g/L) daha yüksek bulunmuştur.

Klorofil-*a* miktarı, hücre yoğunluğu ve kuru ağırlık miktarı ile orantılı olarak tespit edilmiştir. *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşunda klorofil-*a* miktarı BG 11 ($2,731$ μgL^{-1}) ve MS ($1,584$ μgL^{-1}) ile kıyaslandığında en yüksek Allen besi ortamında ($3,166$ μgL^{-1}) bulunmuştur. *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşunda klorofil-*a* miktarı Allen ($3,471$ μgL^{-1}) ve MS ($3,223$ μgL^{-1}) ile kıyaslandığında en yüksek BG 11 ($6,343$ μgL^{-1}) besi ortamında tespit edilmiştir. Therien ve ark. [31] ile Wu ve ark. [32] tarafından *Chlamydomonas reinhardtii*'nin farklı besi ortamları kullanılarak üretilmeleri üzerine yaptıkları çalışmada, klorofil üretimlerinin besi ortamlarına göre farklılık gösterdiklerini belirtmişlerdir. Sonuçlardan da görüleceği gibi *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşunda hücre yoğunluğu, kuru ağırlık ve klorofil-*a* miktarı BG 11 besi ortamında daha yüksek çıkarken *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşunda Allen besi ortamından daha iyi sonuç alınmıştır. BG 11 ve Allen besi ortamının *Chlamydomonas* suşlarının üretilmesinde kullanılmasının nedeni, pek çok mikroalg türünün üretilmesinde bu besiyerlerinden başarılı sonuçların alınmış olmasıdır. Al-Shatri ve ark.

[33] tarafından farklı besin ortamlarının *Scenedesmus dimorphus*'un hücre sayısını artırma çalışmasında, BG 11 besi ortamının Bold's Basal Medium'a göre daha başarılı sonuç verdiği gösterilmiştir. *Lyngbya bipunctata* üzerinde yapılan çalışmada, farklı besin ortamının etkisi araştırılmış, BG 11 ve Allen besin ortamının yaş ve kuru ağırlık ile karotenoid miktarını arttırdığı belirlenmiştir [34]. Farklı mikroalg türleri üzerinde yapılan çalışmalar, mikroalglerin kültürlenmesinde BG 11 ve Allen besin ortamının etkili olduğunu ortaya çıkarmıştır. MS ile yapılan denemelerde her iki suşta da en düşük değerler elde edilmiştir. Mineralli su ile yapılan denemeler sırasında, kültürlerin başlangıçta oldukça hızlı üredikleri tespit edilirken sonraki günlerde minerallerin tükenmesi ile hücre yoğunluğunun giderek yavaşladığı gözlenmiştir.

Optik yoğunluk, mikroalgal biyokütle büyümesinin kontrolü ve ortamdaki hücre sayısı ile doğrudan ilişkisi nedeniyle çok kullanılan bir metottur [19,20]. Spektrofotometrik absorbans ölçümünde 680 ve 687 nm en çok kullanılan dalga boyudur [20,35]. Çalışmamızda *Chlamydomonas* (CCA02Chl01) ve (CCA02Chl02) suşları için en yüksek absorbans 685 nm'de saptanmıştır. Her bir besi ortamındaki maksimum büyüme oranı μ (d^{-1}) ve ikilenme zamanı dt (d), hesaplanarak (Şekil 5 ve 6) ve (Tablo 3)'te verilmiştir. Suşların büyüme performansı besi ortamı bileşenlerinden etkilenmiştir. Kesikli kültür şartları altında test edilen *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Chl01) suşu için diğer iki kültür besi ortamı ile karşılaştırıldığında, Allen besi ortamında daha yüksek spesifik büyüme oranını ($0,5115$ d^{-1}) meydana gelmiştir. *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Chl02) suşu için BG 11 ortamında spesifik büyüme oranı ($0,7986$ d^{-1}) ve ikilenme süresinin ($0,8679$ d) olduğu bulunmuştur. Elde ettiğimiz spesifik üreme oranı sonuçları Kropat ve ark. [29] tarafından yapılan, *Chlamydomonas reinhardtii*'nin üretiminde mineral besleyici bileşenlerin biyomas ve spesifik üreme oranı üzerine etkilerinin araştırması çalışması ile paralellik taşımaktadır. Fischer ve ark. [36] tarafından farklı fizyolojik parametreler kullanılarak yapılan çalışmada, spesifik üreme oranları Tris-acetate-phosphate medium da ($0,074$ h^{-1}) ve high salt medium da ($0,039$ h^{-1})

olarak bulunmuştur. Bizim elde ettiğimiz sonuçlar bu çalışma ile kıyaslandığında daha yüksektir.

Chlamydomonas ekonomik değeri yüksek ve bilimsel çalışmalarda en çok kullanılan mikroalglerden birisidir. Bu çalışmada, *Chlamydomonas* suşlarının gelişimi üzerindeki Allen, BG 11 besi ortamları ile doğal maden suyunun etkisi araştırılmıştır. BG 11 ortamının *Chlamydomonas* sp.2 (CCA02Ch102), Allen besi ortamının *Chlamydomonas* sp.1 (CCA02Ch101) suşunun gelişiminde daha etkili olduğu görülmüştür. Ucuz ve bol bir kaynak olarak doğal mineralli suyun kullanılması türlerin üretilmesi için denenmiş ve yapılan denemelerde kültürlerin başlangıçta oldukça hızlı üredikleri tespit edilmiş ancak ortamda minerallerin tükenmesi ile hücre yoğunluğunun giderek yavaşladığı gözlenmiştir. Doğal mineralli suyun mikroalg üretilmesinde kullanılmasının faydalı olabileceği düşünülmeyle birlikte mineralli suda mikroalg yetiştirme prosesinin geliştirilmesi gerektiği gözlenmiştir.

5. Kaynaklar

- Lewis, M.A. (1995). Use of freshwater plants for phytotoxicity testing: a review. *Environmental Pollution*, **87**: 319-336.
- Fuentes-Grünwald, C., Alacid, E., Garcés, E., Rossi, S. and Camp, J. (2012). Biomass and lipid production of dinoflagellates and raphidophytes in indoor and outdoor photobioreactors. *Marine Biotechnology*, **15**: 37-47.
- Santhosh, S., Dhandapani, R. and Hemalatha, N. (2016). A Review on potential biotechnological applications of microalgae. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, **6**: 179-184.
- Chuntapa, D., Powtongsook, S. and Menasveta, P. (2003). Water quality control using *Spirulina platensis* in shrimp culture tanks. *Aquaculture*, **220**: 355-366.
- Brown, M. and Robert, R. (2002). Preparation and assessment of microalgal concentrates as feeds for larval and juvenile pacific oyster (*Crassostrea gigas*). *Aquaculture*, **207**: 289-309.
- Stephens, E., Ross, I.L., Mussgnug, J.H., Wagner, L.D, Borowitzka, M.A., Posten, C., Kruse, O. and Hankamer, B. (2010). Future prospects of microalgal biofuel production systems. *Trends Plant Science*, **15**: 554-564.
- Gross, C.H., Ranum, L.P.W. and Lefebvre, P.A. (1988). Extensive restriction fragment length polymorphisms in a new isolate of *Chlamydomonas reinhardtii*. *Current Genetics*, **13**:503-508.
- Scholz, M., Hoshino, T., Johnson, D., Riley, M.R. and Cuello, J. (2011). Flocculation of wall-deficient cells of *Chlamydomonas reinhardtii* mutant cw15 by calcium and methanol. *Biomass and Bioenergy*, **35**: 4835-4840. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.08.020.
- Duong, V.T., Li, Y., Nowak, E. and Schenk, P.M. (2012). Microalgae isolation and selection for prospective biodiesel production. *Energies*, **5**: 1835-1849. doi:10.3390/en5061835.
- Tamburic, B., Zemichael, F.W., Maitland, G.C. and Hellgardt, K. (2012). Effect of the light regime and phototrophic conditions on growth of the H2-producing green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Energy Procedia*, **29**: 710-719. doi: 10.1016/j.egypro.2012.09.083.
- Merchant, S., Prochnik, S., Vallon, O., Harris, E., Karpowicz, S., Witman, G., Terry, A., Salamov, A., Fritz-Laylin, L. and Marechal-Drouard, L. (2007). The *Chlamydomonas* genome reveals the evolution of key animal and plant functions. *Science*, **318**: 245-250.
- Bhamawat, P.M. (2010). Growth of *Chlamydomonas reinhardtii* under nutrient-limited conditions in steady-state bioreactors. Master of Science Thesis. Faculty of the Graduate School of Cornell University, p: 1-83.
- Meslet-Cladiere, L., and Vallon, O. (2011). Novel shuttle markers for nuclear transformation of the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Eukaryot Cell*, **10**: 1670-1678.
- Duygu Yalçın, D., Erkaya Açıkgoz, İ. and Özer, T. (2018). Investigating the effect of different growth media on biomass production of *Pseudopediastrum boryanum* (Turpin) E. Hegewald isolates. *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, **4**: 6-12.
- Parvin, M., Zannat, M.N. and Habib, M.A.B. (2007). Two important technique for isolation of microalgae. *Asian Fisheries Science*. **20**: 117-124.
- Guillard, R.R.L., Sierachiki, M.S. (2005). Counting cells in cultures with the light microscope. Pp. 239-252. In: Andersen, R.A. (eds) *Algal Culturing Techniques*. Elsevier Academic Press, London, 589 pp.
- Hipkins, M.F. and Baker, N.R. (1986). *Photosynthesis: Energy Transduction: A Practical Approach*. Oxford University Press, London, 212 pp.
- Chia, M.A., Lombardi, A.T. and Melao, M.G.G. (2013). Growth and biochemical composition of *Chlorella vulgaris* in different growth media. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences* **85**: 1427-38. doi: 10.1590/0001-3765201393312.

19. Santos-Ballardo, D.U., Víctor Hernández, S.R., Gómez R.V., Rendón-Unceta, M.C., Corrales, J.C. and Valdez-Ortiz, A. (2015). A simple spectrophotometric method for biomass measurement of important microalgae species in aquaculture. *Aquaculture*, **448**: 87-92.
20. Ribeiro-Rodrigues, L.H., Arenzon, A., Raya-Rodriguez, M.T. & Fontoura, N.F. (2011). Algal density assessed by spectrophotometry: a calibration curve for the unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **3**: 225-228.
21. Godoy-Hernández, G. and Vázquez-Flota, F.A. (2006). Growth measurements: estimation of cell division and cell expansion. Pp. 51-58. In: Loyola-Vargas, V.M. & Vázquez-Flota, F. (eds) *Methods in Molecular Biology*. Humana Press Inc., New Jersey, 318 pp.
22. Lemaire, S., Collin, V., Keryer, E., Issakidis-Bourguet, E., Lavergne, D., and Miginiac-Maslow, M. (2003). *Chlamydomonas reinhardtii*: a model organism for the study of the thioredoxin family. *Plant Physiology and Biochemistry*, **41**: 513-521.
23. Mayfield, S., Manuell, A., Chen, S., Wu, J., Tran, M., Siefker, D., Muto, M., & Marin-Navarro, J. (2007). *Chlamydomonas reinhardtii* chloroplasts as protein factories. *Current Opinion in Biotechnology*, **18**: 126-133. doi:10.1016/j.copbio.2007.02.001.
24. Michelle, A., Everroad, R.C. and Wingard, L.M. (2005). Measuring Growth Rates in Microalgal Cultures. Pp. 269-287. In: Andersen, R.A. (eds). *Algal Culturing Techniques*. Elsevier Academic Press, London, 589 pp.
25. Ammar, S.H. (2016). Cultivation of microalgae *Chlorella vulgaris* in airlift photobioreactor for biomass production using commercial NPK nutrients. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, **12**: 90- 99.
26. Deng, X., Zhou, Y., Li, Y. and Fei, X. (2012). Optimization of the culture conditions of a *Chlamydomonas* high oil content ultraviolet mutant CC124-M25 and polymorphism analysis by inter-simple sequence repeat (ISSR). *African Journal of Microbiology Research*, **6**: 3604-3619.
27. Blair, M.F., Kokabian, B. and Gude, V.G. (2013). Light and growth medium effect on *Chlorella vulgaris* biomass production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**: 665-674. doi:10.1016/j.jece.2013.11.005
28. Taghavi, N. and Robinson, G. (2016). Improving the optimum yield and growth of *Chlamydomonas reinhardtii* CC125 and CW15 using various carbon sources and growth regimes. *African Journal of Biotechnology*, **15**: 1083-1100.
29. Kropat, J., Hong-Hermesdorf, A., Casero, D., Ent, P., Castruita, M., Pellegrini, M., Merchant, S.S. and Malasarn, D. (2011). A revised mineral nutrient supplement increases biomass and growth rate in *Chlamydomonas reinhardtii*. *The Plant Journal*, **66**: 770-780.
30. Chen, F., and Johns, M. (1996). Relationship between substrate inhibition and maintenance energy of *Chlamydomonas reinhardtii* in heterotrophic culture. *Journal of Applied Phycology*, **8**: 15-19.
31. Therien, J.B., Zadvornyy, O.A., Posewitz, M.C., Bryant, D.A. and Peters, J.W. (2014). Growth of *Chlamydomonas reinhardtii* in acetate-free medium when co-cultured with alginate-encapsulated, acetate-producing strains of *Synechococcus* sp. PCC 7002. *Biotechnology for Biofuels*, **7**: 1-8. doi: 10.1186/s13068-014-0154-2.
32. Wu, Y., Li, P. and Zhao, X. (2007). Effect of fluoride on carbonic anhydrase activity and photosynthetic oxygen evolution of the algae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Fluoride*, **40**: 51-54.
33. Al-Shatri, A.H.A., Ali, E., Al-Shorgani, N.K.N. and Kalil, M.S. (2014). Growth of *Scenedesmus dimorphus* in different algal media and pH profile due to secreted metabolites. *African Journal of Biotechnology*, **13**:1714-1720. doi:10.5897/AJB2013.13455.
34. Nehul, J.N. (2014). Influence of various culture media on growth and production of carotenoids in a cyanobacterium *Lyngbya bipunctata* Lemm. *Bioscience Discovery*, **5**:60-63.
35. Havlik, I., Lindner, P., Scheper, T. and Reardon, K.F. (2013). On-line monitoring of large cultivations of microalgae and cyanobacteria. *Trends Biotechnology*, **31**: 406-414.
36. Fischer, B.B., Wiesendanger, M. & Eggen, R.I.L. (2006). Growth condition-dependent sensitivity, photodamage and stress response of *Chlamydomonas reinhardtii* exposed to high light conditions. *Plant and Cell Physiology*, **47**: 1135-1145.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ, FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
TURKISH JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TJST)
YAZIM ESASLARI / GUIDE FOR AUTHORS
<http://www.firat.edu.tr>

Açıklama/Description

Fen ve Mühendislik Bilimleri alanlarında özgün araştırma makaleleri (orijinal bir araştırmayı bulgu ve sonuçlarıyla yansıtan, bilime ve teknolojiye katkı sağlayan çalışmalar) Türkçe dilde Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Fen Bilimleri Dergilerinde, İngilizce olarak da "Turkish Journal of Science and Technology" dergisinde (uluslararası danışma kurullu ve hakemli) yayımlanır. Yazıların telif hakkı devri (copyright), dergi internet sayfasında sunulan form doldurulup imzalanmak suretiyle editörlüğe sunulur. Her yazı, konusu ile ilgili **3 (üç)** hakeme gönderilerek şekil ve içerik bakımından inceletirilir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra dergide yayımlanabilecek nitelikteki makaleler, yazarlar tarafından son baskı formatında editöre iade edilir. Dergide baskı taslağı (draft) haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

Yazışma Adresi/Corresponding adress: Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi Editörlüğü, Fırat Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü 23119- Elazığ.
e-mail: fenbilim@firat.edu.tr
Tel: 0424 2122707, Fax: 0424 2369955

İLK SUNUŞ FORMATI/Submission of Manuscript

Metin; sayfanın tek yüzüne, bilgisayar ile Office 2000 veya daha üst bir yazı programı kullanılarak çift aralıklı, kenarlarda yeterli boşluk (25 mm) bırakılarak, Times New Roman karakteri ve 12 punto kullanılarak A4 (210x297mm) formunda beyaz kağıda yazılmalıdır. Eserler, kaynaklar ve şekiller dahil 15 sayfayı geçmemelidir (baskı formatında max. 10 sayfa). Şekil, grafik, resim ve formüller orijinal veya temiz ve net bir şekilde bilgisayardan baskıya hazır halde üretilmiş olmalıdır. İlk sunuş formatında, üst bilgi ve alt bilgi kısmına hiç bir şekilde yazı yazılmamalı yalnızca alt bilgi kısmında belgeye sayfa numarası verilmelidir. Belge içinde hiçbir şekilde otomatik numaralandırma kullanılmamalıdır. Yazılar, biri orijinal ikisi fotokopi olmak üzere 3 nüsha olarak word formatında sunulmalıdır. Her başvuru bir **kapak yazısı** (iletişimde bulunulacak yazar bilgileri belirtilerek) ile yapılmalıdır. Çalışma herhangi bir kurumun desteği ile gerçekleşmiş ise, çalışmayı destekleyen kurumun adı ilk sayfa altına dipnot şeklinde yazılmalıdır.

1. Eserin bölümleri/Divisions: Şu sıraya uygun olmalıdır: Başlık, Özet, Anahtar kelimeler, Title, Abstract, Keyword; 1. Giriş, 2. Materyal ve Metot, 3. Sonuçlar 4. Tartışma, 5. Teşekkür (Gerekliyse), 6. Kaynaklar (basılmamış eserlere atıf verilmemelidir).

2. Kapak Sayfası/First Page: Başlıklar çalışmayı ve çalışmanın amacını tanımlayıcı şekilde kısa ve açık olmalıdır. **(Türkçe Başlık Ortalı 12 Punto, İngilizce Başlık Ortalı 11 Punto Olarak Verdane Fontu ile Kalın (Bold) Kelimelerin ilk Harfleri Büyük Olarak Yazılmalıdır.** (Semboller ve kısaltmalar için küçük harfler kullanılabilir). Başlığın altına, eserin yazar yada yazarlarının adı-soyadı ile posta ve sorumlu yazarın e-mail adresleri yazılmalıdır.

3. Özet/Abstract: Özet 200 kelimeyi geçmeyecek şekilde Türkçe ve İngilizce yazılmalıdır. İngilizce özetin başına

eserin başlığı aynı dilden yazılmalıdır. Özetlerin sonunda anahtar kelimeler yer almalıdır.

4. Metin/Text: Genel olarak Giriş, Materyal ve Yöntem, Bulgular ve Sonuca ilişkin kısımları kapsar. **Tüm başlıklar Bold, kelimelerin ilk harfleri büyük yazılmalıdır.**

5. Semboller/Symbols: Metin içinde kullanılan sembollerin tamamı bu başlık altında verilir. Gerekliğinde "Yunan Harfleri", "Alt İndis" gibi alt başlıklar kullanılabilir.

6. Kaynaklar/References: Metinde parantez içerisindeki [1], [2] vb. rakamlarla numaralandırılmalı (Örnek 1: Bölücek ve diğ. [1] tarafından , Örnek 2: Çakır ve Aşkın [5] Baskıl dolayları Örnek 3:taksonomide kullanılmaktadır [6, 8-12]) ve metin sonunda da eser içinde verilmiş numara ve sırasına göre yazılmalıdır.

Kaynaklarda literatürün verilmesi;

Makaleler

Örnek 1: Yang, C.M., Chang I.F., Lin, S.J. and Chou, C.H. (2004). Effects of three allelopathic phenolics on chlorophyll accumulation of rice (*Oryza sativa*) seedlings: II. Stimulation of consumption-orientation. *Bot. Bull. Acad. Sin.*, **45**: 119-125.

Örnek 2: Turan, M. (1996). Şiran (Gümüşhane) doğu yöresinin tektonik özellikleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü *30. Yıl Sempozyumu, (16-20 Ekim 1995) Bildirileri*, S. Korkmaz ve M. Akçay (Editörler), Trabzon, 275-292.

Kitaplar

Örnek 3: Tatar, Y. (1995). Jeolojik Harita Bilgisi. Fırat Üniversitesi Yayınları, No: 43, Elazığ, 297s.

Kitaptan bir bölüm

Örnek 4: Sarıtaş, S., Davies, T.J. (1987). "Reduction of Oxide Inclusions During Pre-Forging Heat Treatments" in Powder Metallurgy for Full Density Products, New Perspectives in Powder Metallurgy, Cilt 8, (Ed) Kulkarni, K.M., Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, A.B.D, 417-430.

Tezler

Örnek 5: Bilhan, Ö. (2005). Labirent savakların hidrolik karakteristiklerinin deneysel olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 64s.

7. Tablo ve Şekiller/Tables and Figures: Tablo içermeyen bütün görüntüler (fotoğraf, çizim, diyagram, grafik, harita vs.) şekil olarak isimlendirilmelidir. Her bir Tablo ve Şekil metin içindeki sıralanmasına göre numaralandırılmalıdır. Tablo başlıkları tablonun üstüne, şekil başlıkları şeklin altına konulmalıdır. Tablo başlıkları tablonun üst satırında tablo içerisine yerleştirilmelidir ve Tablo yazısının yerleştirildiği bu kısımdaki tablo çizgileri çıktıda görünmez yapılmalıdır. Şekillerde asla el yazısı kullanılmamalı ve Tablolardaki yazılar hiç bir zaman 8 puntodan küçük olmamalıdır.

YAYINA KABUL EDİLEN MAKALELERİN BASKI FORMATI

	Açıklama	Kontrol
Genel	Hakem değerlendirmesinden sonra yayına kabul edilen makaleler, yazarları tarafından baskı formatında yeniden düzenlenerek, 1 adet basılmış orijinal kopya ve bir cd ile editörlüğe gönderilir. Makalelerin basımı sırasında editörlüğün formatla ilgili uygulamaları dışında hiç bir dizgi işlemi yapılmayacaktır. Makaleler Office 2000 veya üstü ile yazılmalıdır. Metin, Times New Roman Türkçe karakteri ve tek satır aralığı kullanılmalıdır.	
Sayfa Yapısı ve düzeni	Makale başlığından Keywords' un sonuna kadar olan kısım tek sütun halinde düzenlenmelidir. Giriş'ten itibaren makale 7,68 cm genişliğindeki çift sütun halinde yerleştirilmelidir (sütunlar arası boşluk 0,64 cm). Sayfa düzenlemede, üst 35 , sol ve sağ 25 mm ve alt 30 nk olmalıdır. Üstbilgi ve altbilgi 2,5 cm olmalıdır. Üstbilgi, tek ve çift sayfalarda farklı ve ilk sayfada farklı seçenekleri işaretlenmelidir. Üstbilgiler 8 punto Times New Roman fontunda olmalıdır.	Lütfen sayfa yapısı ve düzenine dikkat ediniz.
Türkçe Başlık	Makale başlığı Verdana fontuyla 12 punto , sadece baş harfleri büyük olacak şekilde, ortalı ve koyu (bold) olarak yazılmalı ve Türkçe başlıktan önce ve sonra 18 nk (paragraf tan) bırakılmalıdır.	
Yazar Adları	Yazar adları Times New Roman fontu ile ortalı, koyu ve 11 punto olarak yazılmalıdır. Yazar adları ile adres arasında boşluk olmamalıdır.	
Adresler	Adresler Times New Roman fontu ile ortalı ve 10 punto olarak yazılmalı. Sadece sorumlu yazarın e-posta adresi, adres satırlarının alt kısmına yine aynı font ve punto ile yazılmalıdır. (Geliş/Received: ***.200* ; Kabul/Accepted: ***.200*) satırından önce 6 nk ve sonra 12 nk bırakılmalıdır. Adresin hemen alt satırında boşluk bırakmadan 10 punto ile e-posta adresi yazılmalıdır.	
Özet	Özet'ten sonra 6 nk boşluk bırakılmalıdır. "Özet" 10 punto , koyu olarak yazılmalı, baş harfi büyük ve ilk satırın başında yazılmalıdır. Özet metni 10 punto , tek paragraf olacak ve ilk satırda girinti yapılmayacak şekilde yazılmalıdır.	
Anahtar Kelimeler	Özet metninden sonra, 6 nk boşluk bırakıldıktan sonra 9 punto ile yazılmalı. En az 3 ve en çok 6 tane anahtar kelime baş harfleri büyük olacak şekilde yazılmalıdır. Anahtar kelimelerden sonra 12 nk boşluk olmalıdır.	
İngilizce Başlık	Sadece baş harfleri büyük, ortalı ve koyu olarak Verdana fontu ile 11 punto olarak yazılmalıdır. Keywords'den önce 6 nk bırakılmalıdır.	
Abstract	"İngilizce başlıktan sonra 6 nk boşluk bırakılmalıdır. "Abstract" 10 punto , koyu olarak yazılmalı, baş harfi büyük ve ilk satırın başında yazılmalıdır. Abstract metni 10 punto , tek paragraf olacak ve ilk satırda girinti yapılmayacak şekilde yazılmalıdır.	
Keywords	Abstract metninden sonra 6 nk boşluk bırakıldıktan sonra 9 punto ile yazılmalı. En az 3 ve en çok 6 tane anahtar kelime baş harfleri büyük olacak şekilde yazılmalıdır.	
Başlıklar	Başlıklar numaralandırılmalı, 1. derece başlıklarda tüm kelimelerin baş harfleri büyük, diğerlerinde ise sadece ilk kelimenin baş harfi büyük olmalı ve koyu olarak yazılmalıdır. Başlıklardan önce ve sonra bir boşluk bırakılmalı. Başlıklar sola dayalı olmalıdır.	
Metin	Metin, Keywords 'den sonra 12 nk boşluk bırakılarak tek satır aralıklı 11 punto ile yazılmalıdır. Paragraf girintisi 0.7 cm olmalı ve paragraflar arası boşluk bırakılmamalıdır.	Lütfen paragraf girintisine dikkat ediniz.
Tablo	Her bir Tablo ve Şekil metin içindeki sıralanmasına göre numaralandırılmalıdır. Tablo başlıkları Tablonun üst satırında Tablo içerisine yerleştirilmeli ve bu çizgiler görünmez yapılmalı, Tablo ile arasında boşluk bırakılmamalı ve 10 punto ile ortalı yazılmalıdır. " Tablo 1. " koyu yazılmalı, açıklaması sadece ilk kelimenin baş harfi büyük olmalı ve bold olmamalıdır. Tablo içerisindeki yazılar 9 punto olmalıdır. Eğer gerekirse 8 punto da olabilir.	
Şekiller	Şekillerin altına 10 punto ortalı olmalıdır. " Şekil 1. " koyu yazılmalıdır. Şekil açıklamasından sonra bir boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı koyu yazılmamalıdır.	
Kaynaklar	İlk sunum ile aynı olmalı ve 10 punto ile yazılmalıdır. Lütfen bir önceki sayfaya bakınız. Örnek: 1. Narusawa, U. (1999). The second law analysis of mixed convection in rectangular duct. <i>Heat Mass Transfer</i> , 35 , 499-506.	Lütfen kaynakların yazım kurallarına dikkat ediniz.
<p>Not: Makale çift sütuna dönüştürüldüğünde; özellikle sayfa numaraları ve alt ve üstbilgi verildiği zaman makalede tablolar, şekiller vb. değişmekte, karışıklık olabilmektedir. Çift sütun olmayacak kısımların üst satır sonu Ekle →Kesme→Sürekli seçilerek ayarlanabilir. Bu işlemi Şekil ve Tablodan önceki satırın sonunda, Şekil ve Tablodan sonraki satırın başında da yapmak gerekir. Kesme işlemini Kaynaklar yazısından önceki cümlelerin sonuna ve Kaynakların sonuna da yapmak gerekmektedir. Dosya→Sayfa yapısı→Düzen'den altbilgi ve üstbilgi 2,5 cm seçilmeli, tek ve çift sayfalarda farklı ve ilk sayfada farklı seçenekleri işaretlenmelidir.</p> <p>Makale dizgisinin doğruluğunu kontrol için, Ekle'den sayfa numaraları vererek her sayfaya doğru olarak numara verilip verilmediği kontrol edilmelidir. Aynı şekilde Görünüm'den ilk sayfada, tek sayfalarda ve çift sayfalarda üstbilgi verip doğruluğu web sitemizdeki örnekte yazılanlar yazılarak kontrol edilmelidir.</p>		



Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi

Telif Hakkı Devir Formu / Copyright Form

Biz aşağıda gerekli bilgileri bulunan,

[Yazarların Adı / Author names]

.....tarafımızdan yazılmış,

[Makale Adı / Article title]

.....

başlıklı makale içeriği, sunduğu sonuç, bilgi, bulgu ve yorumları konusunda, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'nün hiç bir sorumluluk taşımadığını kabul ederiz.

Sunduğumuz makalenin orijinal olduğunu; herhangi bir başka dergiye yayınlanmak üzere gönderilmediğini; daha önce yayınlanmadığını; tümüyle yada bir bölümü herhangi bir kongre/sempozyum da sunulup fakat tam metin olarak basılmadığını ve orijinal telif hakkı devri formu ile birlikte Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'ne gönderildiğini garanti ederiz.

Makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederek sorumluluğu üstlenir ve imza ederiz. Bu vesileyle makalenin telif hakkı Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne devredilmiştir. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayınlanabilmesi konusunda yetkili kılınmıştır. Bununla birlikte yazarların aşağıdaki hakları saklıdır:

Aşağıdaki ve diğer bütün durumlarda makalenin Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi tarafından yayınlandığına dair referans verilmelidir.

1. Telif Hakkı dışında kalan patent v.b. bütün tescil edilmiş haklar.
2. Makaleyi satmamak koşulu ile kendi amaçları için çoğaltma hakkı.
3. Yazarın gelecekteki kitaplar ve dersler gibi çalışmalarında; makalenin tümü ya da bir bölümünü ücret ödemeksizin kullanma hakkı.

Bütün yazarlar tarafından imzalanması gerekiyor: (Sorumlu yazar/Corresponding author*)

Yazarın Adı ve Soyadı / Author Names

İmzası / Signature

Tarih / Date

1

2

3

4

5

NOT: Eksik imza durumunda sorumluluk imzalayan yazarlara aittir. Lütfen formu doldurunuz, imzalayınız ve aşağıdaki adrese metinle birlikte gönderiniz.

Adres: Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 23119-Elazığ.