EUROASIA JOURNAL

OF MATHEMATICS-ENGINEERING NATURAL & MEDICAL SCIENCES

ISSN 2667-6702



3rd INTERNATIONAL CONGRESS OF APPLIED SCIENCES

Full Text Book

Editor

Dr. Mehriban EMEK

Atabek MOVLYANOV

ISBN: 978-605-7695-01-7

EURASIA

3rd INTERNATIONAL CONGRESS OF APPLIED SCIENCES

28-30 June 2019, SIVAS

Full Text Book

Editor

Dr. Mehriban EMEK

Atabek MOVLYANOV

by

EUROASIA JOURNAL OF MATHEMATICS-ENGINEERING NATURAL & MEDICAL SCIENCES

International Indexed & Refereed

ISSN 2667-6702

All rights of this book belong to IKSAD Publishing House

Authors are responsible both ethically and jurisdically

Iksad Publications - 2019©

Issued: 25.07.2019

ISBN: 978-605-7695-01-7

CONGRESS ID

CONGRESS TITLE

EURASIA 3rd INTERNATIONAL CONGRESS OF APPLIED SCIENCES

DATE AND PLACE

28-30 June 2019, SIVAS-TURKEY

ORGANIZATION

EUROASIA JOURNAL OF MATHEMATICS-ENGINEERING NATURAL & MEDICAL SCIENCES

HEAD OF CONGRESS

Dr. Mehriban EMEK

INTERNATIONAL PARTICIPANTS

БЕГЕНДИКОВ А.А. & Б.М. ОСИПОВ - *Russia*
Akbar VALADBIGI - *Iran*
Gulgina BOLATBEKOVA - *Kyrgyzstan*
Akbar İBRAHIMOV – *Azerbaijan*
Seda YAZGAN HADZIBULIC – *USA*

SCIENTIFIC COMMITTEE

Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Dr. İskender ASKEROV

Dr. Almaz AHMETOV

Dr. Cengiz TATAR

Dr. Oktay MUHTAROĞLU

Dr. Feda ÖNER

Dr. Sema SALGIN

Dr. Taryel ISMAILOV

Dr. Sarash KONYRBAYEVA

Dr. Uğur SALGIN

Dr. Temel ÖZTÜRK

Dr. Ali ÖZER

Dr. Faik PAŞAYEV

Dr. Bekir GÜRBULAK

Dr. İbrahim YİĞİTOĞLU

Dr. Aysel KEKİLLİOĞLU

Dr. Seyithan SEYDOŞOĞLU

Dr. Dilek SAY

Dr. Neslihan ŞAHİN

Dr. Sevim MAZLUM

Dr. Selim KAYA

Dr. Muntazir MEHDI

Dr. Zeynep KARAÇOBAN

Dr. Yalçın KANBAY

Dr. Mehriban EMEK

Dr. Pembe İpek AL

AVRASYA
3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ
Kongre Programı

KONGRE TARİHLERİ : 28-29 Haziran 2019 / Sivas
KONGRE YERİ : SİVAS RAMADA OTELİ

Kongre Hakkında
Başvurulan Bildiri Sayısı : 113
Red Edilen Bildiri Sayısı : 7
Kabul Edilen Bildiri Sayısı : 106
Katılımcı Sayısı : 193
Katılımcı Ülkeleri : Türkiye, Azerbaycan, Rusya, ABD, Kazakistan, İran

İKSAD Publishing House

Kongre Kuralları

- Program bilimsel DİSİPLİN'ler gözetilerek hazırlanmıştır. Lütfen programı dikkatlice kontrol ediniz. Programda çalışmanıza ilişkin eksiklik/hata olduğunu düşünüyorsanız en geç **22 Haziran 2019** tarihine kadar **ubkongresi@gmail.com** adresi ile iletişime geçiniz. Programın yoğunluğu sebebiyle değişiklik taleplerinin karşılanamayacağını özellikle belirtmek isteriz
- Her bir sunum için ayrılan süre 15 dk'dır. **Bir yazarın birden fazla sunumu varsa her bir sunum için en çok 12 dk**. Kullanabilir.
  Lütfen sürenizi aşmamaya özen gösteriniz
- Oturumun başlatılması, sunum sıralamasının belirlenmesi, soru cevap alınması, ara verilmesi oturumun kapatılması ve oturuma ilişkin tüm hususlarda Kongre Tüzel Kişiliği'ni temsilen **Oturum Başkanları TAM YETKİLİDİR**
- Katılım belgeleri, oturum sonunda Oturum Başkanları tarafından teslim edilecektir
- Kongre özet ve tam metin kitapları, kongre takviminde belirtilen süre içerisinde yayınlanacaktır
- Diğer yayın alternatifleri için kongre sonrasında ayrıca bilgilendirme mesajı gönderilecektir
- Kongreyle ilgili her konuda düzenleme ve yürütme kurulu üyelerimiz ile koordinatörlerimizin sizlere hizmet etmekten kıvanç duyacağını ayrıca belirtmek isterim.
  Çok değerli çalışmanızla kongremize katılarak katkıda bulunduğunuz için yürekten teşekkür ederim.

Düzenleme Kurulu Başkanı:
Prof Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

AVRASYA

3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ

28-30 Haziran 2019, SİVAS

TARİH	POSTER SUNUMLARI	SALON
28.06.2019-29.06.2019		AVRASYA

sayı	YAZARLAR	BAŞLIK
1	Doç. Dr. Adil ELİK Serhan MERAL	DEVELOPMENT OF A NEW ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF PONCEAU 4R IN VARIOUS DRINK AND FOOD SAMPLES
2	Prof. Dr. Salih DOĞAN Dr. Sibel DOĞAN	THE MITE (ACARI) FAUNA OF ERZİNCAN (TURKEY)
3	Hatice Kübra BÖLÜKBAŞI ÇIPLAK Sibel MORKOÇ KARADENİZ Ali Ercan EKİNCİ	KOLAY KİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN ZnO MİKRO VE NANO ÇUBUKLARIN YAPISAL, MORFOLOJİK, OPTİK VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

AVRASYA

3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ

Kongre Programı

TARİH		OTURUM BAŞKANI	SALON
28.06.2019 CUMA / 10^{00}-12^{00}			AVRASYA
sayı	YAZARLAR	BAŞLIK	
1	Prof. Dr. Muhittin ŞAHAN	GALAKSİMİZDEKİ ÜÇ İYONİZE OLMUŞ GAZ BÖLGESİNİN Hα TAYFLARI: Sh2-158, Sh2-252 ve Sh2-292	
2	Prof. Dr. Muhittin ŞAHAN Hatice SARAÇ	KEPLER ARŞİVİNDEN SEÇİLEN W UMa TÜRÜ ÖRTEN ÇİFT YILDIZLARIN IŞIK EĞRİSİ ANALİZİ	
3	Dr. Öğr Üyesi Murat KÖSEOĞLU Özgür Fırat AYDIN	KURŞUN ASİT AKÜLER İÇİN FARKLI ŞARJ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	
4	Dr. Öğr. Üyesi Murat KÖSEOĞLU Özgür Fırat AYDIN	RASPBERRY PI 2B VE 3B+ MODELLERİNİN PERFORMANSLARININ FARKLI TERMAL KONFİGÜRASYONLARDA KARŞILAŞTIRILMASI	
5	БЕГЕНДИКОВ А.А Б.М. ОСИПОВ	ИССЛЕДОВАНИЕ ГТУ СЛОЖНЫХ СХЕМ В ДИАПАЗОНЕ МОЩНОСТЕЙ 4÷6 МВТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ С ЭФФЕКТИВНЫМ КПД НЕ МЕНЕЕ 38%	
6	Dr. Öğr. Üyesi Serap KIZIL AYDEMIR Doç. Dr. Tolga KARAKÖY	HAYVANLARIN BESLENMESİNDE İZ ELEMENTLERİN YERİ VE ÖNEMİ	
7	Dr. Öğr. Üyesi Serap KIZIL AYDEMIR Doç. Dr. Tolga KARAKÖY	BAZI YEM BEZELYESİ (*Pisum sativum L.*) GENOTİPLERİNDE MİNERAL MADDE İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ	
8	Dr. Öğr. Üyesi İsmail TİYEK İbrahim ALTUN Abdullah GÜL Mehmet Baran KALIN Ertuğrul Mehmet ÇETİNAY	ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE TETRASİKLİN HİDROKLORÜR ANTİBİYOTİK YÜKLÜ VE KOLLAJEN KANAMA DURDURUCU AJAN İÇEREN KİTOSAN ESASLI NANOLİFLİ BİYOMALZEME ÜRETİMİ	
9	Dr. Öğr. Üyesi İsmail TİYEK Abdullah GÜL Gökmen ZOR Nurullah YAZICI	FİLTRE UYGULAMALARI İÇİN ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE FARKLI KONSANTRASYONLARDAKİ POLYAMİD 6.6 POLİMER ÇÖZELTİLERİNDEN NANOLİF YAPILI MEMBRAN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU	

Not: ***Sunum sıralaması, kahve arası verilmesi ve oturuma ilişkin tüm hususlarda Oturum Başkanı yetkilidir. ,***
Katılım belgesi oturum sonunda oturum başkanı tarafından verilecektir
Birden çok sunumunuz varsa, her bir sunum için en çok 10 dk kullanabilirsiniz

AVRASYA

3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ

Kongre Programı

TARİH		OTURUM BAŞKANI	SALON
28.06.2019 CUMA / 12[15]-14[15]		Prof. Dr. Akbar VALADBIGI	AVRASYA
sayı	YAZARLAR	BAŞLIK	
1	Doç. Dr. Songül ÇANAKCI-GÜLENGÜL Fadime KARABULUT	MISIR (*Zea mays* L.) VARYETELERİNDE SENTETİK HERBİSİT OLAN METOLACHLOR' UN ve ATRAZİN'İN YOL AÇTIĞI FİZYOLOJİK VE BİYOKİMYASAL DEĞİŞİKLİKLER	
2	Doç. Dr. Songül ÇANAKCI-GÜLENGÜL Fadime KARABULUT	2,4-D, ATRAZİN ve METOLACHLOR ADLI HERBİSİTLERİN BUĞDAY (*Triticum aestivum* L.) FİDELERİNİN YAPRAKLARINDA AMİNOASİT PROFİLİNDE YOL AÇTIĞI DEĞİŞİKLİKLER	
3	Tolga KARAKÖY Emine Serap KIZIL AYDEMİR Yeter ÇİLESİZ	DETERMINATION OF AGRO-MORPHOLOGICAL PROPERTIES IN TURKISH BEAN (*Phaseolus vulgarıs* L.) GENOTYPES IN SIVAS ECOLOGICAL CONDITIONS	
4	Tolga KARAKÖY Emine Serap KIZIL AYDEMİR Yeter ÇİLESİZ	DETERMINATION OF YIELD AND YIELD COMPONENTS IN SOME WINTER FORAGE PEA (Pisum arvense L.) GENOTYPES IN SIVAS ECOLOGICAL CONDITIONS	
5	Prof. Dr. Salih DOĞAN Dr. Sibel DOĞAN Prof. Dr. Orhan ERMAN	NEW RECORD OF *EUSTIGMAEUS SETIFERUS* (ACARI, STIGMAEIDAE) IN TURKEY	
6	Senem ÖZTÜRK KÖSE Prof. Dr. H. Halil BIYIK	KURU İNCİRLERDE AFLATOKSİN ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ	
7	Dr. Öğr. Üyesi Ekrem DARENDELİOĞLU	ANALYSIS OF SHORT CHAIN FATTY ACIDS OF *Lactobacillus plantarum and Pediococcus stilesii*	
8	Dr. Öğr. Üyesi Ekrem DARENDELİOĞLU Sedanur ÖZBOLAT Dr. Öğr. Üyesi Adnan AYNA	SECONDER METABOLITE ANALYSIS OF *Lactobacillus pentosus vs. Pediococcus pentosaceus*	
9	Dr. Öğr. Üyesi Aydın Şükrü BENGÜ Dr. Öğr. Üyesi Handan Çınar YILMAZ Hakan IŞIK Prof. Dr. İbrahim TÜRKEKUL Dr. Öğr. Üyesi Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN	DETERMINATION OF VITAMIN AND TOTAL PROTEIN LEVELS OF TWO EDIBLE MUSHROOM SPECIES; *Morchella elata, Lactarius deliciosus*	
10	Dr. Öğr. Üyesi Aydın Şükrü BENGÜ Dr. Öğr. Üyesi Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN	BAKIR VE ASTAKSANTİN UYGULANAN RATLARIN KARACİĞERİNDE SEÇİLMİŞ MİNERAL (Mg, Ca) VE İZ ELEMENT (Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn) DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ	

Birden çok sunumunuz varsa, her bir sunum için en çok 10 dk kullanabilirsiniz

AVRASYA

3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ

Kongre Programı

TARİH		OTURUM BAŞKANI	SALON
28.06.2019 CUMA / 14^{30}-16^{30}		Prof. Dr. Akbar VALADBIGI	AVRASYA
sayı	YAZARLAR	BAŞLIK	
1	Oğuzhan KÜÇÜKKARASU Dr. Öğr. Üyesi Yavuz GÜL	ALPAGUT – DODURGA LİNYİTLERİ KAYNAK KESTİRİMİ	
2	Dr. Öğr. Üyesi Özlem KAYA Neriman TAŞDÖĞEN	LİNYİT KÖMÜRÜNÜN AGLOFLOTASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	
3	Doç. Dr. Adil ELİK	ULTRASONIC LEACHING PROCEDURES FOR PREPARATION TO HEAVY METAL ANALYSIS OF *Lolium Perenne* PRIOR TO FAAS	
4	Assoc. Prof. Dr. Nail ALTUNAY Assist. Prof. Dr. Ahmet DEMİRBAŞ	A NEW ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION PROCEDURE FOR DETERMINATION OF Cd IN CORNS	
5	Assoc. Prof. Dr. Nail ALTUNAY Assooc. Prof. Dr. Adil ELİK	GREEN AND INEXPENSIVE EXTRACTION PROCEDURE FOR DETERMINATION OF LEAD IN HONEYS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION	
6	Dr. Öğr. Üyesi Dilek SAY Prof. Dr. Nuray GÜZELER	ÇUKUROVA VE DOĞU AKDENİZ BÖLGESİNDE COĞRAFİ İŞARET KAPSAMINDA DEĞERLENDİRİLEN GIDALAR	
7	Dr. Mehmet Salih ÇAYIR Dr. Öğr. Üyesi Dilek SAY Prof. Dr. Nuray GÜZELER	GASTRONOMİ KENTİ HATAY'DA ÜRETİLEN PEYNİRLER	
8	Prof. Dr. Akbar VALADBIGI Gulgina BOLATBEKOVA Rashid KHAN	A META-ANALYSIS ON THE CAUSES AND FACTORS AFFECTING SUICIDE IN IRAN REGION	

Not: ***Sunum sıralaması, kahve arası verilmesi ve oturuma ilişkin tüm hususlarda Oturum Başkanı yetkilidir. ,***
Katılım belgesi oturum sonunda oturum başkanı tarafından verilecektir
Birden çok sunumunuz varsa, her bir sunum için en çok 10 dk kullanabilirsiniz

AVRASYA

3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ

28-30 Haziran 2019, SİVAS

TARİH		OTURUM BAŞKANI	SALON
29.06.2019 CUMARTESİ / 9^{30}-11^{30}		Doç. Dr. Ahmet FERTELLİ & Dr. Sinan AYDIN	AVRASYA
sayı	YAZARLAR	BAŞLIK	
1	Öğr. Gör. Dr. Güllü AKKAŞ Dr. Öğr. Üyesi Tuğba ANDAÇ GÜZEL	TERSİNE MÜHENDİSLİK YAKLAŞIMI ve KATMANLI ÜRETİM SİSTEMLERİNİN KULLANIMIYLA GERÇEKLEŞTİRİLEN BİR MOBİLYA RENOVASYONU ÖRNEĞİ	
2	Halil ARSLAN Osman GÜN Mustafa YALÇIN	DİNAMİK VERİ FORMLARI	
3	Osman GÜN Yasin GÖRMEZ Öngün Birkan HATUNOĞLU	ERP SİSTEMLERİNDE DİNAMİK ORGANİZASYON ALTYAPISININ OLUŞTURULMASI	
4	Öğr. Gör. Ecem DEMİR Araş. Gör. Volkan Soner ÖZSOY Doç. Dr. H. Hasan ÖRKCÜ	GENETİK ALGORİTMA İLE LEVY DAĞILIMININ PARAMETRELERİNİN TAHMİN EDİLMESİ: BİR SİMÜLASYON ÇALIŞMASI	
5	Dr Öğr. Üyesi TURAN ÇAKIR Doç. Dr. Dilcan KOTAN	DİKKAT EKSİKLİĞİNDE KULLANILAN STROOP TESTİNİN BUNAMA POPULASYONUNA ADAPTASYONU	
6	Dr. Öğr. Üyesi Sinan AYDIN Doç. Dr. Ahmet FERTELLİ	NANOPARTİKÜLLERİN PÜRÜZLÜ YÜZEYLERDE YAPIŞMA MUKAVEMETİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ	
7	Doç. Dr. Ahmet FERTELLİ Dr. Öğr. Üyesi Sinan AYDIN	FARKLI KALINLIKLARDAKİ DUVARLARDA SES YALITIMININ ARAŞTIRILMASI	
8	Sibel MORKOÇ KARADENİZ	ISLAK-KİMYASAL SENTEZLEME İLE BÜYÜTÜLEN WO_3 NANOPLAKALARIN ELEKTROKROMİK PERFORMANSI VE FOTOELEKTROKATALİTİK AKTİVİTESİ	

Not: ***Sunum sıralaması, kahve arası verilmesi ve oturuma ilişkin tüm hususlarda Oturum Başkanı yetkilidir. ,***
Katılım belgesi oturum sonunda oturum başkanı tarafından verilecektir
Birden çok sunumunuz varsa, her bir sunum için en çok 10 dk kullanabilirsiniz

AVRASYA

3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ

28-30 Haziran 2019, SİVAS

TARİH		OTURUM BAŞKANI	SALON
29.06.2019 CUMARTESİ / 11^{45}-13^{45}		Dr. Çağlar ÖZEN	AVRASYA
sayı	YAZARLAR	BAŞLIK	
1	Sena AYAN Doç. Dr. Sıdıka ÇETİN	YENİ NESİL KONSEPT SAĞLIK YAPILARININ İSTİNYE ÜNİVERSİTESİ LİV BAHÇEŞEHİR HASTANESİ ÖRNEĞİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ	
2	Reza KAZEMBEİGİ Dr. Öğr. Üyesi Aslı ÜLKE KESKİN	ARTVİN METEOROLOJİ İSTASYONUNDA FARKLI YAĞIŞ ŞİDDETLERİ İLE ATMOSFERİK SALINIMLAR ARASINDAKİ İLİŞKİLERİN İNCELENMESİ	
3	Mehmet MEYDAN Dr. Öğr. Üyesi Aslı ÜLKE KESKİN	HİDROLİK MAKİNALARDAN TÜRBİNLER; PELTON VE FRANCİS TÜRBİNİ	
4	Dr. Öğr. Üyesi Sercan SERİN Murat BAYAZİT	KARAYOLU ÜSTYAPISINDA TAHRİBATSIZ NÜKLEER OLMAYAN ELEKTROMANYETİK TEST YÖNTEMİ (PQI) İLE KALİTE KONTROL	
5	Dr. Eren PAMUK Dr. Öğr. Üyesi Çağlar ÖZER	DEPREM RİSK DEĞERLENDİRMESİ: ERZURUM, TÜRKİYE ÖRNEĞİ	
6	Dr. Öğr. Üyesi Çağlar ÖZER	ERZURUM BİR BOYUTLU SİSMİK HIZ YAPISININ ARAŞTIRILMASI: İLKSEL SONUÇLAR	
7	Mustafa ÇAKI Dr. Öğr. Üyesi Özgü BAYRAK	FARKLI ISIL İŞLEMLER UYGULANMIŞ 7075 ALÜMİNYUM ALAŞIMININ ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	
8	Nilüfer CEYHUN Dr. Öğr. Üyesi Özgü BAYRAK	HAVA DELİKLİ FREN DİSKLERİNİN TERMAL VE MEKANİK GERİLME ANALİZİ VE GEOMETRİK OPTİMİZASYONUNUN YAPILMASI	
9	Dr. Öğr. Üyesi Gözde KILINÇ	YUMURTACI TAVUK RASYONLARINA FARKLI DÜZEYLERDE İLAVE EDİLEN HÜNNAP (*ZIZYPHUS JUJUBA* MILL.) YAPRAK EKSTRAKTININ YUMURTA SARISI ANTİOKSİDAN KAPASİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ	
10	Dr. Öğr. Üyesi Gözde KILINÇ Mustafa AKIN	FARKLI BİTKİSEL VAKSLARLA HAZIRLANAN SOLÜSYONLARIN YUMURTA KAPLAMA MATERYALİ OLARAK KULLANIMININ AĞIRLIK KAYBI ÜZERİNE ETKİSİ	

Not: ***Sunum sıralaması, kahve arası verilmesi ve oturuma ilişkin tüm hususlarda Oturum Başkanı yetkilidir. ,***
Katılım belgesi oturum sonunda oturum başkanı tarafından verilecektir
Birden çok sunumunuz varsa, her bir sunum için en çok 10 dk kullanabilirsiniz

AVRASYA

3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ

28-30 Haziran 2019, SİVAS

TARİH		OTURUM BAŞKANI	SALON
29.06.2019 CUMARTESİ / 14^{00}-16^{00}		Prof. Dr. Uğur SALGIN	AVRASYA
sayı	YAZARLAR	BAŞLIK	
1	Hasan Zeynel ENDOĞAN Prof. Dr. Sema SALGIN Prof. Dr. Uğur SALGIN	AMİLAZ VE LİPAZ ENZİMLERİNİN BİRLEŞİK CLEA FORMUNUN SENTEZİ	
2	Hasan Zeynel ENDOĞAN Prof. Dr. Sema SALGIN Prof. Dr. Uğur SALGIN	ÇAPRAZ BAĞLAYICI AJAN DERİŞİMİNİN BİRLEŞİK CLEA AKTİVİTESİNE ETKİSİ	
3	Dr. Nagihan SOYER Prof. Dr. Sema SALGIN Prof. Dr. Uğur SALGIN	SİKLODEKSTRİN POLİMERLERİN ZETA POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİ	
4	Prof. Dr. Uğur SALGIN Prof. Dr. Sema SALGIN	KUŞBURNU TOHUMU YAĞININ SÜPERKRİTİK CO_2 EKSTRAKSİYONU	
5	Prof. Dr. Uğur SALGIN Prof. Dr. Sema SALGIN	ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİK BİSFENOL A'NIN ATIK SULARDAN GİDERİMİ	
6	Prof. Dr. Uğur SALGIN Prof. Dr. Sema SALGIN	SÜPERKRİTİK CO_2 İLE AKTİF KARBONUN REJENERASYONU	
7	Prof. Dr. Uğur SALGIN Prof. Dr. Sema SALGIN	*CUCURBITA MAXIMA* TOHUMU YAĞININ SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU	
8	Prof. Dr. Sema SALGIN Prof. Dr. Uğur SALGIN	LİPAZ ENZİMİNİN ÇAPRAZ AKIŞ ULTRAFİLTRASYONUNDA İŞLETME PARAMETRELERİNİN ETKİLERİ	
9	Prof. Dr. Sema SALGIN Prof. Dr. Uğur SALGIN	İNVERTAZ ENZİMİNİN ÇAPRAZ AKIŞ ULTRAFİLTRASYONUNDA İYONİK ÇEVRENİN ETKİLERİ	
10	Aslı Eda ŞAHİN Dr. Öğr. Üyesi Sevim GÜRDAŞ MAZLUM	GUAR GAM KATKILI YENİLEBİLİR FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU	

Not: ***Sunum sıralaması, kahve arası verilmesi ve oturuma ilişkin tüm hususlarda Oturum Başkanı yetkilidir. ,***
Katılım belgesi oturum sonunda oturum başkanı tarafından verilecektir
Birden çok sunumunuz varsa, her bir sunum için en çok 10 dk kullanabilirsiniz

AVRASYA

3. ULUSLARARASI UYGULAMALI BİLİMLER KONGRESİ

28-30 Haziran 2019, SİVAS

TARİH		OTURUM BAŞKANI	SALON
29.06.2019 CUMARTESİ / 16^{15}-18^{30}		Dr. Fatma ŞENEL	AVRASYA
sayı	YAZARLAR	BAŞLIK	
1	Dr. Öğr. Üyesi Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI Dr. Öğr. Üyesi Neslihan ŞAHİN	DİKLORO [1- (3,3-DİMETİLALİL) BENZİMİDAZOL] - (P-SİMEN) RUTENYUM (II) BİLEŞİĞİNİN ANTİKANSER AKTİVİTESİNİN ARAŞTIRILMASI	
2	Dr. Öğr. Üyesi Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI	ARI SÜTÜ VE ARI SÜTÜ + DOKSORUBİSİN UYGULAMASININ, PC-3 İNSAN PROSTAT KANSER HÜCRELERİ ÜZERİNE ANTİPROLİFERATİF ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI	
3	Uzm. Dr. Fatma ŞENEL	PAROTİS BEZİNİN BÜYÜK HÜCRELİ NÖROENDOKRİN KARSİNOMU VE TANISAL ZORLUKLARI	
4	Dr. Öğr. Üyesi Erdem DEĞİRMENCİ	KOMPLEKS TOTAL KALÇA ARTROPLASTİ CERRAHİSİNDE DİJİTAL ŞABLONLAMA (TEMPLATING) 'nin GÜVENİRLİLİĞİ	
5	Dr. Öğr. Üyesi Erdem DEĞİRMENCİ	PEDİATRİK PATELLAR YÜKSEKLİK DEĞERLENDİRMESİNDE BECK AÇISININ TÜRK POPÜLASYONUNDA GEÇERLİLİĞİ	
6	Uzm. Dr. Askeri TÜRKEN	SEREBROVASKÜLER OLAY SONUCU HEMİPLEJİ GELİŞEN HASTALARDA MOTOR FONKSİYON YAŞAM KALİTESİ DEĞERLENDİRİMİ VE REHABİLİTASYON İLİŞKİSİ	
7	Akbar İBRAHİMOV	CERRAHİ EVRELENMİŞ ENDOMETRİOİD TİP ENDOMETRİUM KANSERİNDE İZOLE PARAAORTİK LENF NODU METASTAZI SIKLIĞI	
8	Öğr. Gör. İlhan ÖZDEMİR Dr. Öğr. Üye. Yunus Emre TOPDAĞI Öğr. Gör. Dr. Şamil ÖZTÜRK	KABUKLULARDA BİRİKEN AĞIR METALLERİN SIÇANLARIN MİDE DOKUSUNA ETKİSİ	
9	Öğr. Gör. Dr. Şamil ÖZTÜRK Dr. Öğr. Üye. Aslı MURATLI Öğr. Gör. İlhan ÖZDEMİR Dr. Öğr. Üye. Suat ÇAKINA	BESİN OLARAK TÜKETİLEN MİDYENİN RAT KARACİĞERİ ÜZERİNDEKİ HEPATOTOKSİK ETKİSİNİN İNCELENEMESİ	
10	Dr. Öğr. Üyesi Neslihan ŞAHİN Dr. Öğr. Üyesi Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI	DİKLORO[1-(2-METİL-2-PROPENİL)-3-(ANTRASEN-9-İLMETİL) BENZİMİDAZOL-2-İLİDEN]PİRİDİN PALADYUM(II), BİLEŞİĞİNİN SİTOTOKSİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ	

PHOTO GALLERY






EJONS
ASUS


RAMADA


IHA


İKSAD


EJONS
ASUS


İKSAD



All pictures taken at the event has been published in **IKSAD CONGRESS SOCIETY** Facebook Group// to get the pictures, please, visit the group and become a member…

EURASIA
3rd INTERNATIONAL CONGRESS OF APPLIED SCIENCES
28-30 June 2019, SIVAS

CONTENT

CONGRESS ID	I
PROGRAM	II
PHOTO GALLERY	III
PERSONAL EXHIBITION	IV
CONTENT	V

Author	Title	No
Muhittin ŞAHAN	GALAKSİMİZDEKİ ÜÇ İYONİZE OLMUŞ GAZ BÖLGESİNİN Hα TAYFLARI: Sh2-158, Sh2-252 ve Sh2-292	1-7
Muhittin ŞAHAN Hatice SARAÇ	KEPLER ARŞİVİNDEN SEÇİLEN W UMa TÜRÜ ÖRTEN ÇİFT YILDIZLARIN IŞIK EĞRİSİ ANALİZİ	8-16
Murat KÖSEOĞLU Özgür Fırat AYDIN	KURŞUN ASİT AKÜLER İÇİN FARKLI ŞARJ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	17-25
Serap KIZIL AYDEMIR Tolga KARAKÖY	HAYVANLARIN BESLENMESİNDE İZ ELEMENTLERİN YERİ VE ÖNEMİ	26-32
Serap KIZIL AYDEMIR Tolga KARAKÖY	BAZI YEM BEZELYESİ (*Pisum sativum L.*) GENOTİPLERİNDE MİNERAL MADDE İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ	33-38
İsmail TİYEK İbrahim ALTUN Abdullah GÜL Mehmet Baran KALIN Ertuğrul Mehmet ÇETİNAY	ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE TETRASİKLİN HİDROKLORÜR ANTİBİYOTİK YÜKLÜ VE KOLLAJEN KANAMA DURDURUCU AJAN İÇEREN KİTOSAN ESASLI NANOLİFLİ BİYOMALZEME ÜRETİMİ	39-48
İsmail TİYEK Abdullah GÜL Gökmen ZOR Nurullah YAZICI	FİLTRE UYGULAMALARI İÇİN ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE FARKLI KONSANTRASYONLARDAKİ POLYAMİD 6.6 POLİMER ÇÖZELTİLERİNDEN NANOLİF YAPILI MEMBRAN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU	49-57

Songül ÇANAKCI-GÜLENGÜL Fadime KARABULUT	MISIR (*Zea mays* L.) VARYETELERİNDE SENTETİK HERBİSİT OLAN METOLACHLOR' UN ve ATRAZİN'İN YOL AÇTIĞI FİZYOLOJİK VE BİYOKİMYASAL DEĞİŞİKLİKLER	58-66
Songül ÇANAKCI-GÜLENGÜL Fadime KARABULUT	2,4-D, ATRAZİN ve METOLACHLOR ADLI HERBİSİTLERİN BUĞDAY (*Triticum aestivum* L.) FİDELERİNİN YAPRAKLARINDA AMİNOASİT PROFİLİNDE YOL AÇTIĞI DEĞİŞİKLİKLER	67-82
Tolga KARAKÖY Emine Serap KIZIL AYDEMİR Yeter ÇİLESİZ	TÜRKİYENİN FARKLI YÖRELERİNDEN TOPLANAN FASULYE (*Phaseolus vulgaris* L.) GENOTİPLERİNİN SİVAS EKOLOJİK KOŞULLARINDA AGRO-MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONU	83-90
Tolga KARAKÖY Emine Serap KIZIL AYDEMİR Yeter ÇİLESİZ	BAZI KIŞLIK YEM BEZELYESİ (*Pisum arvense* L.) GENOTİPLERİNİN SİVAS EKOLOJİK KOŞULLARINDA VERİM VE VERİM KOMPONENTLERİ BAKIMINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ	91-97
Salih DOĞAN Sibel DOĞAN Orhan ERMAN	NEW RECORD OF *EUSTIGMAEUS SETIFERUS* (ACARI, STIGMAEIDAE) IN TURKEY TÜRKİYE'DEN *EUSTIGMAEUS SETIFERUS* TÜRÜNÜN (ACARI, STIGMAEIDAE) YENİ KAYDI	98-109
Senem ÖZTÜRK KÖSE H. Halil BIYIK	KURU İNCİRLERDE AFLATOKSİN ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ	110-117
Aydın Şükrü BENGÜ Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN	DETERMINATION OF SELECTED MINERAL (Mg, Ca) and TRACE ELEMENT (Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn) LEVELS IN THE LİVER OF COPPER AND ASTAXANTHIN APPLIED RATS	118-122
Oğuzhan KÜÇÜKKARASU Yavuz GÜL	ALPAGUT – DODURGA LİNYİTLERİ KAYNAK KESTİRİMİ	123-130
Özlem KAYA Neriman TAŞDÖĞEN	LİNYİT KÖMÜRÜNÜN AGLOFLOTASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	131-138
Nail ALTUNAY Ahmet DEMIRBAŞ	A NEW ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION PROCEDURE FOR DETERMINATION OF Cd IN CORNS	139-145

Nail ALTUNAY Adil ELIK	A GREEN AND INEXPENSIVE EXTRACTION PROCEDURE FOR DETERMINATION OF LEAD IN HONEYS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY	146-152
Ecem DEMİR Volkan Soner ÖZSOY H. Hasan ÖRKCÜ	GENETIK ALGORITMA ILE LEVY DAĞILIMININ PARAMETRELERININ TAHMIN EDILMESI: BIR SIMÜLASYON ÇALIŞMASI	153-160
Sinan AYDIN Ahmet FERTELLİ	NANOPARTİKÜLLERİN PÜRÜZLÜ YÜZEYLERDE YAPIŞMA MUKAVEMETİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ	161-167
Ahmet FERTELLİ Sinan AYDIN	FARKLI KALINLIKLARDAKİ DUVARLARDA SES YALITIMININ ARAŞTIRILMASI	168-173
Sibel MORKOÇ KARADENİZ	ISLAK-KIMYASAL SENTEZLEME ILE BÜYÜTÜLEN WO_3 NANOPLAKALARIN ELEKTROKROMIK PERFORMANSI VE FOTOELEKTROKATALITIK AKTIVITESI	174-179
Mehmet MEYDAN Aslı ÜLKE KESKİN	HİDROLİK MAKİNALARDAN TÜRBİNLER; PELTON VE FRANCİS TÜRBİNİ	180-185
Reza KAZEMBEİGİ Aslı ÜLKE KESKİN	ARTVİN METEOROLOJİ İSTASYONUNDA FARKLI YAĞIŞ ŞİDDETLERİ İLE ATMOSFERİK SALINIMLAR ARASINDAKİ İLİŞKİLERİN İNCELENMESİ	186-195
Sercan SERİN Murat BAYAZİT	KARAYOLU ÜSTYAPISINDA TAHRİBATSIZ NÜKLEER OLMAYAN ELEKTROMANYETİK TEST YÖNTEMİ (PQI) İLE KALİTE KONTROL	196-203
Gözde KILINÇ	YUMURTACI TAVUK RASYONLARINA FARKLI DÜZEYLERDE İLAVE EDİLEN HÜNNAP (*ZIZYPHUS JUJUBA* MILL.) YAPRAK EKSTRAKTININ YUMURTA SARISI ANTİOKSİDAN KAPASİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ	204-208
Gözde KILINÇ Mustafa AKIN	FARKLI VAKSLARLA HAZIRLANAN SOLÜSYONLARIN YUMURTA KAPLAMA MATERYALİ OLARAK KULLANIMININ AĞIRLIK KAYBI ÜZERİNE ETKİSİ	209-211

Hasan Zeynel ENDOĞAN Sema SALGIN Uğur SALGIN	AMILAZ VE LIPAZ ENZIMLERININ BIRLEŞIK CLEA FORMUNUN SENTEZI	212-213
Hasan Zeynel ENDOĞAN Sema SALGIN Uğur SALGIN	ÇAPRAZ BAĞLAYICI AJAN DERIŞIMININ BIRLEŞIK CLEA AKTIVITESINE ETKISI	214-216
Nagihan SOYER Sema SALGIN Uğur SALGIN	SİKLODEKSTRİN POLİMERLERİN ZETA POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİ	217-219
Uğur SALGIN Sema SALGIN	KUŞBURNU TOHUMU YAĞININ SÜPERKRİTİK CO_2 EKSTRAKSİYONU	220-224
Uğur SALGIN Sema SALGIN	ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİK BİSFENOL A'NIN ATIK SULARDAN GİDERİMİ	225-229
Uğur SALGIN Sema SALGIN	SÜPERKRİTİK CO_2 İLE AKTİF KARBONUN REJENERASYONU	230-233
Uğur SALGIN Sema SALGIN	*CUCURBITA MAXIMA* TOHUMU YAĞININ SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU	234-238
Sema SALGIN Uğur SALGIN	LİPAZ ENZİMİNİN ÇAPRAZ AKIŞ ULTRAFİLTRASYONUNDA İŞLETME PARAMETRELERİNİN ETKİLERİ	239-241
Sema SALGIN Uğur SALGIN	İNVERTAZ ENZİMİNİN ÇAPRAZ AKIŞ ULTRAFİLTRASYONUNDA İYONİK ÇEVRENİN ETKİLERİ	242-244
Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI Neslihan ŞAHİN	DİKLORO [1- (3,3-DİMETİLALİL) BENZİMİDAZOL] - (*P*-SİMEN) RUTENYUM (II) BİLEŞİĞİNİN ANTİKANSER AKTİVİTESİNİN ARAŞTIRILMASI	245-250
Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI	ARI SÜTÜ VE ARI SÜTÜ + DOKSORUBİSİN UYGULAMASININ, PC-3 İNSAN PROSTAT KANSER HÜCRELERİ ÜZERİNE ANTİPROLİFERATİF ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI	251-256
Fatma ŞENEL	PAROTİS BEZİNİN BÜYÜK HÜCRELİ NÖROENDOKRİN KARSİNOMU VE TANISAL ZORLUKLARI	257-260
Askeri TÜRKEN	SEREBROVASKÜLER OLAY SONUCU HEMİPLEJİ GELİŞEN HASTALARDA MOTOR FONKSİYON YAŞAM KALİTESİ DEĞERLENDİRİMİ VE REHABİLİTASYON İLİŞKİSİ	261-267

İlhan ÖZDEMİR Yunus Emre TOPDAĞI Şamil ÖZTÜRK	KABUKLULARDA BİRİKEN AĞIR METALLERİN SIÇANLARIN MİDE DOKUSUNA ETKİSİ	268-272
Şamil ÖZTÜRK Aslı MURATLI İlhan ÖZDEMİR Suat ÇAKINA	BESİN OLARAK TÜKETİLEN MİDYENİN RAT KARACİĞERİ ÜZERİNDEKİ HEPATOTOKSİK ETKİSİNİN İNCELENEMESİ	273-278
Neslihan ŞAHİN Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI	DİKLORO[1-(2-METİL-2-PROPENİL)-3-(ANTRASEN-9-İLMETİL) BENZİMİDAZOL-2-İLİDEN] PİRİDİN PALADYUM(II), BİLEŞİĞİNİN SİTOTOKSİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ	279-283
Akbar İBRAHIMOV	CERRAHİ EVRELENMİŞ ENDOMETRİOİD TİP ENDOMETRİUM KANSERİNDE İZOLE PARAAORTİK LENF NODU METASTAZI SIKLIĞI	284-293

EURASIA
3rd INTERNATIONAL CONGRESS OF APPLIED SCIENCES
28-30 June 2019, SIVAS

GALAKSİMİZDEKİ ÜÇ İYONİZE OLMUŞ GAZ BÖLGESİNİN Hα TAYFLARI: Sh2-158, Sh2-252 ve Sh2-292

THE Hα SPECTRA OF THREE IONIZED GAS REGIONS IN OUR GALAXY: Sh2-158, Sh2-252 and Sh2-292

Muhittin ŞAHAN
Prof. Dr., Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 80000, Osmaniye

ÖZET
Bu çalışma Samanyolu gökadamızdan seçilen yayılı durumdaki üç farklı iyonize olmuş gazdan (HII bölgeleri) elde edilen Hα (6563Å) tayf sonuçlarını vermektedir. İyonize gaz bölgeleri Sh2-158 (NGC7538), Sh2-252 (NGC2175) ve Sh2-292 (IC2177) olarak adlandırılmaktadır. Gözlemlerde TUG'da (Antalya, Turkiye) bulunan 150 cm RTT150 teleskobunun coude çıkışına yerleştirilen Hα civarında 200 km/s (4.4Å) tayfsal alanda 4 açı dakikalık görüş alanına sahip 75mm çaplı çift etalona sahip bir Fabry-Perot optik tayfölçeri (DEFPOS) kullanılmıştır. Gözlemler 18 Ekim 2016 tarihinde 3600s poz süresi kullanılarak elde edilmiştir. Gözlemlerden elde edilen sonuçlara göre, her bir tayfın, yarı genişliği, LSR'a göre hızı ve parlaklığı sırasıyla, Sh2-158 (NGC7538) için 41.76km/s , -27.67 km/s ve 901.76R R (1 Rayleigh =10^6/4 photon $cm^{-2}s^{-1}sr^{-1}$), Sh2-252 (NGC2175) için 33.98 km/s, +16.65 km/s ve 933.80 R ve Sh2-292 (IC2177) için 34.24 km/s, +26.02 km/s ve 914.22 R olarak bulunmuştur. Sonuçlar, literatürden elde edilen mevcut verilerle de karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Fabry-Perot Tayfölçerleri, DEFPOS, Yıldızlararası Ortam, HII Bölgeleri, Sh2-158, Sh2-252, Sh2-292

ABSTRACT
This study gives the results of Hα (6563Å) spectra obtained from three different diffuse ionized gas (DIG HII regions) selected from our Milky Way Galaxy Ionized gas regions are named as Sh2-158 (NGC7538), Sh2-252 (NGC2175), and Sh2-292 (IC2177). A 75 mm dual etalon Fabry-Perot optical spectrometer (DEFPOS) with a 4' circular field of view over a 200 km/s (4.4Å) spectral window near Hα located at the coude exist of the 150 cm RTT150 telescope at TUG (Antalya, Turkey) was used in observations. The observations were made on 2016 October 18 using an exposure time of 3600 seconds. According to the results obtained from observations, for each spectra, the line widths, the LSR velocities, and intensities were found to be 41.76km/s, -27.67 km/s, and 901.76R R(1 Rayleigh =10^6/4 photon $cm^{-2}s^{-1}sr^{-1}$) for Sh2-158 (NGC7538), 33.98 km/s, +16.65 km/s, and 933.80 R for Sh2-252 (NGC2175), and 34.24 km/s, +26.02 km/s, and 914.22 R for Sh2-292 (IC2177), respectively. The results were also compared with the available data found in literature.

Key words: Fabry-Perot Spectrometers, DEFPOS, Interstellar Medium, HII Regions, Sh2-158, Sh2-252, Sh2-292

GİRİŞ
Yıldızlararası ortam yıldızların ve gökadaların evrimleşme süreçlerinde temel rol oynamaktadır. Bu evrimleşme sürecinde, yıldızlar ile yıldızlararası madde arasında karmaşık bir etkileşim vardır. Yıldızlar bu karmaşık ortamdaki gaz ve toz halindeki maddeyi kullanarak doğarlar. Yaşamları süresince, yıldızlararası ortama elektromanyetik ışıma ve yıldız rüzgarları olarak enerji aktarırlar ve evrimlerinin sonunda ölürler. Öldüklerinde, hafif kütleli yıldızlar dış kabuklarını bulutsu olarak ortama bırakırken ağır kütleli yıldızlar süpernova patlaması yaparak yıldızlararası ortamdan aldıklarını ortama tekrar madde ve enerji olarak geri verirler. Ortama aktarılan madde ve enerji yeni doğacak yıldızlar için birer ham madde olmaktadır. Bu süreç galaksi oluşumu ve evrimi için bu bir döngü olmaktadır [1-5]. Yıldızların doğumu, yaşamı, ölümü ve tekrar doğum süreçleri %100 verimli değildir. Patlama sonucunda çıkan maddenin bir kısmı beyaz cüce, nötron yıldızı gibi gök cisimleri tarafından hapsedilirler. Bu nedenle yıldızlararasındaki madde zamanla azalır. Gökadaların kimyasal evrimleri, yıldızların doğumu, ölümü ve yeniden doğumu süreçleriyle gerçekleşmektedir. Ağır elementlerin

çoğalması da gezegenlerin, gezegenleri oluşturan hava, su, toprak, kaya gibi maddelerin ve en sonunda da canlı organizmaların oluşumunu sağlar. Yıldızlararası ortam bu döngünün en az anlaşılan kısmını oluşturmaktadır. Yıldızlararası ortamın ana bileşenleri belirlenmiş fakat yapısı ve gökadamızın içinde nasıl dağıldığı büyük oranda bilinmemektedir [1,6,7].

Yapılan gözlemler, gökadaların kütlelerinin yaklaşık %10'u yıldızlararası ortamdan oluştuğunu göstermiştir. Yıldızlararası ortamındaki maddenin % 99'u yıldızlararası gazdan (atom, molekül, iyon ve elektron) ve %1'i ise tozlardan (gezegen, astroit, kuyruklu yıldız, manyetik alanlar ve kozmik ışıklar) oluşmaktadır. Gazın da sayısal olarak; yaklaşık %90 hidrojen, %10 helyum ve çok az miktarı da (%0.1) ağır elementlerden (C, Si, Fe gibi) oluşmaktadır [2,4]. Yıldızlararası ortamdaki hidrojen souğuk (10-20K) ve yoğun (10^2-10^6 cm^{-3}) moleküler hidrojen (H_2), yoğunluğu düşük (20-50 cm^{-3}) olan yayılı durumdaki soğuk (T~50-100 K) ve kısmen sıcak (T~100-300 K, 0.2-0.5 cm^{-3}) nötr atomik hidrojen (H°, HI Bölgeleri) ve çok düşük yoğunluklu ($10^{-3}cm^{-3}$) iyonize olmuş hidrojen (H^+, HII Bölgeleri) olmak üzere üç farklı şekilde bulunmaktadır. İyonize olmuş hidrojen ise sıcak (10^4 K) (WIM: Warm Ionized Medium) ve çok sıcak (10^6 K) formda bulunmaktadır [2,5,8,9]. Bu sıcak, yayılmış iyonlaşmış ortam yıldızlararası ortamın en önemli bileşenini oluşturmaktadır. Gökada düzlemine dik bir çizgi boyunca iyonize olmuş hidrojenin sütun yoğunluğu $2x10^{20}$ cm^{-2}'dir ve atomik (HI) hidrojenin 1/3'ü kadardır. İyonlaşmanın sürekli olması için cm^2 başına yaklaşık 10^{-4} erg/s'lik bir güç gerektirmektedir. Bu güç bir süpernovanın yıldızlararası ortama verdiği toplam güce eşittir [7].

Yıldızlararası ortamdaki hidrojeni iyonlaştıran mekanizmanın kaynağının ne olduğu henüz tam olarak bilinmemektedir. Fakat, iyonlaşma mekanizması hakkında değişik modeller ileri sürülmüştür [6]. O-B tipi genç ve sıcak yıldızlar tarafından ortama bırakılan yüksek enerjili UV ışınımı yıldızın çevresindeki hidrojen gazını iyonlaştırırlar ve yıldız çevresindeki klasik HII bölgelerini oluştururlar [7]. Yapılan çalışmalar klasik HII bölgelerinin gökadadaki iyonlaşmış hidrojenin sadece %10'unu içerdiğini göstermiştir. İyonize olmuş gazın yıldızlararası ortamdaki iyonize olmuş gazın büyük çoğunluğunun (>%90) sıcak ve genç O-B tipi yıldızlardan oldukça uzağa yerleşmiş olan sıcak (~10^4 K), düşük elektron yoğunluklu (~0.01-0.1 cm^{-3}) ve tamamı iyonlaşmış bölgelerde bulunduğunu göstermiştir. WIM (Warm Ionized Medium) ya da DIG (Diffuse Ionized Gas) olarak adlandırılan bu iyonize olmuş hidrojen bölgeleri [4,7] sıcak nötr ortam ile kıyaslanabilir ölçüde bir yoğunluğa sahiptir. Gökadamıza dağılmış durumdaki WIM bölgeleri gökada düzlemi yakınlarında 2 kpc'lik (1pc=3.086*10^{13} km) kalın bir tabakadaki hacmin % 20'sinden daha fazlasını doldurmaktadır [3,5,10].

MATERYAL VE METOT

Klasik HII bölgelerindeki ve WIM'daki yayılı durumda bulunan bu çok sönük ve düşük yoğunluklu iyonize gazın görünür bölgede yaptığı ışınım sönük hidrojenin Balmer-α (Hα: 6563Å) ışınımıdır. Bu Hα ışınımını gözlemek için tayfsal ayırma gücü yüksek olan Fabry-Perot tayfölçerleri kullanılmaktadır [11]. Fabry-Perot tayfölçeri ışığı çok daha geniş görüş açılarında algıladıklarından belirli bir tayfsal ayırma gücünde aynı alana sahip kırınım ağlarına (grating) göre 100-200 kat daha fazla verimlidir [12-14]. Bu nedenle, özellikle CCD kamera teknolojisinin gelişmesi sonucunda, klasik HII bölgelerinden, gezenimsi bulutsulardan (plenatary nebulae), yayılı durumdaki iyonize olmuş emisyon kaynaklarından gelen Hα ışınım çizgilerinin ölçülmesinde ve tayfsal analiz çalışmalarında Fabry-Ferot tayfölçeri kullanılmaktadır.

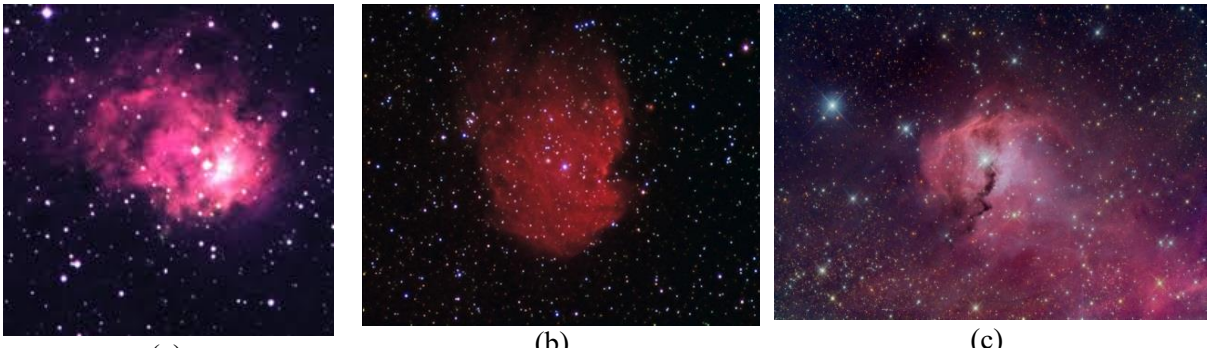
Gökadamızın yıldızlararası ortamındaki iyonize olmuş hidrojen bölgelerini Hα çizgisinde detaylı olarak incelemek ve bu bölgelerin yapısı, sıcaklığı ve kinematiği hakkında detaylı bilgi edinmek amacıyla, TUBİTAK Ulusal Gözlemevinde (TUG) bulunan 150 cm ayna çaplı RTT150 teleskopunun coude çıkışına yerleştirilen 75 mm çapında çift etalonlu bir DEFPOS (Dual Etalon Fabry–Perot Optical Spectrometer) adı verilen Fabry-Perot tayfölçer geliştirilmiştir [8, 15-17]. DEFPOS tayfölçeri 4 açı dakikalık görüş alanına ve 30 km/s tayfsal çözünürlüğüne ve 11000 teorik ayırma gücüne sahiptir. Teleskoptan coude odasına gelen ışığı tayfölçere yönlendirilmek ve etalonlar arasına odaklamak için odak uzaklığı 50 cm olan bir adet mercek kullanılmaktadır. Etalonlar arasına gelen aynı merkezli iç içe geçmiş sonsuz tane girişim deseni oluşmaktadır. Oluşan girişim desenini CCD üzerine odaklamak

amacıyla odaklama odaklama merceği kullanılmaktadır. Kullanılan CCD kamerası13.5µm piksel boyutlu 2048x2048 Andor iKon-L serisidir. CCD üzerinde oluşan girişim deseninin yaklaşık 1.0 cm^2 'lik alanı kaplamakta ve 200 km/s hız aralığındaki bütün tayflar tabilgileri içermektedir. DEFPOS ile Samanyolu gökadamız ve diğer gökadaların yıldızlararası ortamındaki O tipi yıldızları çevreleyen klasik HII bölgelerinde, sönük ve yayılı durumdaki iyonize olmuş (WIM) kaynaklarından, gezegenimsi bulutsulardan, süpernova kalıntılarından gelen Hα çizgi ölçümlerini 200 km/s (4.4Å) aralığında ölçülmektedir [16,17].

Alınan galaktik verilerin analizleri için başlangıçta CCD görüntülerinin standart ön indirgemeleri yapılmaktadır. Ön indirgeme işlemi görüntülerden standart sapmanın üç katından (≥3σ) büyük kozmik ışınların çıkartılması, kara akımların "dark alan" çıkartılması ve düz-alan "flat alan" görüntülerine bölünerek galaktik görüntüler normalize edilmektedir. Ön indirgemesi yapılan galaktik görüntüler halka toplama tekniği kullanılarak iki boyutlu tayflara dönüştürülmektedir. Halka toplama tekniği CCD pikselleri üzerinde parlaklıkların eşit alanlı halkaların eşit dalga boyu aralıklarına karşılık gelmesi prensibine dayanmaktadır [8, 18]. İki boyutlu tayfların her biri 4 km/s'lik tayfsal çözünürlüklü 50 tane spektral elemente karşılık gelmkte ve ölçülen gazın dağılımı, kinematiği gibi bazı fiziksel bileşenleri hakkında detaylı olarak bilgi vermektedir. İki boyuttaki tayfların parlaklıklarını enerji birimi olan Rayleigh (Hα' da: 1 R= $10^6/4\pi$ foton $cm^{-2}s^{-1}sr^{-1}$=$2.4x10^{-7}$ erg cm^{-2} $s^{-1}sr^{-1}$=2.25 cm^{-6}pc) birimine dönüştürmek için NGC 7000 (North AmericanNebulae: NAN) bulutsusunun 4 açı dakikalık bölgesinden ($\alpha_{2000}=20^h58^m47^s$, $\delta_{2000}=+44^o\ 35'\ 43''$) kullanılmaktadır [8, 15-17]. DEFPOS Fabry-Perot tayfölçeri ve veri indirgemesi hakkında detaylı bilgi Şahan (2004) [8], Şahan ve ark. (2009) [16] ve Şahan ve Yegingil (2017) [17] çalışmalarında verilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULAR

Bu çalışmada, DEFPOS kullanılarak Samanyolu gökadamızdan seçilen yayılı durumdaki Sh2-158 (NGC7538), Sh2-252 (NGC2175) ve Sh2-292 (IC2177) iyonize olmuş HII bölgelerinden elde edilen Hα tayf sonuçlarını verilmiştir. Gözlenen yayılı durumdaki HII Bölgelerinin resimleri Şekil 1'de ve genel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1' de birinci ve ikinci sütunda sırasıyla HII bölgesinin Sharpless (1959) [19] kataloğuna göre isimleri yer alternatif isimleri verilmiştir. HII bölgelerinin sağ açıklığı (α_{2000}) ve dik açıklığı (δ_{2000}) üçüncü ve dördüncü sütunlarda verilmiştir. Beşinci ve altıncı sütunlarda Uzaklık (kpc) (1 pc = $3.08568025x10^{16}$m) ve açısal Boyutu (′) ve yedinci ve sekizinci sütunlarda ise sırasıyla gazı iyonize eden kaynak ve kaynağın ölçülen gecedeki LSR hızı (km/s) verilmiştir.



(a) (b) (c)

Şekil 1: Sh2-158 (a), Sh2-252 (b) ve Sh2-292 (c) HII Bölgelerinin resimleri

Tablo 1: Sh2-158, Sh2-252 ve Sh2-292 HII Bölgelerinin özellikleri

Kaynak İsmi	Alternatif isim	Sağ açıklık (ra)(sa:dk:sn)	Dik açıklık (δ) (°:′:″)	Uzaklık (kpc)	Açısal Boyut (′)	İyonizasyon Kaynağı	Kaynağın LSR hızı (km/s)
Sh2-158	NGC7538	22:47:21	58:07:54	2.8±0.9[19]	10[19-20]	O7 V	-10.05
Sh2-252	NGC2175	06:09:39	20:29:12	1.5±0.15[19]	40[19-20]	O6.5V	
						HD42088	-14.69
Sh2-292	IC2177	07:04:25	-10:27:18	1.15±0.14[19]	21[20]	B0IV	
						HD53367	-06.68

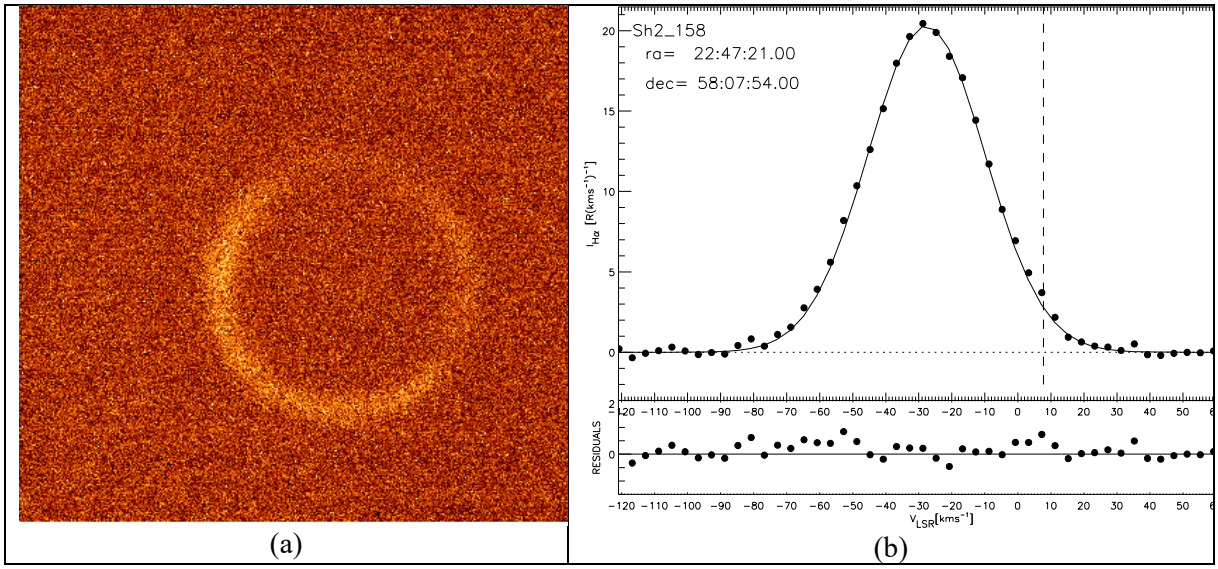
HII bölgesinin analizler sonucu elde edilen tayfların yarı genişlikleri (FWHM), LSR'a (Local Standart of Rest: Durgun Yerel Zaman) göre hızları ve rayleigh biriminde parlaklık değerlerini ($1R=10^6/4$ photon $cm^{-2}s^{-1}sr^{-1}$) içeren sonuçları ve literatürden elde edilen referans sonuçları Tablo 2'de özetlenmiştir.

Şekil 1a'da görsel olarak resmi verilen Sh2-158 (NGC 7538; $ra=22^{sa}47^{dk}21^{sn}$, $\delta=58°07'54''$) HII bölgesi Samanyolu'nun Perseus Spiral kolundaki Kral takımyıldızı yönünde meşhur Kabarcık Bulutsusu (Bubble nebula) yakınında bulunan bir salma bulutsusudur. Yaklaşık 10′ açısal boyuta ve 2.8 kpc uzaklığa sahip olan HII bölgesi O7V yıldızı tarafından iyonize edilmektedir [19,20]. Sh2-158 HII bölgesinden 3600s poz süresi kullanılarak alınan CCD görüntüsü Şekil 2a'da ve bu görüntüye uygulanan halka toplama tekği sonucu elde edilen iki boyutlu tayfı Şekil 2b'de verilmiştir.

Tablo 2: Sh2-158, Sh2-252 ve Sh2-292 HII Bölgelerinden alınan tayfların ölçüm sonuçları ve referans değerleri

Kaynak İsmi	*FWHM* (km/s)	*VLSR* (km/s)	*Parlaklık (R)*	*FWHM (Ref.)* (km/s)	*VLSR (Ref.)* (km/s)
Sh2-158	41.76	-27.67	901.76	26.7± 0.6[21]	-60.8±0.3[21]
				30.2± 0.5[22]	-59.2±0.2[22]
					-56.1±1.1[20]
Sh2-252	33.98	16.65	933.81	21.1±2.5[21]	9.7±1.0[21]
				36.1±0.2[22]	7.7±0.1[22]
					7.5±1[20]
Sh2-292	34.24	26.02	914.43	23.08± 0.8[22]	19.1±0.4[22]
					18.4±1[20]
					11.5±2.2[23]

Şekil 2a'da verilen CCD görüntüsü incelendiğinde halkanın yarıçapı daha geniştir. Bunun nedeni Doppler hız kaymasına göre ölçülen galaktik kaynakların LSR hızlarının 200 km/s hız aralığında bize doğru yaklaşma veya uzaklaşmalarına göre maviye veya kırmızıya kayma gösterirler. Bu nedenle, Şekil 2b'de verilen grafikten 7.72 km/s'deki düşey kesikli çizgi HII kaynağının LSR hızının yerini göstermektedir. Hα tayfı LSR çizgisine göre sola doğru kaydığı yani kaynağın bizden uzaklaştığı görülmektedir. Şekil 2b'de verilen Hα tayfında yatay eksen km/s biriminde LSR'a göre radyal hızı (V_{LSR}) ve düşey eksen ise R/km/s biriminde şiddeti ($I_{H\alpha}$) göstermektedir. Tayftaki her biri 4 km/s 'lik hız çözünürlüğüne sahip toplam 50 tane içi dolu halkaların oluşturduğu tayfsal element içermekte ve 200 km/s hız aralığına karşılık gelen iyonize gaz hakkında bazı temel bilgi içermektedir. En küçük kareler yöntemi kullanılarak tayfın üzerine Gaussian çizgi eğrisini geçirilmiş ve tayfın hızı, yarı genişliği ve parlaklığı belirlenmiştir. HII bölgesinden elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Şekil 2b'de ve Tablo 2'de görüldüğü gibi HII bölgesinin LSR'a göre hızı -27.67 km/s, yarı genişliği 41.76km/s ve parlaklığı ise 901.76 R olarak hesaplanmıştır. HII bölgesinden alınan Hα yayınım çizgi tayfının yarı genişliği ve hızı ve değerleri literatürde yapılmış olan önceki çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Lockman (1989) [21] tarafından radyo dalga boyunda bu kaynağın hızı ve yarı genişliği sırasıyla -60.8±0.3 km/s ve 26.7± 0.6 km/s olarak ölçmüştür. Fich ve ark. (1990) [22] tarafından ise CO'de -59.2±0.2km/s ve 30.2± 0.5 km/s olarak bulmuşlardır. Blitz ve ark. (1982) [20] aynı kaynağın hızını CO'de -56.1±1.1 km/s. Bunların karşılaştırılması Tablo 2'de verilmiştir.

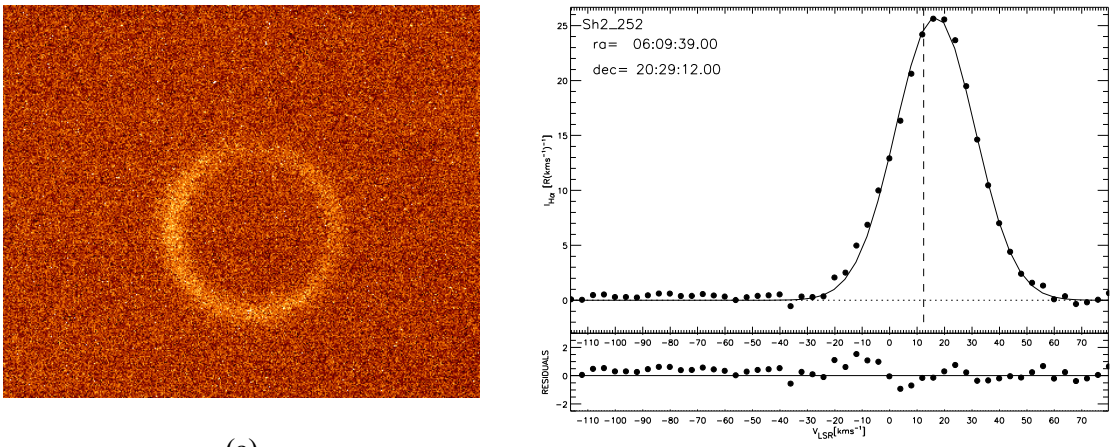


(a) (b)

Şekil 2: Sh2-158 HII bölgesinden alınan (a) CCD görüntüsü ve (b) Hα tayfı.

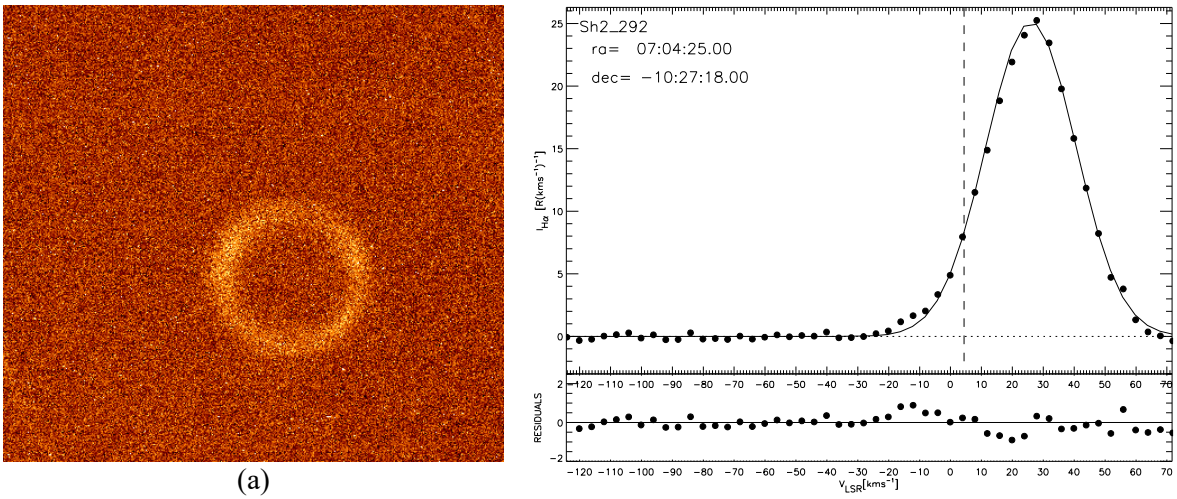
Şekil 1b'de resmi verilen yayılı durumdaki Galaktik Sh2-252 (NGC2175: ra=$06^{sa}09^{dk}39^{sn}$, δ=20°29′12″) emisyon bulutsusu Samanyolu gökadasının Orion takım yıldızında bulunan 40′ açısal boyutunda ve 1.5 kpc uzaklığında olan bir açık yıldız kümesidir [19,20]. Sharpless (1959) [19] kataloğunda Sh2-252 olan HII bölgesi, ikisi NGC 2175 yıldız grubunu oluşturan beş yıldız kümesi içermektedir. HII bölgesinin ana iyonizasyon kaynağı merkezinde bulunan O6.5V tayfsal türdeki HD42088 yıldızıdır [24]. Galaktik Sh2-252 HII bölgesinden 3600s poz süresinde poz alınmış ve elde edilen CCD görüntüsü Şekil 2a'da verilmiştir. Bu görüntüye halka toplama tekniği uygulanarak elde edilen tayf Şekil 3b'de verilmiştir. Şekil 3b'de görüldüğü gibi HII kaynağının LSR hızı 12.35 km/s'deki düşey kesikli çizgi gösterilmektedir. Şekil 3b'de verilen tayf incelendiğinde tayfın yarı genişliği 33.98 km/s ve LSR hız değeri ise 16.65 km/s olarak hesaplanmıştır. Tayftan Sh2-252 HII bölgesinin parlaklığı ise 933.81R olarak belirlenmiştir. Lockman (1989) [21] radyo dalga boyunda HII bölgesinin hızını 21.1±2.5 km/s olarak ölçmüştür. HII bölgesinin tayf yarı genişliği ve hızı diğer çalışma olarak Fich ve ark. (1990) [22] tarafından CO'de 36.1±0.2 km/s ve 7.7±0.1 km/s olarak bulmuşlardır. Blitz ve ark. (1982) [20] hızını 7.5±1km/s olarak vermiştir.

Şekil 1c'de verilen Mart Başı Bulutsusu (Seagull nebula) olarak adlandırılan Sh2-292 bulutsusu (IC 2177; ra=$07^{sa}04^{dk}25^{sn}$, δ=-10°27′18″) hem bir HII bölgesi hem de yansıma bulutsusudur. B0IV tipi HD 53367 ile iyonize edilen bulutsu 21′ açısal boyutunda ve 1.15 kpc uzaklıkta bulunmaktadır [19,20]. Sh2-292 bulutsusundan DEFPOS ile 3600s poz süresinde CCD görüntüsü alınmıştır (Şekil 4a). CCD görüntüsü incelendiğinde halkanın yarı çapı diğerlerine göre daha küçüktür. Bunun nedeni yukarıda belirtildiği gibi Sh2-292 kaynağı bize doğru yaklaşmakta yani dalga boyu maviye kaymaktadır. CCD görüntüsünden elde edilen iki boyutlu tayf Şekil 4b'de verilmiştir. Şekil 4b'de 4.35 km/s'deki düşey kesikli çizgi Sh2-292 kaynağının LSR hızının yerini göstermektedir. Sh2-292'nin Hα tayfının LSR'a göre hızı bu çizgiye göre daha sağa doğru 26.02 km/s'ye ye kaydığı yani kaynağın bizden uzaklaştığı görülmektedir. HII bölgesinin tayfının yarı genişliği ve parlaklığı sırasıyla 34.24 km/s ve 914.43R olarak elde edilmiştir. Sh2-292 diğer adı ile IC2177 HII bölgesinin hızını ve yarı genişliğini radyo dalga boyunda Fich ve ark. (1990) [22] tarafından sırasıyla 19.1±0.4km/s ve 23.08± 0.8 km/s olarak ölçmüştür. Diğer yandan Blitz ve ark. (1982) [20] ve Dieter (1967) [23] aynı HII kaynağının hızını sırasıyla 18.4±1 km/s ve 11.5±2.2 km/s olarak bulmuşlardır.



(a) (b)

Şekil 3: Sh2-252 HII bölgesinden alınan (a) CCD görüntüsü ve (b) Hα tayfı.



(a) (b)

Şekil 4: Sh2-292 HII bölgesinden alınan (a) CCD görüntüsü ve (b) Hα tayfı.

SONUÇ

Bu çalışma, TÜBİTAK ulusal gözlemevin'de (Antalya-Bakırlıtepe) bulunan RTT150 teleskobunun coude çıkışında bulunan DEFPOS tayfölçeri ile Sh2-158 (NGC7538), Sh2-252 (NGC2175) ve Sh2-292 (IC2177) HII bölgelerinden gelen Hα (6563Å) çizgileri 3600s poz sürelerinde ölçülmüştür. Elde edilen CCD görüntüleri halka toplama tekniği kullanılarak iki boyutla tayflara dönüştürülmüş ve HII bölgelerinin parlaklıkları, hızları ve yarı genişlikleri hakkında detaylı bilgiler elde edilmiştir. Sh2-158, Sh2-252 ve Sh2-292 HII bölgelerinin parlaklıklarının sırasıyla 901.76R, 933.81R ve 914.43R olarak elde edilmiştir. Bu değerler kalibrasyon kaynağı olarak kullanılan NGC 7000 bulutsusunun 4 açı dakikalık bölgesinden ($\alpha_{2000}=20^h58^m47^s$, $\delta_{2000}=+44^o\ 35'\ 43''$) alınan 900R'lık tayf kadar olduğu görülmektedir. LSR'a göre hızları da yine sırasıyla 7.72 km/s, 12.35 km/s ve 4.35 km/s olarak ölçülmüştür. LSR'a göre hızları literatürde verilen değerlerle karşılaştırılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Tufte, S. L, 1997, TheWHAMSpectrometer: Design, PerformanceCharacteristicsand First Results. Doktora Tezi, Wisconsin Üniversitesi, PhysicsDepartment, USA.
2. Ferrière, K. M., 2001, The ınterstellar Environment of Our Galaxy AA (Observatoire Midi-Pyrénées, 31400 Toulouse, France) Reviews Of Modern Physics, 73, 4, 1031-1066.
3. Gaensler B. M., Madsen G. J., Chatterjee S., Mao, S. A., 2008, The vertical structure of warm ionised gas in the milky way, Publications of the Astronomical Society of Australia, 25, (4), 184-200.
4. Haffner, L. M.,Dettmar R. J., Beckman, J. E., Wood K., Slavin, J. D., Giammanco, C., Madsen, G. J., Zurita, A., Reynolds, R. J., 2009, The warm ionized medium in spiral galaxies, Rev. Mod. Phys. 81, 969-997.
5. Klessen, Ralf S., Glover, Simon C. O., 2016, Physical processes in the interstellar medium, star formation in galaxy evolution: connecting numerical models to reality, saas-fee advanced course, Vol. 43. ISBN 978-3-662-47889-9. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
6. Reynolds, R. J., 1993, The Warm Ionized Medium. AIP Proc. 278, Back to The Galaxy, Ed. S. S. Holt, F. Verter, New York, AIP, 956.
7. Reynolds, R.J., Ionizing the Galaxy, Science, 277, 1997.
8. Şahan, M., 2004, DoktoraTezi, DEFPOS: tasarımıözellikleriveilksonuçları, ÇukurovaÜniversitesi, Adana, Türkiye.
9. Wolfire M. G., McKee C. F., Hollenbach D., Tielens A. G. G. M., 2003, Neutral atomic phases of the interstellar medium in the Galaxy, ApJ, 587, 278.
10. Reynolds, R. J., 1989, The column density and scale height of free electrons in the galactic disk, Astrophysical Journal, 339, L29.
11. Reynolds, R. J., Roesler, F.L., Scherb, F., Harlander, J., 1990, Fabry-Perot/CCD Multi Channel Spectrometer For The Study of Warm Ionized Interstellar Gas And Extragalactic Clouds. SPIE The International Society for Optical Engineering. Instrumentation In Astronomy, VII, 1235.
12. Reynolds, R. J., Roesler, F. L., Scherb, F. , 1973, Low-Intensity Balmer Emissions From The Interstellar Medium And Geocorona. The Astrophysical Journal, 179:651-657.
13. Reynolds, R.J., Roesler, F.L., Scherb, F., 1974, The Intensity Distribution Of Diffuse Galactic Hα Emission. The Astrophysical Journal, 192, L53-L56.
14. Roesler, F. L., 1974, Fabry-Perot instruments for astronomy, methods of experimental physics. 12, Academic Press.Inc.Part 12.
15. Şahan M., Yeğingil I., Kızıloğlu Ü., Aksaker N., Akyılmaz M., 2005, DEFPOS and First Results: Chin. J. Astron. Astrophys. (ChJAA), 5, 2, 211-220.
16. Şahan, M.,Yeğingil, I., Aksaker, N., 2009, Hα Measurements using DEFPOS/RTT150 telescope: instrumentation and observations, Research in Astron. Astrophys, 9, 2, 237–248.
17. Şahan, M., Yegingil I., 2017, The eighty six Hα spectra from the orion nebula (M42, Sh2-281) with DEFPOS, journal of astrophysics and astronomy, 38: 67, 1-13.
18. Coakley, M. M., Roesler, F. L., Reynolds, R. J., Nossal, S., Fabry-Perot CCD annular summing spectroscopy: study and implementation for astronomy applications, Applied Optics, 35, (33), 6479-6493, 1996.
19. Sharpless, S., 1959, A Catalogue of H II regions, Astrophysical Journal Supplement, 4, 257-279.
20. Blitz, L., Fich, M., Stark, A. A., 1982, Catalog of CO radial velocities toward galactic H II regions, Astrophysical Journal Supplement Series, 49, 183-206.
21. Lockman, F. J., 1989, A survey of radio H II regions in thenorthernsky, Astrophysical Journal Supplement Series, 71, 469-479.
22. Fich, M., Dahl, G.P., Treffers, R.R. ,1990, Fabry-Perot H-alpha observations of Galactic H II regions, Astronomical Journal, (99), 622-637.
23. Dieter N. H., 1967, Observations of the Hydrogen Recombination Line 158α in Galactic H II Regions, Astrophysical Journal, vol. 150, p.435.
24. Felli, M.; Habing, H. J.; Israel, F. P., 1977, Aperture synthesis observations of galactic H II regions. V - The galactic nebula S 252 /NGC 2175, Astronomy and Astrophysics, vol. 59, no. 1, July 1977, p. 43-52.

KEPLER ARŞİVİNDEN SEÇİLEN W UMa TÜRÜ ÖRTEN ÇİFT YILDIZLARIN IŞIK EĞRİSİ ANALİZİ

LIGHT CURVE ANALYSIS OF W UMa TYPE ECLIPSING BINARIES SELECTED FROM THE KEPLER ARCHIVE

Muhittin ŞAHAN
Prof. Dr., Osmaniye Korkutata Üniversitesi,Fen Edebiyat Fakültesi
Hatice SARAÇ
Osmaniye Korkutata Üniversitesi,Fen Edebiyat Fakültesi

ÖZET

F, G veya K tayfsal türlerine sahip W Ursae Majoris (W UMa) tipi örten çift sistemler düşük kütleli etkileşen çift yıldızlar olarak bilinmektedirler. Bu çalışmada, Kepler uzay teleskopu ile oluşturulan Örten Çiftler Kataloğundan (KEBC) seçilen kısa yörünge peryotlu ($0.23d < P_{orb} < 0.39d$) KIC10965091, KIC2717141, KIC5699617 ve KIC7766185 W UMa tip örten çift yıldızın ışık eğrileri Wilson-Devinney (W-D) metodunu temel alan PHOEBE kodu kullanılarak analiz edildi. Analizler süresince her bir sistem için kütle oranları ($q=m_2/m_1$) ve yörüngesel eğiklik açıları (i) belirlendi. Sistemlerin en iyi çözümleri KIC10965091 için i=69°.29 ve q=2.65, KIC2717141 için i=81°.39 ve q=3.38, KIC5699617 için i=65°.01 ve q=3.75 ve KIC7766185 için i=75°.0 ve q=0.5 olarak bulundu. Analiz sonuçları KIC10965091, KIC2717141 ve KIC5699617'nin bir W-alttürü ve KIC7766185 de bir A-alttürü olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: W UMa, Örten Çift Yıldızlar, Fotometri, Işık eğrisi analizi, PHOEBE, Kepler Eclipsing Binary Catalog

ABSTRACT

The W type Ursae Majoris (W UMa) type eclipsing binary systems are known as a low mass contact binary stars of spectral types F, G, or K. In this study, the light curves of KIC10965091, KIC2717141, KIC5699617 and KIC7766185 W UMa type eclipsing binary systems with short orbital periods (0.23<Porb< 0.39d) selected from the Kepler Eclipsing Binary Catalog (KEBC) have been analyzed by using PHOEBE code based on Wilson-Devinney (W-D) method. During analyzes, the mass ratio ($q=m_2/m_1$) and the orbital inclination angles (i) for each individual system have been determined. The best solution for systems were found to be i=69°.29 and q=2.65 for KIC10965091, to be i=81°.39 and q=3.38 for KIC2717141, to be i=65°.01° and q=3.75 for KIC5699617, and i=75°.0 and q=0.5 for KIC7766185. The analysis results showed that KIC10965091, KIC2717141, KIC5699617 systems are a W subtype while KIC7766185 is an A-subtype W-UMa systems.

Keywords: UV Radiation, UV Radiometer, Earth surface radiation, long term UV changes

GİRİŞ

Çift Yıldız sistemleri karşılıklı kütle çekimi etkisi altında birbirlerine bağlı iki veya daha fazla yıldızdan oluşan ve bu birlikteliğini genellikle uzun süre koruyabilen, ortak kütle merkezi etrafında yörüngeler çizen ve Kepler yasalarına göre hareket eden iki yıldızın oluşturduğu sistemlerdir. Bu güne kadar gözlenmiş yıldızların yaklaşık yarısı çift yıldız sistemlerinden oluşmaktadır. Çift sistemler hakkında yapılan ilk çalışmalar Mizar (zeta UMa) sistemi üzerine Mayer (1781) [1] ve Sir William Herschel (1802) [2] tarafından yapılmış ve Herschel (1802) [2] ilk "çift yıldız" tanımını yaparak yaklaşık 703 çiften oluşan bir katalog derlemiştir.

Çift yıldız sistemleri, gözlem yöntemlerine veya ışık eğrilerine göre sınıflandırılmakta ve "Örten Değişen Çiftler", "Görsel ve Astrometrik Çifter", "Tayfsal Çiftler" olmak üzere üç sınıfta incelenmektedirler. Eğer çift yıldız sisteminin yörünge düzlemi, gözlemcinin bakış doğrultusu ile aynı veya yakın değerler alıyorsa, çiftin birbirleri etrafındaki her dolanımlarında bileşen yıldızlardan biri diğerinin önünden geçmesi sonucunda sistemin toplam ışınım gücünde ve dolayısıyla sistemin

parlaklığında bir azalma meydana gelir. Bu şartın sağlandığı sistemlere "Örten Değişen Çift Yıldızlar" adı verilir. Örten değişen çift yıldızlar da kendi aralarında ışık eğrilerinin biçimlerine göre Algol türü (EA), β Lyrae türü (EB) ve W UMa türü (EW, ya da W Ursae Majoris: W UMa) çift sistemler olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilirler [3]. Algol türü çift yıldız sistemleri büyüklük olarak birbirine oldukça yakın, kütlesel olarak oldukça farklı parlaklık değişimi gösteren ışık eğrilerine sahip ve dönemleri 0.2-10000 gün gibi geniş bir aralığı kapsarken parlaklık genlikleri de çok farklı olup bir kaç kadire kadar ulaşan çift yıldız sistemleridir [4]. β Lyrae türü çift sistemlerde bileşenlerin kendi eksenleri etrafında dönme zamanlarını kısa olması ve birbirine uyguladıkları çekim etkisi nedeniyle bileşenlerin biri veya ikisi de simetri özelliğini kaybetmesine neden olur ve ışık eğrilerinde sürekli bir değişim gözlendiğinden minimumlarında kontakt zamanlarını belirlemek çok zordur (5]. W UMa türü etkileşen çift yıldızlar ise genel olarak bileşenler arası uzaklık oldukça küçük, yörünge dönemleri 0,2 gün ile 1 gün aralığında değişen, ışık eğrilerindeki birinci ve ikinci minimum derinlikler hemen hemen aynı olan sistemleridir [6,7].

W Uma türü sistemlerin sıcaklıkları yaklaşık benzerdir ve ışınım gücünün birbirlerine çok yakındır. W UMa sistemlerinin kendi içerisinde A ve W-türü sistemler olarak iki gruba ayrılır [8]. Mochnacki (1981) [6], Hazlehurst (1970) [9], Moss ve Whelan (1970) [10] ve Moss (1971) [11] gibi bazı araştırmacılar W UMa türü sistemlerin ortak konvektif zarfa sahip değen çiftler olduğunu belirtmişlerdir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, kullanılan dört farklı çift yıldız sistemi Kepler Uzay Teleskobu ile alınmış ve analizleri Wilson-Devinney (WD) Yöntemi kullanan PHOEBE programı kullanılarak yapılmıştır. KEPLER uzay teleskobu Güneş sistemi dışındaki Dünya benzeri gezegenlerin varlığının araştırılması amacıyla tasarlanmış ve Mart 2009 yılında uzaya fırlatılmıştır. Başlangıç olarak Cygnus takımyıldızı, Draco takımyıldızı ve Lyra takımyıldızlarının bulunduğu bölgeden (10°x10°) 150000'den fazla yıldız gözlemiştir. Bu yıldızlar içinde yaklaşık 2800'den fazlası örten değişen çift yıldız sistemidir ve bunlardan çok önemli fotometrik veriler elde etmiştir. Kepler uydusu alınan verilerin analizleri otomatik olarak yapılmıştır. Fakat otomatik analizler sonucunda pek çok verinin analizleri aletsel hatadan kaynaklanan sonuçlar vermiştir. Bu nedenle Kepler uydusundan alınan çift yıldız sistemlerin analizleri ayrı ayrı ve hassas olarak yapılması gereklidir [12-14]. KEPLER uzay teleskobu, 0.95 metre açıklığa sahip, birincil aynası 1.4 metre olan Schmidt türü bir teleskoptur. Odak Düzlemi üzerinde her bir pikselin genişliği 27 μm olan 2200x1024 piksel boyutlarına sahip 42 adet CCD kamerası bulunmaktadır [15].

İlk olarak 1971'de geliştirilen Wilson-Devinney (WD) yöntemi Roche geometrisine dayanmakta ve sentetik ışık eğrisi yöntemi ile yıldızların dönme, kenar ve çekim kararma, yansıma, çekimsel bozulma, etkilerini modellemektedir. Sistemin eğikliği (i), bileşenlerin tek renk parlaklıkları/ışıtmaları (L_1 ve L_2), kenar kararma katsayıları (x_1 ve x_2), bolometrik çekim kararma katsayıları (g_1 ve g_2), sıcaklıklar (T_1 ve T_2), kütle oranı ($q=m_1/m_2$) ve yüzey potansiyelleri (Ω_1 ve Ω_2) gibi parametreler ile tanımlanmıştır.

PHOEBE (Physics of Eclipsing Binaries) programı WD programının 2003 yılı sürümüne ilişkin temel özelliği kullanıcı tarafından kullanmayı kolaylaştıran bir ara yüz programıdır. PHOEBE, örten değişen çift sistemlerin farklı türden gözlemlenmiş ışık eğrileri yardımıyla sisteme ait fiziksel parametreleri bulundurur ve bu program yardımıyla gözlemlenmiş sistemlerin ışık eğrilerine uygun sentetik ışık eğrisi üreterek, sistemin fiziksel parametreleri elde edilmektedir) [13, 16].

ARAŞTIRMA BULGULAR

Bu çalışmada Kepler Uzay Teleskobu tarafından gözlenen ve KEBC (Kepler Eclipsing Binary Catalog[1], V3) kataloğundan kısa dönemli (P<1 gün) KIC10965091, KIC2717141, KIC5699617 ve KIC7766185 W UMa türü çift yıldız sistemleri seçilmiş ve PHOEBE programı kullanılarak fotometrik analizleri yapılmıştır. Bu sistemler Mayıs 2009-Mayıs 2013 tarihleri arasında uzun süre gözlenmiş ve bu sürelerde yıldızlardan oldukça fazla nokta verileri alınmış ve sistemlerin fotometrik analizini yapılarak sonuçlar

[1] *http://keplerebs.villanova.edu/*

literatüre kazandırılmıştır.

Işık eğrisi modellemelerinde en önemli parametreler yıldızların yörünge eğim açısı (i) ile kütle oranlarıdır ($q=m_2/m_1$). Bu nedenle, PHOEBE programında modelleme yapılırken başlangıçta ilk girdi parametresinin belirlenmesinde i–q taraması yapılmıştır. Tarama sonucunda ulaşılan q bir girdi parametresi olarak alınmış ve sabit tutulmuştur. Analizler yapılırken başlangıçta PHOEBE'deki üçüncü ışık parametresi ve leke parametresi seçenekleri kullanılmamıştır. Fakat gözlemsel ışık eğrisinin üzerine uydurulan teorik eğri tam uymadığından dolayı 0.25 ve 0.75 evrelerindeki farklılıktan dolayı leke parametresinin etkisinin olacağını düşünerek daha sonra çözüm sırasında leke kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

KEBC kataloğundan seçilen W UMa türü dört çift yıldızın bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de her çift yıldız için sırasıyla koordinatları (α,δ), BJD0 tutulum zamanları (BJD-2400000), periyotları (gün), Kepler parlaklığı (kmag), etkin sıcaklıkları (T_{eff}, K), birincil ve ikincil tutulma arasındaki ayrıklık (ayrıklık: seperation) ve kadir (mag) biriminde kızarma değerleri E(B-V) verilmiştir.

Tablo 1: Seçilen dört farklı W-UMa türü çift yıldızına ait özellikler ve fotometrik veriler

	KIC10965091	KIC2717141	KIC5699617	KIC7766185
α_{2000}	19 04 17.55	19 29 18.29	19 19 48.04	19 44 03.94
δ_{2000}	+48 24 05.29	+37 57 41.40	+40 59 11.94	+43 26 12.34
T_0 (BJD_0)	54964.696	54953.756	54964.792	54953.756
Periyot (g)	0.2358555	0.3945715	0.2889166	0.3945715
Kepler Mag	15.28	13.519	14.971	12.114
Teff (K)	4718	6140	4817	5977
Ayrıklık	0.5015	0.4991	0.0525	0.5001
E(B-V)	0.085	0.149	0.115	0.077

W-UMa çift yıldız sistemleri için gözlemlenen ve hesaplanan minimum zamanları arasındaki farkı gösteren (O–C) değişimleri elde edilmiştir. Bu fark ne kadar küçük ise hesaplamada kullanılan ışık elemanları o kadar doğru olmaktadır. Örten değişen çift sistemler için hesaplanan minimum zamanlar için iki parametre kullanılmıştır. Birinci parametre T_0 geçmiş başlangıç zamanı olarak tanımlanır ve genel olarak Güneş merkezli Jülyen Günü (HJD) biriminde, baş veya birinci minimumun gerçekleştiği zamanlardan biri olarak alınmıştır. İkinci parametre ise P sistemin yörünge dönemini gösteren terimdir ve genel olarak gün birimde verilir. Literatürde sistemin ışık elemanları

$$HJD(Min1) = T_{0mak}(+2400000) + P \quad (1)$$

ile verilmektedir. Burada Min1 verilen başlangıç zamanının birinci minimuma ait olduğunu ve T_{0mak} ise kepler KEBC kataloğundan alınan W-UMa çift yıldız sistemlerinin maksimum başlangıç zamanlarını temsil etmektedir.

Bu çalışmada kullanılan çift yıldız sistemlerinin yeni ışık elemanları, gün biriminde yörünge dönemleri (P) ve Jülyen Günü biriminde geçmiş başlangıç zamanı olarak (T_0) olarak belirlenmiştir. Kepler uydusundan alınan verilerden BJD ve düzeltilmiş akı değerleri kullanılarak, sistemlerin yeni ışık elemanlarıyla ışık eğrisi tekrar oluşturulmuştur.

Sistemlerin ışık eğrilerinin çözümünde PHOEBE programı kullanılmış sistemlerin yörünge ve fiziksel parametreleri hesaplanmıştır. Çift Yıldız Sistemlerinin baş ve yoldaş bileşen yıldızlar için sırasıyla g_1, g_2 olarak tanımlanan çekim kararma sabitleri kullanılmıştır. Çekim kararma katsayıları ve bileşen yıldızların bolometrik albedoları literatürdeki teorik değerler esas alınarak sırasıyla $g_1 = g_2 = 0.32$ [18] ve $A_1 = A_2 = 0.5$ [19] olarak belirlenmiştir. W UMa türü çift sistemlerin yörünge dönemleri kısa olmaları göz önüne alındığında baş ve yoldaş bileşenlerin eş dönme parametreleri sistem bileşenler için eş-zamanlı dönme varsayımı kabul edilmiş ($F_h=F_c=1$), değerler sabit alınmıştır.

Yapılan ışık eğrisi analizlerinde değen sistemler için W-D yönteminin en uygun olan Mod-3 çözümü kullanılmıştır. Çözümde literatürde yer alan parlaklıklardan elde edilen baş bileşenin yüzey sıcaklık değeri (T_1) sabit değer olarak girilmiştir. PHOEBE programı yapılan analizler süresince her çift yıldız sistemi için serbest bırakılan parametreler yoldaş yıldızın etkin yüzey sıcaklığı (T_2), baş bileşenin ışınım gücü (L_1) ve sistemin yüzey potansiyeli ($\Omega_1 = \Omega_2$)'dir. Sistemin (i-q) taraması için en küçük fark kare değerleri elde edilmiştir. Tarama için alınan serbest ve sabit parametreler belirlenip, taramada her bir yörünge eğim açısına (i) karşılık kütle oranı (q) değer artırılarak analiz yapılmıştır. Her bir sistem için elde edilen ışık eğrisi üzerine PHOEBE programı kullanılarak en uygun teorik fit uydurulmaya çalışılmıştır. Fit uydurma işlemi W-D programında üretilen fark kareleri toplamının değerleri en küçük oluncaya kadar analiz yapılmıştır.

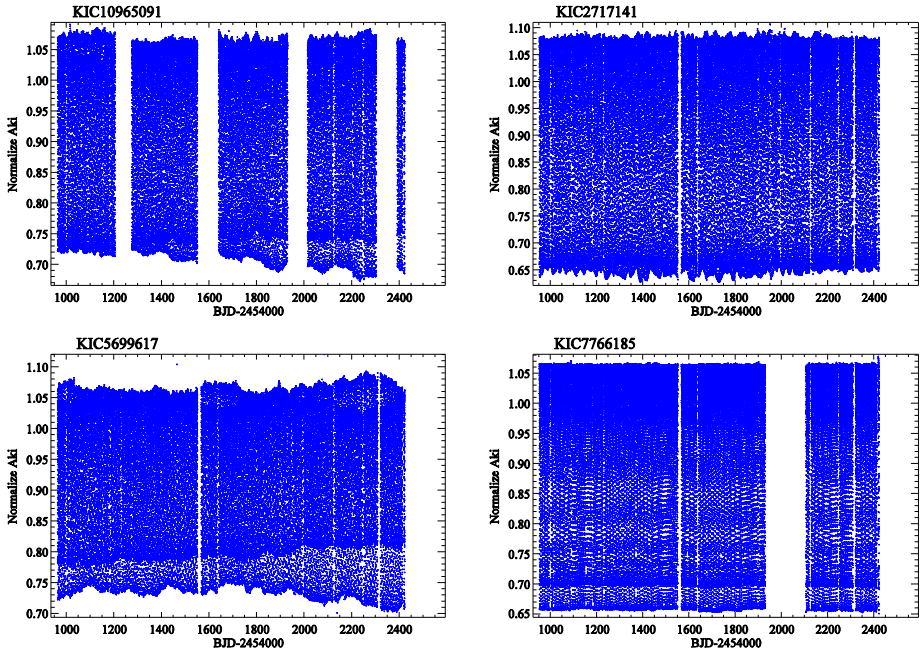
Parabolik fit yöntemini kullanarak dört çift yıldız sisteminin tüm minimumları yaklaşık olarak belirlenmiştir. Sistemlerin bulunan yeni ışık elemanları, yörünge dönemleri (P) ve başlangıç zamanları (T_0) Tablo 2'de verilmiştir.

Tarama için alınan serbest ve sabit parametreler belirlenip, taramada 50° ile 90° arasında değişen her i yörünge eğim açısına karşılık q kütle oranı 0.5'den 4.0'a kadar adım adım 0.1 değer artırılarak üretilen fark kareleri toplamının değerleri en küçük oluncaya kadar analiz yapılmıştır. PHOEBE ile yapılan analiz sonucunda dört çift yıldız sistemi için elde edilen parametreler Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'de, incelenen tüm çift yıldız sistemlerinin (i-q) taraması sonucu elde edilen ışık eğrilerinin en iyi çözüm (en küçük fark kare toplamına $\Sigma(O-C)^2$) parametreleri verilmektedir. A_1 ve A_2 yansıma katsayılarını, g_1 ve g_2 çekim kararması katsayılarını, P (gün) yörünge dönemi, T_0(BJD) başlangıç zamanı, T_1(K) Baş bileşenin yüzey sıcaklığı, T_2(K) yoldaş bileşenin etkin yüzey sıcaklığı, i yörünge eğim açısı, q kütle oranı, f (%) değme oranı (fill-out), Ω sistemin yüzey potansiyeli, $\Sigma(O-C)^2$ en küçük fark kare toplamıdır. Lekenin boylamı (λ), enlemi (θ), açısal çapı (β) sırasıyla 35°, 18°, 12° olarak ve sıcaklık faktörü de (T_f) 0.82 olarak elde edilmiştir.

Tablo 2: Çift sistemlerin elde edilen ışık eğrisi çözüm parametre çıktıları (Analiz süresince sabit tutulan parametreler * ile gösterilmektedir)

Parametreler	**KIC10965091**	**KIC 2717141**	**KIC 5699617**	**KIC 7766185**
$A_1^* = A_2^*$	0.5	0.5	0.5	0.5
$g_1^*=g_2^*$	0.32	0.32	0.32	0.32
P^*(gün)	0.235855	0.394571	0.288916	0.8354573
T_0^* (+2400000)	56423.816564	56423.929813	56423.821217	56423.290229
T_1^*(K)	5243.0	6378.0	4191.0	6222.0
T_2(K)	4990.30	6159.84	3901.58	5943.04
i (^{0})	69.29	81.39	65.01	75.00
q (m_2/m_1)	2.65	3.38	3.75	0.5
f (%)	19.71	50.4	13.72	5.94
Ω	6.0406	6.7964	7.5081	2.8581
$\Sigma(O-C)^2$	0.001626	0.001361	0.002332	0.000137
λ(^{0})	35	35	22	
β(^{0})	18	285	70	-
θ(^{0})	12	8	8	-
T_f (K)	0.82	0.77	0.82	-

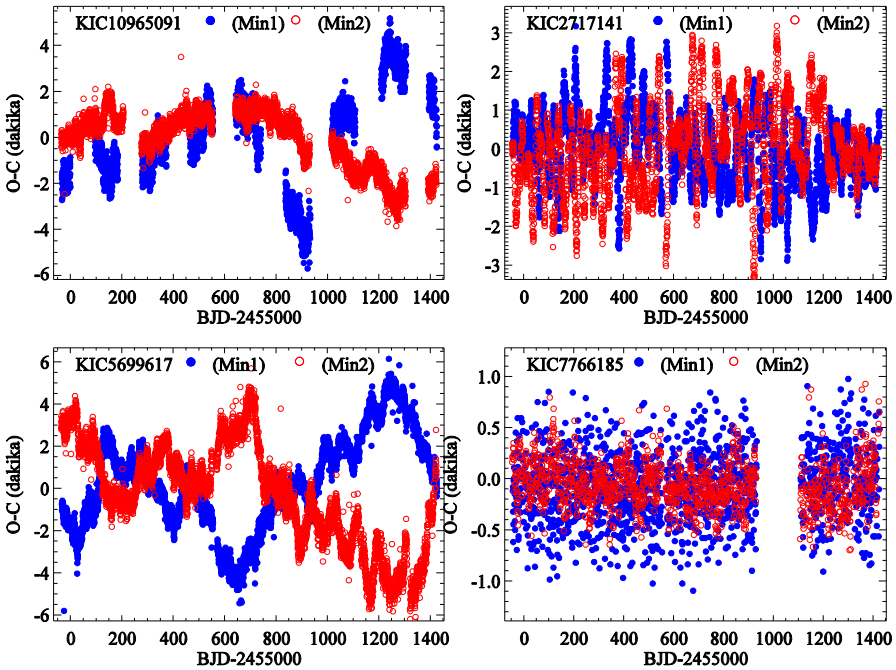
Daha sonra çift sistemlerinin evre-ortalama akı değerleri kullanılarak normal noktaları hesaplanmıştır. Seçilen dört W UMa çift yıldızların zamanın bir fonksiyonu olarak düzeltilmiş normalize akı verilerinin akı-Evre grafikleri Şekil 1'de verilmiştir [13].



Şekil 1: Dört çift yıldız sisteminin zamana göre normalize edilmiş akı veri

KIC10965091 sisteminin elde edilen yörünge eğimi i=69.29° ve kütle oranı q=2.66 olarak tespit edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda KIC10965091 sisteminin değme oranı (f %) % 19.71 olarak hesaplanmıştır. Baş yıldızın yüzey sıcaklık değeri (T_1) 5243K olarak sabit tutularak yoldaş yıldızın etkin yüzey sıcaklığı (T_2) belirlenmiş ve 4990.30K olarak hesaplanmıştır. Elde edilen lekeli ışık eğrisi Şekil 3' de verilmiştir. Şekil 3'de dört çift yıldız sistemi için PHOEBE programından elde edilen ışık eğrisi verilmiştir. Eğer yapılan analizler $q(m_2/m_1) >1$ olursa çift yıldız sistemi W alt türüdür, $q (m_2/m_1)<1$ ise A alt türüdür [21]. Buna göre KIC10965091 sistemi W tipi alt türü bir sistem olduğu görülmektedir. Rucinski (1973) [21] A tipi sistemlerin W tipi sistemlerden biraz daha erken tip ve daha geniş olduğunu önermiştir.

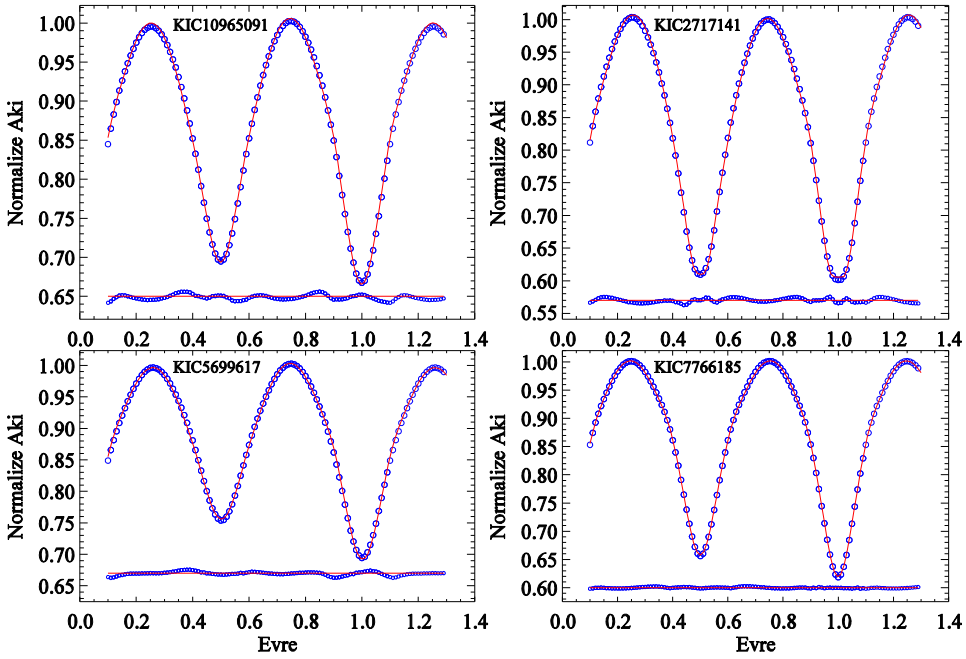
Benzer şekilde KIC2717141 sistemi için lekesiz i-q taramasından elde edilen T_2, L_1, q, i parametrelerini serbet bırakılıp, leke parametresinin enlemi, boylamı, çapı, sıcaklık değerleri girilerek sistemin leke çözümü yapılmış ve sistemin lekeli ışık eğrisi çözümü elde edilmiştir. Tablo 2'de görüleceği (i-q) taraması çözümünde gibi $\Sigma(O-C)^2$ değeri i=81.39 ve q=3.38 değerlerinde civarında en iyi sonuca ulaşılmıştır. Sisteminin değme oranı % 50.4 olarak hesaplanmıştır. Baş yıldızın yüzey sıcaklık değeri (T_1) 6378.0K'de sabit tutularak yoldaş yıldızın etkin yüzey sıcaklığı (T_2) belirlenmiş ve 6159.83±7.07K olarak elde edilmiştir. Lekenin boylamı (λ), enlemi (θ), açısal çapı (β) sırasıyla 35°, 285° , 8° olarak ve sıcaklık faktörü de (T_f) 0.77 olarak elde edilmiştir. Elde edilen lekeli ışık eğrisi Şekil 3' de verilmiştir.
KIC5699617 sisteminin analizleri sonucu evrenin 0.25 evresi civarında çok az farklılık görülmektedir. Bu nedenle T_2, L_1, q, i parametrelerini serbest bırakılarak sistem üzerinde leke hesabı yapılmıştır. KIC5699617 sisteminin i-q taraması sonucu Tablo 2'de görüldüğü gibi en iyi çözüme i=65.01 ve q=3.75 değerlerinde ulaşılmıştır. Tablo 2'de verilen leke parametreleri ile sistemin lekeli ışık eğrisi çözümü elde edilmiştir. Analiz sonucunda sisteminin değme oranı (f) % 13.72 olarak hesaplanmıştır. Baş yıldızın yüzey sıcaklık değeri (T_1) 4191.0K'de sabit tutularak yoldaş yıldızın etkin yüzey sıcaklığı (T_2) belirlenmiş ve 3901.58K olarak elde edilmiştir. Lekenin koordinatları ve açısal çapı sırasıyla λ=22°, β=70° ve θ=8° olarak ve T_f sıcaklık faktörü de 0.82 olarak elde edilmiştir.



Şekil 2: Dört Çift yıldız sisteminin zamana göre O-C değişimi. İçi dolu ve boş çemberler sırasıyla birinci ve ikinci minimum zamanları gösterir.

Tablo 2'den görüldüğü gibi KIC 7766185 sisteminin $\Sigma(O-C)^2$ değeri i=75° için q=0.5 civarında en iyi çözüme ulaşıldığı görülmektedir. i-q taramasına sonucunda hesaplanan ışık eğrisi analizi sonucunda 0.25 - 0.75 evrelerindeki maksimum seviyelerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı sistemin leke çözümüne gidilmemiştir. Analiz sonucunda KIC7766185 sisteminin değme oranı (taşma parametresi - f (%)) % 5.9 olarak hesaplanmıştır.

Gazeas ve Stepien (2008) [22] ve Rucinski (2004) [23] W-UMa türü sistemlerin üzerinde çalışılmışlar ve q değerlerini 1'in altında kabul ederek çalışmışlar ve A-W alt türler için ayrı ayrı baş ve yoldaş yıldızların B-V renk ölçeklerini, mutlak parlaklıklarını, kütlerini ve yarıçaplarının yarı büyük eksen uzunluğuna oranını belirleyen eşitlikler kullanmışlardır. Bu çalışmada kullanılan dört farklı örten çift yıldız sistemleri için de verilen bu eşitlikler kullanılarak elde edilen sonuçlar ve bu çalışmadan elde edilen q değerleri Tablo 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Dört Çift yıldız sisteminin gözlemsel (mavi halka) değerlere uydurulan kuramsal ışık eğrisi (kırmızı çizgi) ışık eğrisi

Tablo 3. Çift sistemlerin denklemlerinden elde edilen sonuçları (Parantez içi 1/q değeri) (* Gazeas ve Stepien (2008), ** Bu çalışma)

	KIC10965091	**KIC 2717141**	**KIC 5699617**	**KIC 7766185**
log(p)	-0.627	-0.4038	-0.539	-0.0781
B-V	0.884	0.591	0.768	0.1643
Mv	5.579	3.702	4.839	0.966
m_1	0.656	0.968	0.765	1.707
m_2	0.328	0.394	0.353	0.514
q (m_2/m_1)*	0.375	0.305	0.346	0.226
q(m_2/m_1)**	2.66(0.375)	3.37(0.29)	3.75(0.266)	0.5(2)
R_1/a	0.469	0.431	0.454	0.382
R_2/a	1.082	1.187	1.12	1.361

SONUÇ

Bu çalışmada, KEBC (Kepler Eclipsing Binary Catalog) kataloğundan seçilmiş dört farklı örten çift yıldız (KIC10965091, KIC2717141, KIC7766185 ve KIC5699617) sistemlerinin ışık eğrisi analizleri yapılarak ışık eğrisi grafikleri elde edilmiştir. Analizi yapılan sistemlerin literatürde ışık eğrisi çalışması bulunmadığından ilgili sistemlerin fotometrik sonuçları ilk defa elde edilmiştir. Işık eğri analizleri Wilson-Deviney (W-D) yöntemini kullanan PHOEBE programı kullanılarak analiz edilmiştir. Çözümlerde, değen sistemler için uygun olan Mod-3 kullanılmıştır.

KIC10965091, KIC2717141 ve KIC5699617 sistemlerinin ışık eğrileri soğuk leke kabulüyle çözümü yapılmıştır. Yapılan (i-q) taraması çözümünde yörünge eğim açısına (i) karşılık kütle oranı ($q=m_2/m_1$) değerlerinde en iyi çözüm elde edilmiştir. Buna göre KIC10965091 sistemi için i=69.29° ve q=2.65 olarak elde edilmiş ve W-alt türü olarak belirlenmiştir. KIC2717141 sistemi için i=81.39° ve q=3.38 değerlerinde en iyi çözüm elde edilmiş ve sistem W-alt türü olarak belirlenmiştir. KIC5699617 sistemi için i=65.01° ve q=3.75 değerlerinde en iyi çözüm elde edilmiş ve bir W-alt türü olarak belirlenmiştir. KIC7766185 sisteminin ışık eğrisinin maksimum seviyeleri hemen hemen aynı seviyede olduğu için leke modeli dikkate alınmamış ve i=75.0 ve q=0.5 değerlerinde en iyi çözüm elde edilmiş ve bir A-alt türü olarak belirlenmiştir. Gazeas ve Stepien (2008) [22] ve Rucinski (2004) [23] vermiş oldukları

denklemler kullanılarak elde edilen m_1 ve m_2 değerlerinden sistemlerimize ilişkin kütle oranlarını hesaplanmıştır. Bu kütle oranı değerleri ışık eğrisi analizinden elde edilen KIC10965091, KIC2717141 ve KIC5699617 sistemlerinin fotometrik kütle oranlarıyla uyumlu çıktığı, KIC7766185 sistemi ile uyumlu çıkmadığı görülmüştür. Gelecekte yapılacak tayfsal gözlemler ile bu tür çift yıldız sistemlerine ilişkin dikine hız eğrileri elde edildiğinde sistem parametreleri daha duyarlı belirlenebilir.

KAYNAKLAR

1. Mayer, J.T., 1781, De refractionibus astronomicis commentatio.
2. Herschel, W., 1802, Catalogue of 500 New Nebulae, Nebulous Stars, Planetary Nebulae, and Clusters of Stars; With Remarks on the Construction of the Heavens, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Volume 92, pp. 477-528
3. Skelton, P. L., and Smits, D. P., 2009, Modelling of W UMa-type variable stars, South African Journal of Science 105.
4. Budding, E., Erdem, A., Çiçek, C., Bulut, I., Soydugan, F., Soydugan, E., Bakiş, V., and Demircan, O., Catalogue of Algol type binary stars, Astronomy and Astrophysics, 417, 263-268, 2004.
5. Kholopov, P. N., Samus, N. N., Kazarovets, E. V., Perova, N. B., The 67th Name-List of Variable Stars, Information Bulletin on Variable Stars, 2681, 1, 1985.
6. Mochnacki, S. W., Observational evidence for the evolution of contact binary stars, Dordrecht, D. Reidel Publishing Co., 51-82, 1985
7. Rucinski, 1993, "Contact Binaries of the W UMa Type," in The Realm of Interacting Binary Stars, J. Sahade et al. (eds.), 111
8. Awadalla, N. S., Hanna, M. A., Absolute parameters and mass-radius-luminosity relations for the sub-types of W UMa binaries, Journal of the Korean Astronomical Society, 38 (2), 43-57, 2005.
9. Hazlehurst, J., The nature of contact binaries, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 149, 129-146, 1970.
10. Moss, D. L., Whelan, J. A. J., The structure of W Ursae Majoris systems, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 149, 147-165, 1970.
11. Moss, D. L., The evolution of contact binary systems of moderate mass, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 153, 41, 1971.
12. Debosscher, J., Blomme, J., Aerts, C., and Ridder, J. D., Global stellar variability study ın the field-of-view of the Kepler satellite, Astronomy & Astrophysics, 529, A89, 2011.
13. Prsa, A., Batalha, N., Slawson, R. W., Doyle, L. R., Welsh, W. F., Orosz, J. A., Seager, S., Rucker, M., Mjaseth, K., Engle, S. G., Conroy, K., Jenkins, J., Caldwell, D., Koch, D., Borucki, W., Kepler Eclipsing Binary Stars I. Catalog and Principal Characterization of 1879 Eclipsing Binaries in the First Data Release, The Astronomical Journal, 141 (3), 83, 16 , 2011.
14. Kirk, B., Conroy, K., Prša, A., Abdul-Masih, M., ve ark., Kepler Eclipsing Binary Stars. VII. The Catalog of Eclipsing Binaries Found in the Entire Kepler Data Set. TheAstronomical Journal, 151, 68, 2016.
15. Van Cleve, J E and Caldwell, D A 2009, Kepler Instrument Handbook, KSCI-19033.
16. Prsa, A., Zwitter, T., Influence of ınterstellar and atmospheric extinction on light curves of eclipsing binaries, Astrophysics and Space Science, 296, 1-4, 315-320, 2005b.
17. Wilson, R. E., Devinney, E. J., realization of accurate close-binary light curves: application to MR Cygni, Astrophysical Journal, 166, 605, 1971.
18. Lucy, L. B., Gravity Darkening for Stars with Convective Envelopes, Zeitschrift für Astrophysik, 65, 89-92, 1967.
19. Rucinski, S. M., The proximity effects in close binary systems II. The bolometric reflection effect for stars with deep convective envelopes, Acta Astr., 19, 245-255, 1969.
20. Rappaport, S., Deck, K., Levine, A., Borkovits, T., Carter, J., El Mellah, I., Sanchis-Ojeda, R., and Kalomeni, B., Triple-star candidates among the kepler binaries, The Astrophysical Journal, 768 (1), 33, 2013.
21. Rucinski, S. M., The W UMa-type systems as contact binaries. I. two methods of geometrical elements determination. degree of contact, Acta Astr., 23, 79, 1973.

22. Gazeas, K., Stepien, K., Angular momentum and mass evolution of contact binaries, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 390, 4, 1577-1586, 2008.
23. Rucinski, S. M., Contact binary stars of the w uma-type as distance tracers, New Astronomy Reviews, 48, 703-709, 2004.

KURŞUN ASİT AKÜLER İÇİN FARKLI ŞARJ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Murat KÖSEOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi, İnönü Üniversitesi
Özgür Fırat AYDIN
İnönü üniversitesi

ÖZET
Kurşun asit aküler günlük hayatımızda farklı alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlar arasında içten yanmalı araçların motorlarının marş edilmesi, güneş panellerinden elde edilen enerjinin depolanması, kesintisiz güç kaynakları, telekomünikasyon sistemleri, enerji destek ve güvenlik sistemleri sayılabilir. Deşarj sırasında kurşun asit çözeltisindeki sülfat molekülleri, akü kutuplarına bağlanarak çözeltinin yoğunluğunun azalmasına neden olurlar. Bu prosese sülfatlanma denir. Şarj sırasında ise kutuplarda biriken sülfat molekülleri tekrar elektrolit çözeltisine geçer ve akü ilk durumuna geri döner. Bu proses ise desülfasyon olarak adlandırılır. Her iki proses de normal şartlar altında akülerde enerji dönüşüm sürecinin doğal bir parçası olsa da bu durum kötü kullanım koşullarında bazı sorunların da temelini oluşturur. Kurşun asit aküler, tam şarj edilmediklerinde, aşırı deşarja maruz kaldıklarında veya uzun süre kullanılmadıklarında, akü plakalarında normalden daha fazla sülfatlanma reaksiyonu meydana gelir. Bu durum iç direncin artmasına, akünün geç şarj olmasına, akünün verebileceği en yüksek akım değerinin düşmesine, akünün nominal gücün altında performans göstermesine ve dolayısıyla da akü ömrünün kısalmasına neden olur. Bu yüzden şarj etme yani desülfasyon sürecinin farklı yöntemler kullanılarak incelenmesi, özellikle kötü koşullarda kullanılarak normalin üzerinde sülfatlanmış akülerin veriminin arttırılması açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, kurşun asit akülerin şarj edilmesi için sıklıkla kullanılan "sabit gerilim ile şarj etme" yöntemi ile "gerilim palsleri uygulayarak şarj etme" yöntemi, eşit koşullarda deşarj döngülerine tabi tutulmuş özdeş akülere uygulanarak karşılaştırılmıştır. Pals frekansı olarak 65 kHz uygulanmıştır. Deney aynı ortamda bulunan ve yaklaşık aynı akü parametre değerlerine sahip iki adet akü ile gerçekleştirilmiştir. Deney süresince akü gerilimi, akülerin şarj tutabilme oranları, akülerin iç dirençleri ve sıcaklıkları belirli aralıklarla kayıt altına alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, gerilim palsleri uygulayarak şarj etme yönteminin, sabit gerilim ile şarj etme yöntemine göre, akünün daha hızlı şarj olmasını sağladığı görülmüştür. Ayrıca pals uygulanarak şarj edilen akünün, iç direncinde sabit gerilim ile şarj edilen aküye göre belirgin şekilde düşüş olduğu ve bu akünün şarj tutma oranının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Buna karşın gerilim palsleri ile şarj edilen akünün sıcaklığının, sabit gerilim ile şarj edilen aküye göre, zamanla daha hızlı artığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kurşun Asit Akü, Pals Yöntemi İle Şarj, Akü İç Direnci, Akü Parametreleri

ABSTRACT
Lead acid batteries are frequently used in different fields in our daily lives. These include starting the engines of internal combustion vehicles, storing the energy obtained from solar panels, uninterruptible power supplies, telecommunication systems, energy support and security systems.

During discharge, the sulphate molecules in the lead acid solution bind to the battery poles, causing the solution to decrease in density. This process is called sulfation. During charging, the sulphate molecules accumulated in the poles go back to the electrolyte solution and the battery returns to its initial state. This process is called desulfation. Although both processes are a natural part of the energy conversion process in batteries under normal conditions, this also forms the basis of some problems in poor use conditions. When lead acid batteries are not fully charged, exposed to excessive discharge, or if they are not used for a long period of time, more sulphating reactions occur in the battery plates than usual. This leads to an increase in internal resistance, a late charging of the battery, a decrease in the maximum current rating of the battery, a performance below the rated power of the battery and consequently

shortening of the battery life. Therefore, it is very important to examine the charging process, in other words the desulphation process, by using different methods, especially in order to increase the efficiency of the sulfated batteries above normal using poor conditions.

In this study, the most commonly used "charging by constant voltage" method and "charging by applying voltage pulses" methods, which were applied to the identical batteries exposed to discharge cycle under same conditions, were compared experimentally. Pulse frequency was taken as 65 kHz. The experiment was conducted by using two separate batteries, which were at the same environment and had approximately same battery parameter values. During the experiment, the battery voltages, the charge holding rate of the batteries, internal resistances and temperatures of the batteries were recorded at certain intervals. According to the obtained results, it was seen that the charging by applying voltage pulses method enabled the battery to charge faster than the charging with constant voltage method. In addition, it was observed that the internal resistance of the battery charged by voltage pulses is significantly lower than the battery charged with constant voltage, and the charge retention rate of this battery was higher in comparison with the other battery. On the other hand, it's observed that the temperature of the battery charged by voltage pulses increased faster than the other one with time.

Keywords: Lead Acid Battery, Charging By Pulse Method, Battery Internal Resistance, Battery Parameters

GİRİŞ

Kurşun asit aküler günümüzde otomobillerde, haberleşme sistemlerinde ve enerji depolama sistemlerinde stabil çıkış sağlaması ve diğer bataryalara göre, düşük çevresel zararlarından dolayı kullanılmaktadır. Man vd. (2014). Ancak Kurşun asit akülerin sıklıkla kullanılması daha fazla akü atığına neden olmaktadır. Kurşun asit aküler yapılarında insan sağlığına ve çevreye zararlı elementler barındırırlar. Kurşun asit akülerin bu olumsuz etkilerini azaltmak için aküler geri dönüştürülür veya yeniden kullanılırlar. Chakraborty ve Moniruzzaman (2017). Sıklıkla kullanılmalarına karşın, kurşun asit akülerin ömrü sülfatlanma probleminden dolayı kısadır. Man vd. (2014). Kurşun asit akülerin, kısmi olarak, aşırı şarj ve deşarj edilmeleri negatif plakalarda ileri dereceli kurşun sülfat birikimine neden olur. Shi vd. (2012).

Sülfatlanma sorununun çözümü için uygulanan işleme desülfasyon denir. Temel olarak kimyasal ve elektriksel olmak üzere iki farklı tipte desülfasyon yöntemi vardır. Akü plakalarında sülfat oluşumuna karşı en etkin çözümün pals teknolojisi olduğu ifade edilmektedir. PulseTech (2019). Elektriksel desülfasyon işlemi, yani akülerdeki sülfat kristallerini elektriksel gerilim darbeleri uygulayarak çözeltiye yeniden kazandırma, akünün kullanım süresini arttırmak amacıyla günümüzde sık kullanılan yöntemlerden biridir. Bu işlem akünün ömrünü uzatan bir nevi geri kazanım işlemidir. Desülfasyon süreci, kullanım şartlarına bağlı olarak plakalarda biriken ve kristalleşen sülfat parçacıklarının, akü kutuplarına belirli bir frekansta ve genlikte elektriksel darbeler uygulanması ve bunun sonucunda ayrışan sülfat moleküllerinin tekrar elektrolit içine kazandırılması şeklinde açıklanabilir. Bir diğer tanıma göre desülfasyon işlemi, aküye rezonans frekansında (2Mhz ile 6 Mhz arası) elektriksel darbelerin uygulanmasıdır El Mehdi vd. (2017). Yani elektriksel darbenin genliğinin yanı sıra uygulanan frekansın, sülfat kristalinin akü kutuplarından ayrıştırılması için gerekli kritik frekans değerine mümkün olduğu kadar yakın olması da oldukça önemlidir. Yapılan araştırmalarda, akü kutuplarına uygulanan frekansın değeri arttıkça akü parametrelerinde iyileşme oranının da artmakta olduğu ifade edilmiştir Gang vd. (2014).

Akülerin iç direnç değerlerinden yola çıkılarak, sülfatlanma miktarı ile ilgili yaklaşık bir çıkarım yapılabilir. Akü iç direnci yüksek olan sülfatlanmış akülerin akım verme kapasiteleri düşer ve akü kullanım sırasında ısınır Jamratnaw (2017). Yapılan literatür taramalarında, desülfasyon sürecinin sağlıklı bir analizini yapabilmek için, akü iç direncinin yanı sıra, akım, gerilim, sıcaklık, şarj durumu ve akü performansı gibi diğer bazı akü parametrelerinin de ölçülmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Cao-Paz. (2004).

Teorik olarak kurşun asit aküler uzun süreler boyunca kullanılabilirler. Ancak bunun için yukarıda belirtilen kimyasal reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesi gerekmektedir. Akülerin deşarj süreçlerinin doğal bir parçası olarak, elektrotlar üzerinde sülfat kristalleri oluşur ve bu kristaller akü şarj edilirken çözülerek çözeltiye yeniden geçerler. Ancak kullanım şartlarına bağlı olarak zaman içinde bu kristaller elektrotlar üzerinde birikerek akü iç direncinin artmasına, akünün nominal performansının altında çalışmasına ve hatta akünün kullanılamaz hale gelmesine neden olurlar.

Akü iç direnci sülfatlanma seviyesini belirten önemli göstergelerden biridir. Bu neden ile desülfasyon sürecinde akü iç direncinin ölçümü de önemlidir. Desülfasyon işleminin sülfat kristallerini çözeltiye yeniden kazandırmada ne kadar etkin olduğu bu sayede anlaşılabilir. Bu neden ile deney sırasında akülerin iç dirençleri değerleri kayıt altına alınmıştır.

Aşağıda yer alan akü eşdeğer devresinde iç direnç ve akünün elektriksel yapısı gösterilmiştir:

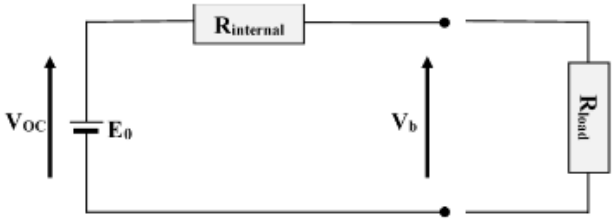
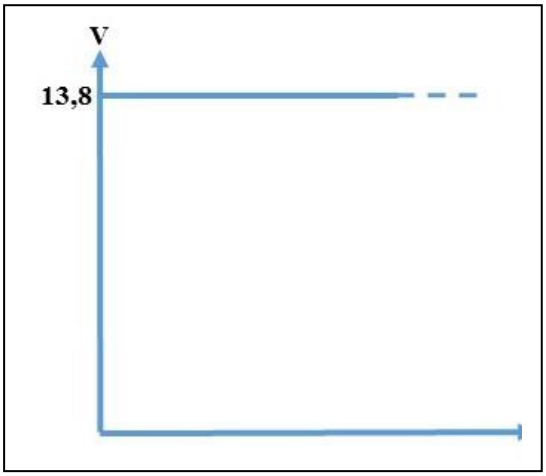


Figure 1 Basic equivalent circuit of battery

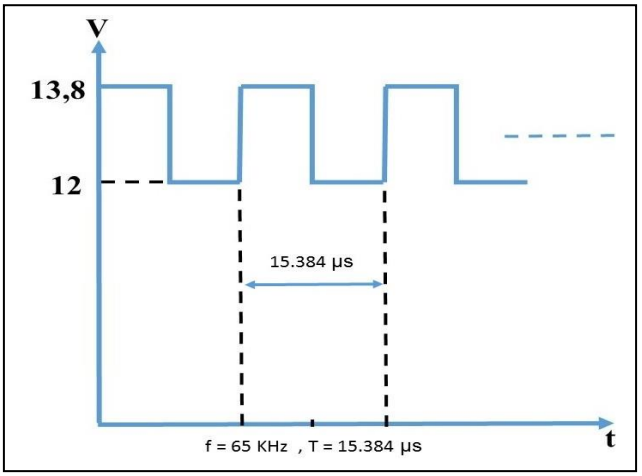
MATERYAL VE YÖNTEM

Deney Kartı Bileşenlerinin Görevleri Ve Akülere Uygulanan Sinyaller

Bu çalışmada kurşun asit akülerin şarj edilmesi için sıklıkla kullanılan "sabit gerilim ile şarj etme" yöntemi ile "gerilim palsleri uygulayarak şarj etme" yöntemi deneysel olarak karşılaştırılmıştır. Deneyde aynı ortamda ve yaklaşık aynı parametre değerlerine sahip iki adet aküden birincisi 13.8 Voltluk sabit DC gerilim ile diğeri ise 13.8 Volt tepe değerine sahip 65 KHz'lik ve görev periyodu %50 olan gerilim darbeleri ile şarj edilmiştir. Deneyde akülere uygulanan şarj sinyallerin değerleri ve grafikleri Şekil-1 ve Şekil-2'de gösterilmiştir.



Şekil - 1

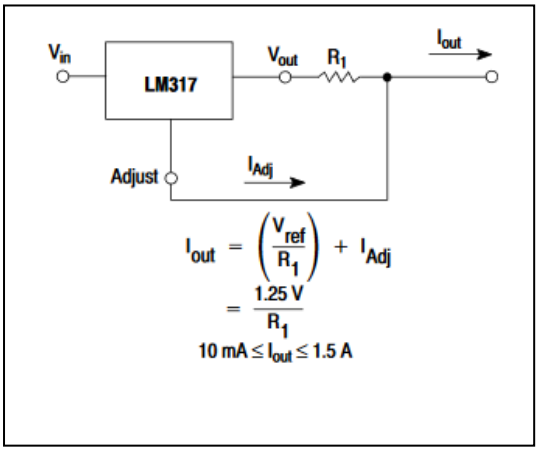


Şekil - 2

Deneyin gerçekleştirilmesi, sürecin denetlenmesi, elde edilen verilerin kayıt altına alınması ve bilgisayar ortamına aktarılması için mikro denetleyici tabanlı bir sistem tasarlanıştır. Devrede mikro denetleyici

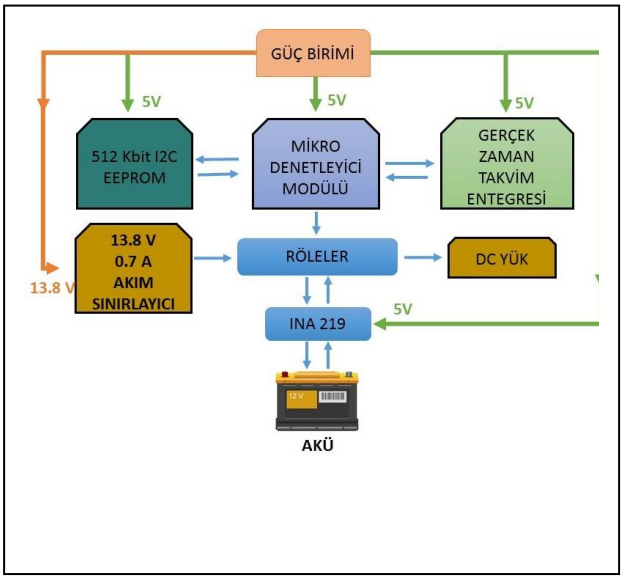
olarak, kolay programlanması, zengin kütüphane içeriği, düşük maliyetli oluşu gibi nedenlerden dolayı arduino nano tercih edilmiştir.

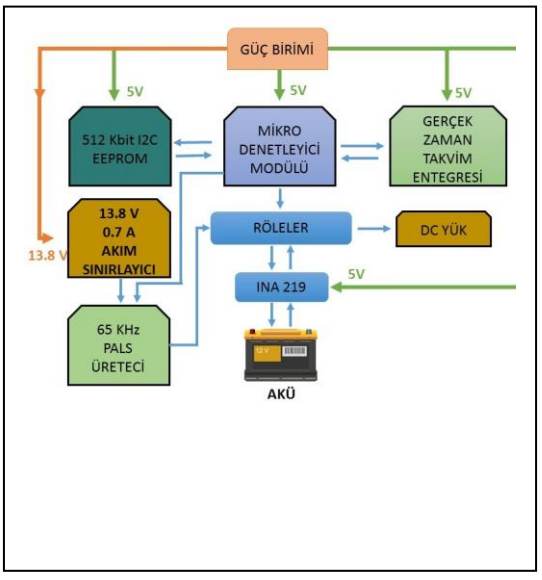
Arduino nano, deney sürecinin yürütülmesi, denetlenmesi, verilerin kaydedilmesi ve bilgisayar ortamına aktarılması için gerekli şekilde programlanmıştır. Mikro denetleyicinin EEPROM hafızası, elde edilen verileri tamamını depolamak için yetersiz olduğundan, I2C haberleşme protokolünü kullanan, 512 Kbitlik hafızaya sahip, Microchip firmasının 24LC512 entegresi veri depolama amacı ile kullanılmıştır. Deney sürecinde zaman bilgisi ve doğruluğu kritik öneme sahip olduğundan, zamanlama işlemleri için DS1307 gerçek zaman takvim entegresi kullanılmıştır. Deney boyunca akü geriliminin, akımının ve gücünün ölçülmesi için I2C haberleşeme protokolünü kullanan, 0-26 Volt aralığında 3.2A'e kadar çift yönlü akım ölçebilen INA219 entegresi kullanılmıştır. Deneyde kullanılan akülerin şarja, boşa ve yüke alınması işlemleri için üç adet 12V'luk röle komütasyon amacı ile kullanılmıştır. Akülerin sıcaklık değişimlerini ölçmek için 5 KΩ değerinde NTC kullanılmıştır. Kısa devre riskine karşı devre girişlerine 3 Amperlik sigorta bağlanmıştır. Bunun yanı sıra, akülere şarj esnasında nominal C değerinin üzerinde akım uygulanmasını engellemek için, LM317 lineer regülatör entegresi kullanılarak yapılan akım sınırlama devresi şekil-3 'de verilmiştir.



Şekil - 3

Deney kartlarında iç direnç ölçümlerinde ve akülerin verebileceği gücün ölçülmesinde kullanılmak üzere, 10 Ohm'luk alüminyum direnç tercih edilmiştir. Bu direnç üzerinde harcanan gücün kontrolünü sağlamak için IRFZ44N MOSFET kullanılmıştır. IRFZ44N düşük Rds(on) direncine sahip olması,





ısınmadan yüksek akımda anahtarlama yapabilmesi ve 5V'luk gate voltajı ile kontrol edilebilmesinden dolayı tercih edilmiştir. Sabit gerilim ile şarj edilen akü devresine güç sağlamak için laboratuvar güç kaynağı kullanılmıştır. Akülere pals uygulanması için arduino nano mikro denetleyicisi içerisinde bulunan Timer 0 birimi kullanılmıştır. Timer 0 ile elde edilen 65 Khz'lik palslerin aküye uygulanması için Microchip firmasının TC4427 MOSFET sürücü entegresi ile IRF530 MOSFET kullanılmıştır. IRF530 yüksek Rds(on) direncine sahip olmasına rağmen yüksek frekanslarda anahtarlama yapabilme kabiliyetinden dolayı tercih edilmiştir. Devre kartında farklı gerilim değerlerinde beslemeye ihtiyaç duyan elemanlar yer almaktadır. Bu elemanlara uygun değerde güç sağlamak için bir adet 7805 entegresi ile LM2596 buck modülü kullanılmıştır. Ayrıca elektronik devrelerin beslemesinde sıkça karşılaşılan ve sorunlara yol açabilen parazitik RF sinyallerin filtrelenmesi için her entegrenin beslemesinde 100nF'lık kutupsuz, seramik kondansatörler kullanılmıştır. Deneyde kullanılan devre kartlarının temel bileşenleri Şekil-4 ve Şekil-5 'te yer almaktadır.

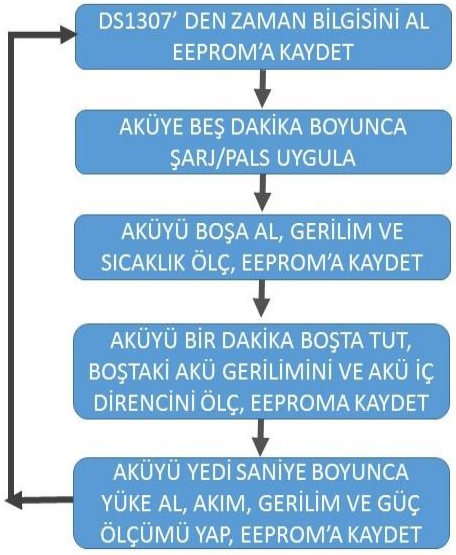
Deney Sırasında Akülere Uygulanan İşlemler

Deneyde "sabit gerilim ile şarj edilen akü grubu" ve "pals ile şarj edilen akü grubu" olmak üzere iki adet akü grubu kullanılmıştır. Bu akü gruplarına uygulanan işlemler ve elektronik deney kartının takip ettiği algoritma Şekil - 6 'da görsel olarak ifade edilmiş ve aşağıda açıklanmıştır:

- DS1307 entegresinden zaman bilgisinin alınması ve EEPROM'a kaydedilmesi.
- Sabit gerilim grubundaki akünün 13,8V luk gerilim ile, pals uygulanarak şarj edilecek akünün ise 13,8V'luk %50 darbe genişlik oranına sahip 65Khz'lik gerilim palsleri ile beş dakika boyunca şarj edilmesi
- Akülerin boşa alınmasının ardından gerilim ve sıcaklık ölçümlerinin yapılması ve elde edilen verilerin EEPROM'a kaydedilmesi
- Bir dakika boyunca boşta tutulan akülerin boştaki gerilimlerinin ve iç dirençlerinin ölçülmesi ve değerlerin EEPROM'a kaydedilmesi
- Akülerin yedi saniye boyunca yüke alınarak yedi saniye sonundaki gerilim düşümlerinin, akünün yüke verebildiği akımın ve gücün ölçülmesi ve kayıt altına alınması…

İç direnç ölçümü yapılırken, önce akülerin boştaki gerilim değerleri ölçülmüş, ardından aküler beş saniye boyunca %40 darbe genişlik oranına sahip anahtarlama sinyali ile MOSFET üzerinden 10Ω 'luk alüminyum dirence bağlanmıştır. Yapılan bu işlem sonrasında aşağıda belirtilen iç direnç hesaplama formülü kullanılarak iç direnç değerleri hesaplanmıştır.

$$Riç = \frac{V_{BOŞTA} * 10}{V_{YÜKTE}} - 10$$

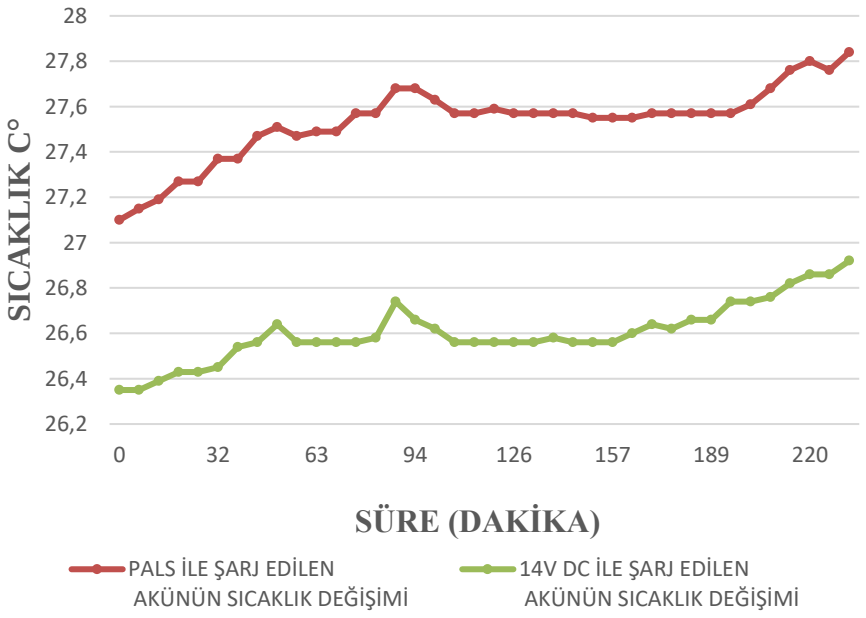


Şekil – 6 'da algoritma akış diyagramı ile ifade edilen işlemler her iki akü grubu için 40 çevrim boyunca tekrarlanmış ve EEPROM'a kaydedilen veriler daha sonra PLX-DAQ programı ve arduino nano üzerinde bulunan USB –Serial dönüştürücü aracılığı ile bilgisayar ortamındaki MS excel programına aktarılmıştır. Arduino nano mikro denetleyicisinden alınan ve excel'e aktarılan veriler sırası ile şu şekildedir: güncel saat bilgisi, pals/şarj sonrası gerilim değerleri, akü içi sıcaklık değerleri, akülerin bir dakika boşta bırakıldıktan sonraki gerilimleri (şarj tutabilme oranları), akülerin iç dirençleri, yükteki akım, gerilim ve güç değerleri.

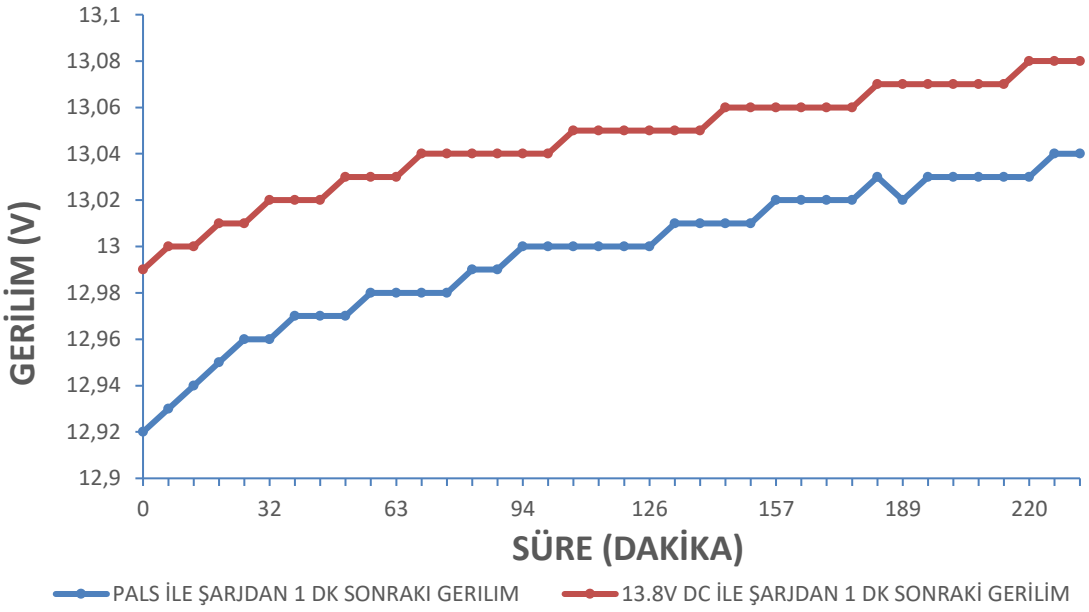
BULGULAR

Gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler ışığında, akü gerilimlerinin pals/şarj uygulanmasından hemen sonra ölçülen değerleri, pals/şarj uygulandıktan sonra bir dakika boyunca boşta tutulduktan sonraki gerilimleri, akülerin plakalarının sıcaklık değerleri ve ortalama iç direnç değerlerinin grafikleri aşağıda verilmiştir.

40 çevrim boyunca akülerin plakalarındaki sıcaklık değerlerinin zamana göre değişim grafikleri Şekil-6 da verilmiştir. Bu grafikten pals uygulayarak şarj etme işleminde sıcaklık artışının daha fazla olduğu görülmektedir.

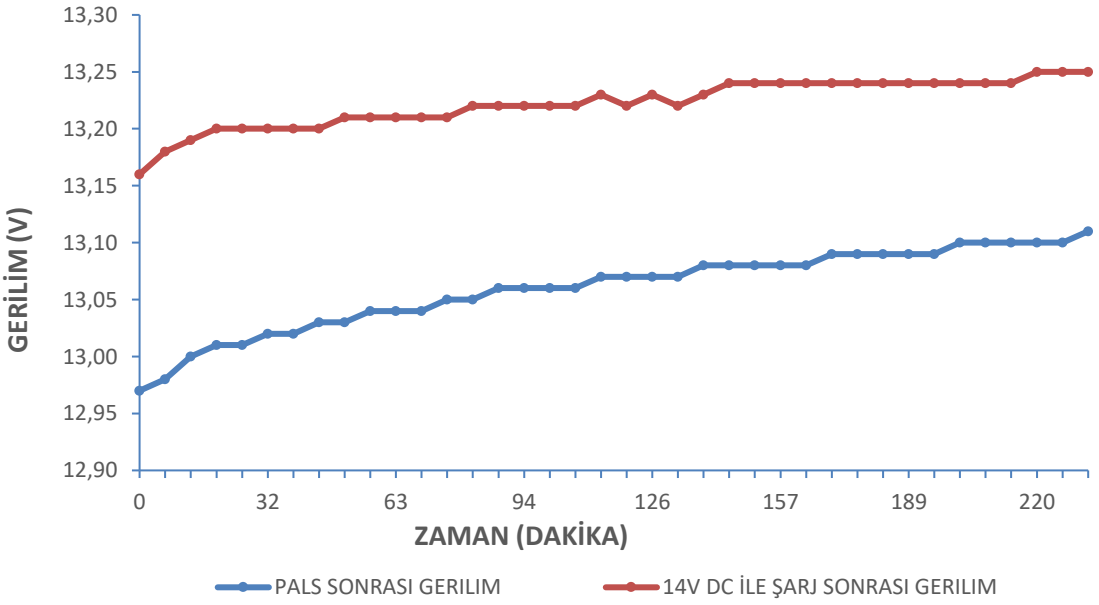


Akülere beş dakika boyunca şarj/pals uygulandıktan hemen sonra aküler boşa alınmış ve boştaki gerilimleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler doğrultusunda çizilen grafik Şekil-7'de verilmiştir. Grafikte pals ile şarj işleminin sabit gerilim ile şarj işlemine göre daha hızlı şarj sağladığı görülmektedir.



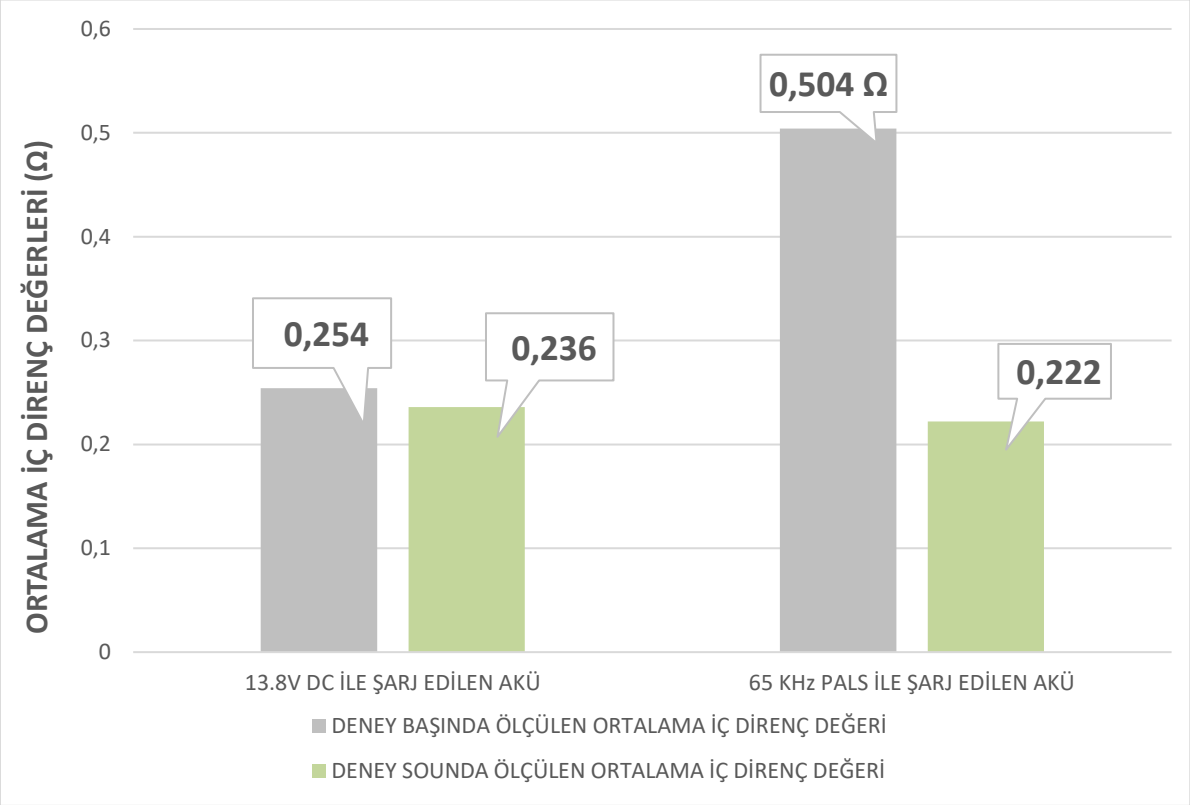
Şekil - 7

aküler beş dakikalık şarj/pals sürecinden sonra bir dakika boyunca boşta tutulmuşlardır. Bu işlem akülerin şarj tutabilme oranlarını belirlemek amacı ile yapılmıştır. Devre kartlarından alınan veriler doğrultusunda Şekil – 8 'deki grafik elde edilmiştir.



Şekil - 8

Deney başında ve deney sonunda yapılan ölçümlerden elde edilen ortalama iç direnç değerleri kullanılarak Şekil-9 'daki grafik elde edilmiştir. Pals ile şarj edilen akünün başlangıçtaki ortalama iç direnç değeri daha yüksek olmasına rağmen, süreç sonunda sabit gerilim ile şarj edilen akünün ortalama iç direncinden daha düşük bir değere ulaştığı görülmektedir.



Şekil - 9

SONUÇ VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilmiş olan bu deneysel çalışma sonucunda, kurşun asit akülerin gerilim darbeleri yöntemi ile şarj edilmesinin, sabit gerilim ile şarj yöntemine göre akülerin daha kısa sürede şarj olmasını sağladığı anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra pals uygulama yöntemi ile şarj edilen akünün şarj tutabilme oranının diğer aküye göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Deney sonunda, önemli akü parametrelerinden bir tanesi olan akü iç direncinin karşılaştırıldığı grafikten de anlaşılacağı üzere, gerilim darbeleri ile şarj etme yöntemi akü iç direncinin belirgin şekilde düşmesini sağlamıştır. Bu da kurşun asit akülerin ömürlerinin kısalmasına neden olan 'akü iç direncinin artması' sorununa karşı akülerin gerilim darbeleri ile şarj edilmesinin çözüm olabileceğini göstermektedir. Ancak kurşun asit akülerin gerilim palsleri ile şarj edilmesi, sabit gerilim ile şarj edilmesine göre daha fazla sıcaklık artışına neden olduğundan, aşırı ısınma, akünün gaz üretmesi gibi risklere karşı gerekli önlemlerin alınması gerektiği de anlaşılmaktadır.

Gerçekleştirilen bu deneysel çalışma, kurşun asit akülerin ömürlerini uzatma ve performanslarını arttırma konusunda, başlangıç niteliğinde olup ilerleyen zamanlarda farklı dalga şekillerinin, farklı frekans değerinde ve farklı genlikteki palslerin, akülerin şarjı ve parametrelerin iyileşmesi üzerindeki etkilerinin incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKÇA

1- Ka Lok Manl, Eng Gee Lim2, Mark Leach3, Jin Kyung Lee4, Kyung Ki Kim5. Simulation and Analysis of Desulfator for Smart Battery System. 2014.
2- Sudipta Chakraborty, Md Moniruzzaman. Recycling and Reusing Practice of Lead Acid Battery in Dhaka City. 2013.
3- Ying Shi, Christopher A. Ferone, Christopher D. Rahn. Capacity recovery of a sulfated lead-acid battery using pressure feedback charging control. 2012
4- Ensuring Lead-Acid Battery PerformanceWith Pulse Technology. Abstract. 2019
5- Laadissi El Mehdi, Malika Zazi, Anas El Filali. Impact of Pulse Voltage as Desulfator to Improve Automotive Lead Acid Battery Capacity. 2017.
6- Yang Gang, Zhu Dao-wei, Zhu Shi-shun Sun Yan. Experiment Study on Effect of Different Parameters Pulses on the Battery Plate Sulfuration. 2014.
7- Wuttibhat Jamratnaw. Desulfation of Lead-Acid Battery by High Frequency Pulse. 2017
8- Ana María Cao-Paz, J. Doval-Gandoy, Jorge Marcos Acevedo. Electrolyte Density measurement in lead-acid batteries. 2004.

HAYVANLARIN BESLENMESİNDE İZ ELEMENTLERİN YERİ VE ÖNEMİ
THE IMPORTANCE OF TRACE ELEMENTS IN FEEDING OF ANIMALS

Serap KIZIL AYDEMIR
Dr. Öğr. Üyesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik
Tolga KARAKÖY
Doç. Dr., Cumhurriyet Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Sivas

ÖZET
Süt ineklerinden genetik özelliklerinin elverdiği düzeyde verim elde edilmesinde makro elementlerin yanısıra iz elementlerinde verime uygun olarak hayvana verilmesi büyük önem taşımaktadır. Zira iz elementler miktar olarak düşük düzeylerde olmasına rağmen hayvan organizmasında çok önemli görevler üstlenmektedir. Gereksinimler karşılanmadığı zaman beslemeye bağlı önemli aksaklıklar gelişmekte ve bunun sonucunda önemli düzeyde süt verimi ve daha da ötede hayvan kayıpları meydana gelebilmektedir.

İz elementler, evcil hayvanların sağlıklı biçimde gelişme, büyüme, üreme ve verimlilikleri için gerekli temel maddelerdir.

Organizmanın mineral maddelere ve iz elementlere olan gereksinim çeşitli faktörlerin etkisine bağlıdır. Özellikle verim düzeyi yüksek olan hayvanlarda enerji ve mineral dengesi çok önemli bir kavramdır.

Canlılık olaylarının akışı için önemli olan mineral maddelerin-iz elementlerin eksikliği ve/veya fazlalıkları metabolizmanın akışını bozmakta ve ölümle sonuçlanabilen karakteristik hastalıkları oluşturmaktadır. Özellikle iz elementlerin hücre metabolizmasındaki fonksiyonları çok çeşitli olup, asit-baz dengesi, vucut sıvı ve dokularının ozmotik basıncı, membran geçirgenliği, doku hassasiyetinin oluşumu, sinir impluslarının iletimi, hormon ve enzimlerin kendilerine özgü fonksiyonlarının gerçekleştirmesi, büyüme ve hayvansal üretim-verim ile canlının yaşam fonksiyonlarının yerine getirilmesinde son derece önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Hayvan, Beslenme, İz elementler

ABSTRACT
It is of great importance that milk cows should be given to animals in accordance with the yield in trace elements as well as macro elements in order to obtain the yield that genetic characteristics allow. Although trace elements are low in quantity, they play an important role in animal organisms. When the requirements are not met, significant feeding-related failures develop, resulting in significant milk yields and further animal losses.

Trace elements are essential substances for the healthy development, growth, reproduction and productivity of domestic animals.

The organism's requirement for mineral substances and trace elements depends on the influence of various factors. Energy and mineral balance is a very important concept especially in animals with high yield levels.

Lack of trace elements and / or excess mineral substances, which are important for the flow of vitality events, disrupt the flow of metabolism and create characteristic diseases that can result in death. Especially trace elements have a wide variety of functions in cell metabolism, acid-base balance, osmotic pressure of body fluids and tissues, membrane permeability, formation of tissue sensitivity, conduction of nerve implants, the realization of hormone and enzymes' specific functions, growth and animal production functions are extremely important.
Key Words: Animal, Feeding, Trace elements

1.GİRİŞ

Canlı vücudun da, doğada bulunan tüm mineraller bulunurlar. Yalnız bu minerallerin bir kısmı yaşam için gerekliyken bazıları ise vücutta tesadüfen bulunmaktadırlar. Yaşam için gerçekten gerekli olanlara esansiyel elementler adı verilmektedir. Günümüzde esansiyel olarak bilinen yaklaşık 50 adet element vardır. Minerallerin vücuttaki oranı yaklaşık % 3-5 civarındadır. Bu mineraller, hayvan vücudundaki yoğunluklarına göre **makro** ve **mikro** (trace, iz) elementler olarak iki gruba ayrılırlar. Bir kilogram yağsız vücut ağırlığında 50 mg´dan daha büyük miktarlarda bulunan esansiyel minerallere makro elementler, daha az olanlara ise mikro elementler denir (Küçükaslan, 2011).

İz elementler, vücutta kan yapımına, hormonların yapısına, vitamin sentezine, enzimlerin oluşumuna katılırlar, immun sistemin bütünlüğünde ve reprodüktif sistemin düzenlenmesinde görevlidirler (Smith, 2004).

İz elementler, evcil hayvanların sağlıklı biçimde gelişme, büyüme, üreme ve verimlilikleri için gerekli temel maddelerdir. Bazı vitaminlerde olduğu gibi vücutta sentezlenmezler, su veya besinlerle dışarıdan alınırlar. Hayvanların tükettiği herhangi bir bitkideki belli bir mineralin miktarı o bitkinin yetiştiği toprağa, topraktaki yoğunluğuna, bitkinin tipi ve gelişme dönemindeki çevresel faktörlere bağımlılık gösterir. Bu durum ise herhangi bir yörede otlatılan veya böyle bir yerde yetiştirilip yem olarak kullanılan tarım ürünlerini yiyen hayvanlarda karşılaşılan mineral madde noksanlıklarının en önemli sebepleri arasındadır. Diğer bakımdan hayvanların tek yönlü beslenmesi de mineral madde noksanlıklarına sebep olabilir (Koyuncu, 2019).

Demir, iyot, bakır, mangan, çinko, kobalt, molibden, selenyum ise mikro elementler (yada iz elementler) olarak sınıflandırılır. Toplam bu 15 mineral element besinsel olarak ruminantlar için esansiyeldir. Son yıllarda bunlara F, B, Cr, Si, Sn, V eklenmiştir (Koyuncu, 2019). İz elementler miktar olarak düşük düzeylerde olmasına rağmen hayvan organizmasında çok önemli görevler üstlenmektedir.

2. İZ ELEMENTLERİN SINIFLANDIRILMASI

İz elementler birçok sınıflandırmaya tabi tutulmuşlardır. Genel olarak yapılan sınıflandırma aşağıdaki tabloda gösterilmiştir (Tablo 1). Reprodüktif açıdan en önemli olanlar ise klasik iz elementlere dahil olanlardır ve bunlar içerisinde de bizim için en önemli olanları; selenyum, bakır, çinko, iyot, manganez ve kobalttır.

Tablo 1. İz elementlerin sınıflandırılması.

KRİTER	KLASİK İZ ELEMENTLER	YENİ İZ ELEMENTLER
Esansiyel iz elementler	Demir, bakır, çinko, manganez, molibden, iyot, selenyum, kobalt, krom, flor	Arsenik, kurşun, nikel, vanadyum, silisyum, kalay
Aksidentiyel iz elementler	------	Alüminyum, bor, baryum, berilyum, kadmiyum, sezyum, lityum, talyum…

*Gelfert ve Staufenbiel'dan alınmıştır.

3. YEMLERDE İZ ELEMENTLER

İz minerallerin yemlerdeki düzeyleri değişik etkenlerin (iklim, hava koşulları, toprağın yapısı, bitkinin türü, vejetasyon dönemi ve konservasyon yöntemleri gibi) etkisi altındadır.

Genel olarak baklagiller, iz mineraller yönünden buğdaygil otlarından ve çayırlardan daha zengindir. Çayır ve meralarda baklagil otlarının düzeyi yükseldikçe buradan elde edilen yemlerdeki iz mineral yoğunluğu artmaktadır. Aynı şekilde kültür olarak yetiştirilen yonca ve üçgül gibi tarla baklagillerinin bakır ve kobalt yönünden zengin oldukları saptanmıştır. Bitkide büyümenin ilerlemesiyle bazı iz minerallerin düzeyi düşmektedir. Çiçeklenme başlangıcından tanelerin oluşumuna kadar bitkilerin bakır içeriğinin yaklaşık olarak yarı yarıya azaldığı bildirilmektedir. Bu nedenle zamanında yapılan biçim bitkideki bakır, mangan ve çinko içeriğinin artmasını sağlamaktadır.

Yoğun yemlerin iz element içeriği kaba ve su bakımından zengin yemlere göre daha yüksektir. Buna neden olarak yoğun yemlerde bulunan bir besin maddesinin (nişasta, yağ gibi) başka bir amaçla ayrılması ve bunun sonucunda geriye kalan artıkların iz element içeriğinin yükselmesi gösterilmektedir. Süt ineklerinin beslenmesinde önem taşıyan mineral maddeler; kalsiyum (Ca), fosfor (P), magnezyum (Mg), sodyum (Na) ve potasyum (K) yanı sıra klor (Cl) ve kükürt (S) makro elementler olarak sayılmaktadır. En önemli mikro (iz) elementler ise demir (Fe), iyot (I), kobalt (Co), bakır (Cu), mangan (Mn), selenyum (Se) ve çinko (Zn) sayılmaktadır. Genel olarak normal yemleme şartlarında potasyum (K),klor (Cl), kükürt (S) ve demir (Fe) kaba ve yoğun yemlerle yeterli miktarda karşılanmaktadır. Ancak kaba yemlerin fosfor (P) ve sodyum (Na) bakımından yetersiz olduklarını unutmamak gerekir. Süt ineği rasyonlarının mineral madde bakımından dengelenmesinde işletmede mevcut kaba ve yoğun yemlerin mineral madde içeriklerinin bilinmesinde büyük yarar vardır. Çünkü kaba ve yoğun yemlerin mineral madde içerikleri değişmelere bağlı olarak yemlerin mineral madde içerikleri de değişim göstermektedir.

Çeşitli yem maddelerinde bulunan bazı iz elementlerin ortalama düzeyleri, süt ineklerinin bazı iz element gereksinim düzeyleri ile birlikte Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2'de görüldüğü gibi bazı yemlerin özellikle bakır, selenyum ve çinko bakımından yetersiz olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 2. Çeşitli yem maddelerinde bulunan bazı iz elementlerin ortalama düzeyleri (mg/kg yem) ve süt ineklerinde bazı iz element gereksinim düzeyleri (mg/kg yem).

	Cu	Fe	Mn	Se	Zn
Gereksinim	11	12.3	14	0.30	43
Kuru Yonca	9	619	44	0.30	26
Arpa	6	70	22	0.11	38
Mısır	3	91	10	0.07	27
Mısır Silajı	6	104	36	0.04	24
Kuru ot	9	156	72	0.06	31
Ayçiçeği Küspesi	32	298	45	0.05	88
Soya küspesi	16	206	40	0.13	58

Yem bitkilerindeki mineral madde düzeylerinin birçok etkene bağlı olarak değiştiği bildirilmektedir. Bu etkenler şöyle sıralanmaktadır:
- Bitkinin türü,
- Bitkinin gelişme dönemi,
- Yedirilen bitki kısmı,
- Gübreleme,
- Yem bitkisinin yetiştiği toprağın yapısı,
- Özel antagonistler,
- Yem maddelerinin işlenmesi.

4. İZ ELEMENTLER ARASINDAKİ SİNERJİ

Mineraller arasında birbirinin etkisini artırıcı (sinerjetik) veya azaltıcı-engelleyici (antagonistik) bir etkileşimin varlığından söz edilmektedir. Örneğin demir ve bakır arasında sinerjetik, çinko ve kalsiyum arasında antagonistik bir ilişki vardır. Rasyonla yüksek düzeyde kalsiyum alınması çinkonun kullanımını düşürmektedir. Benzer ilişki kimi zaman birden çok mineral arasında (bakır-çinko-demir-kalsiyum) olmakta, bazen de bu ilişki mineral ile başka bir besin maddesi arasında (selenyum-Vitamin E) da görülmektedir. Bu nedenle mineral maddeler vücuda hem yeterli hem de dengeli olacak şekilde alınmak zorundadır. Bir mineralin gereksinimden az ya da fazla alınması bir diğer mineralin değerlendirilmesinin azalmasına ya da fazlalığına neden olabilmektedir (McDowell 1992, Sarı ve Çakmak 1996, Şahin ve Şahin 2008).

İz elementler tek başlarına oldukları kadar birbirleriyle etkileşimlerine bağlı olarak da reprodüksiyon üzerine etkilidirler. Bu etkilerini birbirlerini ve absorbsiyon mekanizmasını etkileyerek gösterirler

(Küçükaslan, 2011). Bu yüzden rasyonlara katılırlarken belli oranlarda bulunmaları gerekir (Tablo 3). Söz konusu iz elementler sırasıyla selenyum, bakır, çinko, iyot, manganez, kobalt ve demirdir.

Tablo 3. Rasyonlarda olması gereken iz element oranları.

ÇİNKO **:** MANGANEZ	1:1
ÇİNKO **:** BAKIR	4:1
DEMİR **:** BAKIR	20:1
SODYUM+POTASYUM	5:1
KALSİYUM+MAGNEZYUM	< 2:1

***Hutjens 'ten alınmıştır.**

Bu iz elementler Dairy NRC (National Research Council; KANADA) `ye göre rasyonlarda belli miktarlarda bulunmalıdırlar (Tablo 4).

Tablo 4. İz elementlerin rasyonlarda kuru maddede bulunması gereken değerleri

	DÜVE	**KURUDAKİ İNEK**	**LAKTASYONDAKİ İNEK**
KOBALT	0.10	0.10	0.10
BAKIR	10	10	10
İYOT	0.25	0.25	0.60
DEMİR	50	50	50
MANGANEZ	40	40	40
SELENYUM	0.30	0.30	0.30
ÇİNKO	40	40	40

***Hutjens 'ten alınmıştır.**

Rasyonlardaki iz elementler genellikle inorganik tuz formu, sülfat formu, oksit formu ve klorit formu olarak kullanılırlar. Organik formların yemden yararlanmayı, büyümeyi, reprodüksiyonu ve immun yanıtı arttırdığı rapor edilmektedir. Bu etkileri, biyolojik yararlanımlarının inorganik formlarına göre daha fazla olmalarından kaynaklanmaktadır (Peterson, 2004).

5. ÖNEMLİ İZ ELEMENTLERİN GÖREVLERİ

5.1. Bakır

Daha çok karaciğer, kalp, böbrek ve beyinde yer alır. Alyuvar yapısında ve bazı enzim sistemlerinde etkilidir (Koyuncu, 2019). Bakır vücutta hücresel solunum başta olmak üzere; Kemik oluşumu, Uygun kardiak fonksiyon, doku gelişimi, keratinizasyon, doku pigmentasyonu, Lipid metabolizmasında etkilidir. Demirin bağırsaklardan emilimi ve dokulardan plazmaya mobilizasyonunda etkilidir. Bakır vücutta konnektif dokuların, kan ve enzim sistemlerinin bir elemanı olarak görev yapar. Bakır dışarıdan alınmak zorundadır ve eksikliği bakırca fakir olan arazilerde ve meralarda yetiştirilen yemlere bağlıdır. Bakırın eksikliği kıl ve yapağı yapısında bozukluk, büyüme geriliği, anemi, diyare, eklem bozuklukları ve fertilite bozukluklarına yol açar. Bu fertilite bozuklukları konsepsiyon oranındaki düşmeler erken embriyonik ölümler, retensiyo sekundinarum olgularıdır. Özellikle de embriyo gelişimi sırasında sentral sinir sisteminin gelişimi üzerine etkisi bulunmaktadır (Hostetler ve ark., 2003).

5.2. Çinko

Karaciğer, dalak, böbrek ve pankreasta bulunur. Çinko hücre bölünmesi, gen ekspresyonunun çeşitli aşamalarında görevlidir. Çinko`nun hayvanlarda normal büyüme ve sağlık açısından çok önemli bir element olduğu ve noksanlığında çeşitli malformasyonlara ve seksüel fonksiyonlarda azalmalara yol açtığı bilinmektedir. Aynı zamanda diyetlere ilave edilen çinkonun reprodüktif performans üzerine olumlu etkisinin olduğu da bilinmektedir.

Vitamin-A metabolizmasına katılan birçok enzim çinkoya bağlı olarak düzenlenmektedir. Bu yüzden çinko eksikliği görülen hayvanlarda dolaylı yoldan vitamin-A eksikliğine bağlı olarak gelişmede gerilik görülür ve epitel korunma mekanizması etkilenir. Ayrıca yem tüketimindeki azalmaya bağlı olarak gelişen enerji dengesizliği fertilite üzerinde negatif bir etki yaratır (Leonhard, 2000).

Pek çok enzimin yapısına giren çinko normal büyüme, buzağı gelişimi ve ergin hayvanlarda döl verimi fonksiyonları için gerekli bir mikro mineraldir. Rasyonda fazla miktarda kalsiyum bulunması bu mineralin değerlendirilmesini olumsuz yönde etkiler. Yetersizliği nadiren görülür ancak otlayan hayvanlarda daha sıkça ortaya çıkabilir. Çinko bakımından yetersiz rasyonlarla beslenen hayvanlarda canlı ağırlık artısı, yem tüketimi ve yemden yararlanma düşer. Bacak, boyun ve basta genel bir dermatitis oluşur. Erkeklerde testis büyümesi olumsuz etkilenir.

5.3. İyot

Tiroid hormonlarının yapımı için gereklidir. Tiroksin, protein anabolizmasını arttırır, özellikle de kemik stromasında ossifikasyonu hızlandırır. Hayvanlar iyodu tiroid bezine depolar ve buradan kullanırlar. Tiroksin hücresel oksidasyon oranının kontrolünde büyük rol oynar (Sarı ve Çakmak 1996). Eksikliğinde guatr, erken doğumlar Kılsız yavru doğumları Kalsiyum ve fosfor düzeyinde azalma, Üreme bozuklukları, Süt veriminde azalma, Yapağı veriminde azalma Büyüme geriliği Gelişme bozuklukları. Eksikliği denizden uzak bölgelerde daha çok görülmektedir. Sınır değer ise serumda 5 ng/100 ml'dir. Pancar, karaturp, turp, kolza, lahana gibi yemlerin fazla verildiği yerlerde görülmektedir.

5.4. Manganez

Manganez birçok enzim sisteminin aktivasyonunda görevlidir. Kemiklerin gelişiminde de etkili olduğu için eksikliğinde yavrularda kemik deformasyonları görülmektedir.

Manganez`in fötus tarafından alınımı annenin diyetle almış olduğu Mn miktarına bağlı olarak değişmektedir. Diğer iz elementlerin aksine yavrunun karaciğerindeki Mn miktarı anneninkine göre daha fazladır. Yapılan çalışmalar gebelik dönemi ilerledikçe yavrunun karaciğer Mn değerlerinde belirgin değişiklik görülmediğini ortaya koymuştur.

Manganez eksikliği pancar posasının ve mısır silajının fazla verilmesi sonucunda da ortaya çıkar. Manganezin alınan bitkilerden rezorpsiyonu toprağın pH değerleriyle doğrudan ilişkilidir. Toprağın PH değerlerinin yüksek olduğu durumlarda Mn değerlerinde azalmalar oluşmaktadır (Konermann, 1967).

5.5. Kobalt (Co)

Siyanokobalamin molekülü (B12)'nün ortasında bulunan atomdur, bundan dolayı anemi olguları ve sinir sisteminin dengesi üzerinde önemli rol oynar. Ruminantlarda rumen mikroorganizmaları tarafından B12 sentezi dışarıdan kobalt alımına bağlıdır, bu sentez tek mideli türlerde görülmez. Kobalt eritropoez ve enzimatik prosesüzerinde esansiyel rol üstlenmiştir, aynı zamanda paraziter hastalıklara karşı yüksek oranda koruma geliştirir. Kobalt eksikliğinde vitamin B12 eksikliğine bağlı bozukluklar saptanır (Ergün, 2004).

5.6. Demir (Fe)

Demir kanda oksijenin hemoglobin vasıtasıyla taşınması için gereklidir. Süt ineklerinde demir yetersizliği nadiren görülür çünkü kaba ve konsantre yemler yeterli miktarda mineral kapsar. Sütte 10 mg/kg miktarında demir bulunur. Süte dayalı beslenme programı uygulanan buzağılarda anemi tablosu oluşur. Yeni doğanlarda karaciğerde bulunan demir rezervleri kuru yeme dayalı beslenen hayvanları birkaç hafta şiddetli anemiden korur. Buzağılarda etin açık renge sahip olması rasyonun düşük demir içermesinin bir sonucudur. Zehirlenme ancak yüksek düzeyde demir içeren su tüketiminde veya çukur silolarda silaj yapılan kaba yemlerle topraktaki demirin bulaşması ve bu tür kaba yemlerin hayvan tarafından aşırı alımı sonucu meydana gelebilir (Ergün, 2004).

5.7. Selenyum (Se)

Glutasyonperoksidaz'ın bileşenlerinden biridir. Hücre membranları ve düzenleyicileri üzerinde koruyucu etkisi vardır. Ayrıca Selenyum organizmanın antioksidan savunma sisteminin esansiyel bileşenidir. Kanser gelişimi ile de önemli ilişkisinin olduğuna dair çok sayıda yayın bulunmaktadır. Kadmiyum, civa, arsenik gibi sindirim kanalı ve solunumla alınan zehirleri nötralize eder. Selenyum

noksanlığı; genç ruminantlarda beyaz kas hastalığına, üreme bozukluklarına, süt ineklerinde de retensiyose kundinarum olgularında artışa, kanatlılarda "exudatifdiatez, fertilite sorunları karaciğer ve pankreas nekrozuna neden olur (Sarı ve Çakmak, 1996).

5.8. Beyaz Kas Hastalığı

Sığırlarda ve kuzularda, selenyum ve vitamin E noksanlığına bağlı olarak gelişen bir miyopatidir. Kalp ve iskelet kaslarının dejenerasyonudur. Kas hücrelerinde reaktif oksijenlerin artması sonucu hücre zarının yıkımı sonucu şekillenir. Bu bozukluk genellikle yemlerdeki selenyumun düzeyi 0.02-0.03 ppm ve daha az olduğunda sık görülmektedir. Selenyum fazlalığında "alkali hastalığı" gözlenir (Koyuncu, 2019).

5.9. Krom (Cr)

Glukoz metabolizmasının düzenlenmesinde olasılıkla insülin etkisinin bir güçlendiricisi olarak bazı fonksiyonel görevlere sahip olduğu düşünülmektedir. Cr'unniya-sin ile birleşmesinden oluşan krom nikotinat (Cr Nic), pikolinik asit ile birleşmesinden oluşan krom pikolinat (Cr Pic) ve krom mayası organik kaynaklı bileşikleridir. Lipid metabolizması ve protein metabolizmasında görev yapmaktadır. Krom stres sırasında oldukça yararlıdır. Krom noksanlığı; İmmun sistemde zayıflama Normal karbonhidrat ve protein metabolizmasında bozulma, Çevresel dokuların insüline karşı hassasiyetinde azalma, Büyüme oranında azalma, Yaşam süresinde kısalma, Serum kolesterol seviyesinde yükselme, Sperm sayısı ve döllenme gücünde gerileme şekillenmektedir (Sarı ve Çerçi, 1993).

5.10. Flor

Kemik ve dişlerin yapısına katılır. Enzimlerin aktivatoru/inhibitoru olarak etki eder. Flor noksanlığı bilinmemektedir. Flor fazlalığında Florozis oluşur (Sarı ve Çerçi, 1993).

5.11. Molibden (Mo)

Bazı enzimlerin fonksiyonları için gerekli bir iz elementtir. Bakırın kullanımı ve olasılıkla dokulardan mobilizasyonunu azaltarak bakır metabolizmasını bozabileceği hakkında bazı kanıtlar vardır (Ergün, 2004).

6. SONUÇ

İz elementlerin eksikliği hayvanlarda önemli semptomlar oluşturmaktadır. Bununla beraber ciddi ekonomik kayıplar gözlenir. İz mineraller oransal olarak ucuz olup yüksek düzeyde rasyona katılmaları dokulara daha fazla geçişe neden olur. Ayrıca iz elementler mineral atılımını artırmadan yarayışlılığı artırır ve çevre kirliliğini de önlerler. İz mineraller immun sisteme sağladığı katkıdan dolayı rasyonlarla birlikte hayvanlara verilmelidir. Türkiye'deki Durum Yurdumuzun bütün bölgelerini kapsayan hayvanların kan mineral ve iz element profillerinin ortaya konduğu, bölgelerin toprak, su ve bitkilerinin mineral ve iz element düzeylerinin belirlendiği kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır.

7. KAYNAKÇA

Ergün, A. 2004. *Mineral Elementler.* s: 123–146. Alınmıştır: Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları, Ergün A, Çolpan İ, Yıldız G, Küçükersan S, Tuncer ŞD, Yalçın, S, Küçükersan MK, Şehu A, Pozitif Matbaacılık, Ankara.

Gelfert, C.C., Staufenbiel, R. 1998. Störungen im Haushalt der Spurenelemente beim Rind aus Sicht der Bestandsbetruung. Tierärztl Prax. 26 (6): 55-66.

Hostetler, C.E., Kincaid, R.L., Mirando, M.A. 2003. The role of essential trace elements in embryonic and fetal development in livestock. Vet J. 166: 125-139.

Hutjens MF. Importance of trace minerals in dairy heifer, dry cow, and lactating cow rations. Erişim:http://www.traill.uiuc.edu/dairynet/paperDisplay.cfm?Type=currentTopic&ContentID=551 Erişim tarihi: 22.11.2004

Küçükaslan, İ. 2011. İz Elementler ve İneklerde Reprodüktif Açıdan Önemi. Dicle Üniv Veteriner Fakültesi Dergisi 2011:1 (4): 26-35.

Konermann, H. 1967. Untersuchungen über die Herdensterilität des Rindes unter Berücksichtigung der

Zusammenhänge Boden-Pflanze-Tier. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Habil-schrift, Schaper, Hannover.

Koyuncu, E. 2019. İz Elementler Ve Hayvan Beslemede Önemi. Erişim:http://www.emrekoyuncu.net/iz-elementler-ve-hayvan-beslemede-onemi/. Erişim tarihi: 30.5.2019.

Leonhard-Marek, S. 2000. Warum beeinflussen spruenelemente die fertilität Tieräztl Prax. 28(6): 60-65.

McDowell, L.R. 1992. *Minerals in Animal and Human Nutrition,* Academic Pres Inc. San Diego, California.

Paterson, J. The impact of trace minerals on utilization and reproduction: Part 3. Erişim: http://www.animalrangeextension.montana.edu/Articles/Bee Erişim tarihi: 18.11.2014.

Sarı M, Çerçi İH (1993) *Yemler, Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları*, Tolga Ofset, Elazığ.

Sarı, M., Çakmak, M.N. 1996. *Balık Besleme*, Fırat Üniversitesi Matbaası, Elazığ.

Smith, R.D., Chase, L.E. 2004. Nutrition and Reproduction. Erişim: http://www.wvu.edu/exten/infares/pubs/livepoul/dirm14.pdf Erişim tarihi: 22.11.2014.

Şahin, K., Şahin, N. 2008. *Mineraller* s: 113–143. Alınmıştır: Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları, Sarı M, Çerçi İH, Deniz S, Şahin K, Seven PT, Şahin N, Çiftçi M, Bolat D, Önol AG, Azman MA, Güler T, Karslı MA, Nursoy H, Bingöl NT, Medipress Matbaacılık, Malatya.

BAZI YEM BEZELYESİ (*Pisum sativum L.*) GENOTİPLERİNDE MİNERAL MADDE İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DETERMINATION OF MINERAL MATERIALS CONTENT OF SOME FORAGE PEA (*Pisum sativum* L.) GENOTYPES

Serap KIZIL AYDEMIR
Dr. Öğr. Üyesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik
Tolga KARAKÖY
Doç., Dr, Cumhurriyet Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Sivas

ÖZET
Tek yıllık bir baklagil yem bitkisi olan yem bezelyesi otunun besleme değeri yüksek ve lezzetlidir. Yem bezelyesi otu hemen her türlü hayvan için lezzetli ve besleyicidir.Süt sığırcılığı işletmelerinde verimin en iyi şekilde elde edilebilmesi için enerji, protein, mineral madde ve vitamin dörtlüsünün hayvana dengeli bir şekilde rasyonla sunulması gerekmektedir. Bu dört faktörün arasındaki denge bozulduğunda her bir besin maddesinden yararlanma düzeyi değişmekte ve buna bağlı olarak verimde düşme meydana gelmektedir.Bu araştırma 2017-2018 yetişme sezonunda, bazı yem bezelyesi genotiplerinin mineral madde içeriklerinin belirlenmesiamacıyla yapılmıştır. Bu çalışma, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Araştırma ve Uygulama alanında, tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekrarlamalı, kışlık olarak yürütülmüştür. Denemede materyal olarak Töre, Servet, Whistler, Ulubatlı, Gölyazı ve Kirazlıçeşitleri ile Cumhuriyet Ünv. Sivas Meslek Yüksek Okulu tarafından geliştirilen 21, 39, 55, 70, 79, 90, 95, 104 110, 124, 141, 153 ve 161 nolu hatlar kullanılmıştır.Araştırmada, yem bezelyesi genotiplerinin kuru otunda, Mn (mg/kg), Fe (mg/kg), Zn (mg/kg), Cu (mg/kg), K (%), Ca (%), Mg (%), P (%) içerikleri değerlerine ilişkin veriler incelenmiştir. Araştırma sonunda; Yem bezelyesi genotiplerinin kuru otunda Mn değerinin 8.510 ile 12.630mg/kg arasında değiştiği, Fe değerinin 38.483 ile 116.533 mg/kg arasında değiştiği, Zn değerinin 18.250 ile 33.607mg/kg arasında değiştiği, Cu değerinin 22.543 ile 38.827mg/kg arasında değiştiği, K değerinin %2.450 ile 4.727 arasında değiştiği, Ca değerinin %1.007 ile 1.850 arasında değiştiği, Mg değerinin % 0.437 ile 1.383 arasında değiştiği, P değerinin % 0.606 ile 1.390 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yem bezelyesi, Genotipler, Mineral Maddeler

ABSTARCT
Forage pea, which is a one-year legume forage plant, has high nutritional value and is delicious. Forage pea is delicious and nutritious for almost any kind of animal. In order to achieve the best yield in dairy cattle farms, energy, protein, mineral and vitamin quartets should be presented to the animal in a balanced manner. When the balance between these four factors is disrupted, the level of utilization of each nutrient changes and consequently a decrease in yield occurs.This research was carried out to determine the mineral matter content of some forage pea genotypes in 2017-2018 growing season.This study was conducted in the research and application area of the Faculty of Agriculture and Natural Sciences, Şeyh Edebali University in Bilecik, Turkey. Töre, Servet, Whistler, Ulubatlı, Gölyazı and Kirazlı varieties and Cumhuriyet Unv. The lines 21, 39, 55, 70, 79, 90, 95, 104 110, 124, 141, 153 and 161 developed by Sivas Vocational School were used.In the study, forage pea genotypes were found to be Mn (mg / kg), Fe (mg / kg), Zn (mg / kg), Cu(mg / kg), K (%), Ca (%), Mg (%) , P (%) content values were examined.

At the end of the research; Mn value of hay pea genotypes ranged between 8.510 and 12.630 mg/kg, Fe value ranged between 38.483 and 116.533 mg / kg, Zn value ranged between 18.250 and 33.607 mg/kg, Cu value ranged between 22.543 and 38.827 mg/kg. It was determined that Ca value ranged between 1.007% and 1.850, Mg value ranged between 0.437% and 1.383, P value ranged between 0.606 and 1.390%.
Key Words: Forage Pea, Quality, Mineral Materials

1.GİRİŞ

Bilindiği gibi ülkemiz hayvan varlığı bakımından önemli potansiyele sahip olmasına rağmen elde edilen verim düzeyleri ülke genelinde düşük kalmaktadır. Bugün süt hayvancılığında gerek ekonomik sebeplerden gerekse ekolojik nedenlerden dolayı yüksek verim elde etmek amaçlanmaktadır. Ancak bu amaca ulaşma, yemlemede verime dayalı besin madde gereksiniminin karşılanmasını garanti etmek ile mümkündür. Hedeflenen yüksek verim düzeylerinin gerçekleştirilmesinde, süt ineklerinin enerji ve protein gereksinimlerinin karşılanmasının yanı sıra, sağlığın korunmasında ve döl veriminin artırılmasında da önemli görevleri olan mineral maddelerin verime uygun karşılanması gerekmektedir (Turan ve ark., 2017). Süt ineklerinin beslenmesinde önem taşıyan mineral maddeler; kalsiyum (Ca), fosfor (P), magnezyum (Mg), sodyum (Na) ve potasyum (K) yanı sıra klor (Cl) ve kükürt (S) makro elementler olarak sayılmaktadır. En önemli mikro (iz) elementler ise demir (Fe), iyot (I), kobalt (Co), bakır (Cu), mangan (Mn), selenyum (Se) ve çinko (Zn) sayılmaktadır. Genel olarak normal yemleme şartlarında potasyum(K),klor (Cl), kükürt (S) ve demir (Fe) kaba ve yoğun yemlerle yeterli miktarda karşılanmaktadır (Karagül ve Fidancı, 2008). Ancak kaba yemlerin fosfor (P) ve sodyum (Na) bakımından yetersiz olduklarını unutmamak gerekir Süt ineği rasyonlarının mineral madde bakımından dengelenmesinde işletmede mevcut kaba ve yoğun yemlerin mineral madde içeriklerinin bilinmesinde büyük yarar vardır. Çünkü kaba ve yoğun yemlerin mineral madde içeriklerideğişmelere bağlı olarak yemlerin mineral madde içerikleri de değişim göstermektedir (Koyuncu, 2019).

Ülkemizde yem bitkileri tarımı içerisinde yem bezelyesi ekim alanları az bir yer kapsamakla birlikte, ülkemizde kaliteli kaba yem ve tane yem amacıyla büyük bir yetiştirme potansiyeline sahiptir.Bezelyede yerel gen kaynakları kullanılarak geliştirilen yeni çeşitler sayesinde kalite ve üretim artışı sağlandığı birçok araştırıcı tarafından belirtilmiştir (Reddy 1998; Keneni et al. 2005).

Yem bezelyesi taneleri çok değerli yoğun yemdir. Taneler %20-30 arasında ham protein özellikle lysine içermektedir. Kırılarak diğer kaba yemlerle birlikte yem rasyonlarına konulmaktadır. Batı Avrupa ülkelerinde soyanın yerine rasyonlarda yem bezelyesi taneleri kullanılmaktadır (Manga ve ark. 1995). Yem bitkisi olarak hem yeşil ve kuru otundan hem de tanelerinden yararlandığımız yem bezelyesi aynı zamanda mera bitkisi ve yeşil gübre olarak da kullanılır (Özkaynak 1980).

Bu araştırma; Bilecik ekolojik şartlarında, bazı yem bezelyesi genotiplerinin danelerinde bulunan hayvan beslenmesinde önemli yeri olan mineral madde içeriklerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

2. MATERYAL METOD

Bu araştırma 2017-2018 yetişme sezonunda Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezinde kışlık olarak yürütülmüştür.

Denemenin yürütüldüğü 2017-18 yıllına ve uzun yıllara ait ait ait toplam yağış (mm), ortalama sıcaklık (^{0}C) ve oransal nem (%) değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Bilecik ili Metroloji İstasyonundan alınan değerlere göre; araştırmanın gerçekleştirildiği, 2017-2018 yıllında Eylül, Ekim, Kasım, Aralık, Ocak, Şubat, Mart, Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında ortalama sıcaklık sırsıyla 21.4, 13.2, 8.9, 6.7, 3.9, 7.3, 10.8, 15.9, 20.5 ve 22.5 ^{0}C olduğu ve Eylül, Kasım, Aralık, Ocak, Şubat, Mart, Nisan Mayıs ve Haziran aylarında uzun yıllar ortalamasının üzerinde ortalama sıcaklık değerlerine sahip olduğu, toplam yağış ortalamasının sırsıyla 0.8, 19.8, 14.4, 47.8, 24.2, 40.0, 55.4, 18.6, 20.0 ve 69.9 mm olduğu ve Mart ve Haziran aylarında uzun yıllar ortalamasının üzerinde ortalama toplam yağış değerlerine sahip olduğu, oransal nem değerlerinin sırsıyla % 55.8, 68.8, 74.0, 77.4, 80.9, 79.7, 70.2, 57.0, 53.3 ve 63.2olduğu ve Kasım, Aralık, Ocak, Şubat, Mart ve Haziran aylarında uzun yıllar ortalamasının üzerinde oransal nem değerlerine sahip olduğu, tespit edilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Bilecik İli'nde Denemenin Yürütüldüğü Yıla ve Uzun Yıllara Ait Toplam Yağış (mm), Ortalama Sıcaklık (^{0}C) ve Oransal Nem (%) Değerleri.

Aylar	Yağış		Sıcaklık		Oransal nem	
	2017-18	Uzun yıllar	2017-18	Uzun yıllar	2017-18	Uzun yıllar
Eylül	0.8	23.0	21.4	18.8	55.8	63.9
Ekim	19.8	48.5	13.2	13.9	68.8	70.3
Kasım	14.4	40.2	8.9	8.6	74.0	72.6
Aralık	47.8	54.6	6.7	4.5	77.4	76.3
Ocak	24.2	49.3	3.9	2.6	80.9	76.6
Şubat	40.0	40.7	7.3	3.6	79.7	73.5
Mart	55.4	46.1	10.8	6.7	70.2	69.2
Nisan	18.6	45.3	15.9	11.6	57.0	65.2
Mayıs	20.0	43.8	20.5	16.2	53.3	65.2
Haziran	69.9	55.3	22.5	20.8	63.2	62.7

Araştırmanın yürütüldüğü, deneme alanına ait toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.Toprak analiz sonuçlarına göre, deneme alanının kumlu tınlı bünyeli, orta alkali ve orta tuzlu, kireççe orta düzeyde, organik madde içeriği orta, alınabilir fosfor ve potasyum bakımından az olduğu belirlenmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Deneme alanındaki toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Araştırma Alanının Toprağı	Değerleri
pH	8.11
Saturasyon	54
EC (dS m^{-1})	0.73
Tuz (%)	0.026
$CaCO_3$ (%)	8.3
O.M. (%)	1.5
K (kg da^{-1})	1.1
P_2O_5 (kg da^{-1})	3.5
Cu (cmol kg^{-1})	3.837
Fe (cmol kg^{-1})	7.944
Mn (cmol kg^{-1})	6.735
Zn (cmol kg^{-1})	1.790

Bu çalışma, Tesadüf Blokları Deneme Deseni'ne göre üç tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Denemelerde materyal olarak Töre, Servet, Whistler, Ulubatlı, Gölyazı ve Kirazlı çeşitleri ile Cumhuriyet Ünv. Sivas Meslek Yüksek Okulu tarafından geliştirilen 21, 39, 55, 70, 79, 90, 95, 104 110, 124, 141, 153 ve 161 nolu hatlarkullanılmıştır. m^2'ye 100 adet tohum gelecek şekilde ekimler 02.11.2017 tarihinde el ile yapılmıştır. Parsel uzunluğu 5m, bir parseldeki sıra sayısı 4 ve sıra arası mesafesi 30 cm olmuştur. Denemelere ekim ile birlikte dekara 3kg/da saf azot hesabı ile gübre atılmıştır. Deneme alanlarında 2 kez el ile yabancı otlar temizlenmiştir. Tohum böceği zararına karşı çiçeklenme döneminde 10 gün arayla 2 kez ilaçlama yapılmıştır. Yeşil ot için hasat bitkinin alt baklalarındaki taneler iz şeklinde görüldüğü dönemde yapılmıştır.

Araştırmada, yem bezelyesi genotiplerinin danesinde;Mn (mg/kg), Fe (mg/kg), Zn (mg/kg), Cu (mg/kg), K (%), Ca (%), Mg (%), P (%) içeriklerine ilişkin veriler incelenmiştir.

Araştırmadan elde edilen veriler JUMP paket programından yararlanılarak tesadüf blokları deneme desenine göre varyans analizine tabi tutulmuşlardır. Ortalamalar arasındaki farklılıklar ve istatistiki farklı gruplar asgari önemli farklılık (LSD) testiyle 0,01 ve 0,05 olasılık düzeyinde belirlenmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Epstein ve Bloom (2005)'e göre bir bitki besin elementi zorunluluğunun iki kriteri vardır. Bunlardan birincisi; bitki besin elementinin bitki metabolizmasının ya da strüktürünün esas parçası olan bir

molekülün bölümünü oluşturmasıdır. İkincisi, bitkinin büyüme ve gelişmesinde anormallik göstermesi bitkinin yetiştiği ortamdaki besin elementinin yetersizliğinden kaynaklanırken, bitkinin normal büyüme ve gelişme göstermesinin besin elementinin var olması durumunda gerçekleşmesidir. Ülkelere ve araştırıcılara göre değişmekle birlikte, bitkilerin ihtiyaçlarına göre besin elementleri makro ve mikro elementler olarak ikiye ayrılmaktadır. Makro besin elementleri mikro elementlere kıyasla tarafından daha fazla gereksinim duyulan elementlerdir. Bu yüzden mikro besin elementlerine minör ya da iz elementleri de denilmektedir (Fageria, 2009; Kacar ve Katkat, 2010).

Yem bezelyesi genotip danelerinin Mn (mg/kg), Fe (mg/kg), Zn (mg/kg) ve Cu(mg/kg) içeriklerine ait ortalama değerler Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3'de görüldüğü üzere, Yem bezelyesi genotip danelerinin Fe (mg/kg), Zn (mg/kg)ve Cu(mg/kg) içeriklerine ait ortalama değerler arasındaki fark istatistiki olarak önemli bulunurken, Mn (mg/kg)içeriklerine ait ortalama değerler arasındaki fark önemsiz bulunmuştur. En yüksek Fe (mg/kg) içeriği 39 nolu genotipden 116.533mg/kg değeri ile elde edilirken bu genotipi Servet genotipi izlemiştir. En düşük Fe (mg/kg) içeriği ise 79 nolugenotipden 38.483mg/kg değeri ile elde edilmiştir. En yüksek Zn(mg/kg) içeriği 55 nolu genotipden 33.607mg/kg değeri ile elde edilmiştir. En düşük Zn(mg/kg) içeriği ise Kirazlı genotipinden 18.250mg/kg değeri ile elde edilmiştir. En yüksek Cu(mg/kg) içeriği 70 nolu genotipden 34.137mg/kg değeri ile elde edilirken bu genotipi 141 nolu genotip izlemiştir. En düşük Cu(mg/kg) içeriği ise 104 nolu genotipden 22.543mg/kg değeri ile elde edilmiştir. Yem bezezlyesi genotiplerin Mn (mg/kg)içeriklerinin ortalama değerleri ise 12.630 ile 8.510 mg/kg arasında değişmiştir. Bitkilerde bulunan besin elementleri miktarları üzerinde bitkinin türü, yaşı, kök büyümesi, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, toprakta yarayışlı şekilde bulunan elementlerin cins ve miktarları, uygulanan tarımsal yöntemler, hava koşulları gibi çok sayıda faktör etkilidir (Kacar ve Katkat, 2010).

Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, araştırma deneme alanında, 2016 yılı yetiştirme sezonunda yürütülen bir araştırmada;bezelye genotipleri ve ticari çeşitlerinde protein, fosfor (P), potasyum (K), demir (Fe), çinko (Zn), bakır (Cu) ve mangan (Mn) gibi makro ve mikro besin elementi konsantrasyonları incelenmiş ve araştırma sonucunda, Protein (%14.19−28.81), P (%0.388−0.860), K (%0.52−1.88), Fe (41.0−690.2 mg/kg), Zn (28.7−103.4 mg/kg), Cu (9.8−28.6 mg/kg) ve Mn (10.2−40.3 mg/kg) arasında değişim göstermiştir. Bu bulgular bizim bulgularla uyum içerisindedir.

Tablo 3. Yem Bezelyesi genotiplerinin Mn (mg/kg), Fe (mg/kg), Zn (mg/kg) ve Cu (mg/kg) içeriklerine ait ortalama değerler.

GENOTİPLER	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)
Töre	11.230	84.480 b	25.063 def	23.800 gh
Servet	11.833	116.400 a	26.770 de	25.790 efg
Whistler	10.850	65.053 e	30.373 b	25.090 fgh
Ulubatlı	9.186	48.167 hı	24.317 fg	32.617 ab
21	9.933	54.953 fg	20.617 h	26.207 efg
39	12.630	116.533 a	21.173 h	27.980 de
55	10.733	67.250 e	33.607 a	32.053 abc
70	10.610	49.383 hı	29.513 bc	34.137 a
79	10.570	38.483 j	30.707 b	31.387 abc
90	9.627	48.247 hı	27.250 cd	24.390 fgh
95	8.510	57.363 f	25.507 def	28.277 de
104	9.893	45.847 ı	24.393 fg	22.543 h
110	10.570	74.183 d	20.217 hı	26.640 ef
124	12.040	79.680 c	22.437 gh	30.303 bcd
141	11.420	56.017 fg	25.440 def	33.827 a
Gölyazı	11.427	52.187 gh	25.707 def	25.910 efg
153	10.083	82.203 bc	29.410 bc	32.777 ab
161	10.367	51.560 gh	24.603 efg	29.650 cd
Kirazlı	10.337	57.510 f	18.250 ı	31.527 abc

Ortalama	10.624	65.55	25.545	28.679
CV (%)	5.93	4.26	5.52	5.83
LSD (0.05)	Ö.D.	4.622	2.334	2.768

Yem bezelyesi genotip danelerinin K (%), Ca (%), Mg (%) ve P (%) içeriklerine ait ortalama değerler Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4'de görüldüğü üzere, yem bezelyesi genotip danelerinin K (%), Ca (%), Mg (%) ve P (%) içeriklerine ait ortalama değerler arasındaki fark istatistiki olarak fark önemli bulunmuştur.

En yüksek K (%) içeriği 153 nolu yem bezelyesi genotipinden %4.727 değeri ile elde edilirke, en düşük K (%) içeriği ise 161 nolu genotipden %2.450 değeri ile elde edilmiştir. En yüksek Ca (%) içeriği Ulubatlı genotipinden %1.850 değeri ile elde edilmiş bu genotipi sırasıyla %1.810 ve %1.713 değerleri ile Kirazlı ve Gölyazı genotipleri izlemiştir. En düşük Ca (%) içeriği ise, %1.007 değeri ile 79 nolu genotipden elde edilmiştir. En yüksek Mg (%) içeriği %1.383 değeri ile Gölyazı genotipinden elde edilirken, en düşük Mg (%) içeriği %0.437 değeri ile 79 nolu genotipden elde edilmiştir. En yüksek P (%) içeriği %1.390 değeri ile 55 nolu genotipden elde edilirken, en düşük P (%) içeriği % 0.606 değeri ile 39 nolu genotipden elde edilmiştir.

Tablo 4. Yem Bezelyesi genotiplerinin K (%), Ca (%), Mg (%) ve P (%) içeriklerine ait ortalama değerler.

GENOTİPLER	K (%)	Ca (%),	Mg (%)	P (%)
Töre	3.863 cd	1.303 bc	0.570 b	0.950 cdef
Servet	4.417 b	1.340 bc	0.523 b	0.813 efg
Whistler	2.857 fg	1.337 bc	0.547 b	0.853 cdefg
Ulubatlı	2.720 fgh	1.850 a	0.593 b	0.823 defg
21	2.813 fg	1.343 bc	0.657 b	0.773 efg
39	2.643 gh	1.190 bcd	0.663 b	0.606 g
55	3.637 d	1.380 bc	0.663 b	1.390 a
70	3.960 c	1.140 cd	0.560 b	1.117 abc
79	3.613 d	1.007 d	0.437 b	1.333 ab
90	3.193 e	1.243 bcd	0.683 b	0.863 cdefg
95	2.590 gh	1.197 bcd	1.187 a	0.890 cdef
104	2.980 ef	1.277 bc	1.227 a	0.870 cdefg
110	3.280 e	1.423 b	1.377 a	0.903 cdef
124	3.250 e	1.253 bcd	1.147 a	0.700 fg
141	3.957 c	1.297 bc	1.293 a	1.103 bcd
Gölyazı	2.860 fg	1.713 a	1.383 a	0.923 cdef
153	4.727 a	1.270 bc	1.187 a	0.880 cdefg
161	2.450 h	1.287 bc	1.283 a	0.987 cde
Kirazlı	2.780 fg	1.810 a	1.329 a	0.933 cdef
Ortalama	3.294	1.350	0.848	0.999
CV	5.63	6.47	5.70	6.13
LSD (0.05)	0.3053	0.2565	0.3884	0.2820

4. KAYNAKLAR

Epstein, E. ve Bloom, A. (2005).Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives. 2nd Edition, Sunderland, Mass: Sinauer Associates, USA.

Fageria, N. K. (2009).The Use of Nutrients in Crop Plants. CRC Pres, Boca Raton, Florida, New York.

Karaköy, T. ve Demirtaş, A. 2017. Sivas Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Türkiye Orijinli Yerel Bezelye (Pisum sativum L.) Genotiplerinin Bazı Besin Elementi İçerikleri Bakımından Değerlendirilmesi. ADÜ ZİRAAT DERG, 2017;14(2):7-11

Kacar, B. ve Katkat, V. (2010).Bitki Besleme. 5. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti, Kızılay-Ankara.

Karagül, H. ve Fidancı, U.R. 2008. İz elementler ve hayvan sağlığı üzerindeki etkileri.Uluslararsı Katılımlı Tıbbi jeoloji Sempozyumu, 6-9 Şubat 2008, 129, Ankara.

Keneni G., Jarso M., Wolabu T. and Dino G., 2005. Extent and pattern of genetic diversity for morpho-agronomic traits in ethiopian highland pulse landraces: i. field pea (Pisum sativum L.). Genetic

Resources and Crop Evolution, 52: 539-549.
Koyuncu, E. 2019. İz Elementler Ve Hayvan Beslemede Önemi. Erişim:http://www.emrekoyuncu.net/iz-elementler-ve-hayvan-beslemede-onemi/. Erişim tarihi: 30.5.2019.
Manga, İ., Acar, Z., Ayan, İ., 1995. Baklagil Yembitkileri. OMÜ Ziraat Fakültesi Yayınları Ders Notu No:7, Samsun, 342 s.
Özkaynak, İ. 1980. Yem Bezelyesi (*Pisum arvense* L.) yerel çeşitleri üzerindeseleksiyon ıslahı çalışmaları. Ankara Üniv. Ziraat FakültesiYembitkileri, Çayır ve Mer'a Kürsüsü. Ankara.
Reddy P.S., 1988. Genetics, breeding and varieties (P.S. Reddy), Groundnut. Publication and Information Division, Indian Council of Agricultural Research, Krishi Anusondhan Bhavan, Pusa, New Delhi, pp. 200-317.
Turan, Z., Şanver, D., Öztürk, K. 2017. Türkiye'de Hayvancılık Sektöründen Süt İnekçiliğinin Önemi Ve Yurt İçi Hasılaya Katkısı Ve De Dış Ülkelerle Karşılaştırılması.Ömer Halisdemir Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi Yıl: Temmuz 2017 Cilt-Sayı: 10(3) ss: 60-74.

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE TETRASİKLİN HİDROKLORÜR ANTİBİYOTİK YÜKLÜ VE KOLLAJEN KANAMA DURDURUCU AJAN İÇEREN KİTOSAN ESASLI NANOLİFLİ BİYOMALZEME ÜRETİMİ

İsmail TİYEK
Dr. Öğr. Üyesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
İbrahim ALTUN
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Ve Bilimleri Anabilim Dalı
Abdullah GÜL
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Mehmet Baran KALIN
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Ve Bilimleri Anabilim Dalı
Ertuğrul Mehmet ÇETİNAY
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET

İçinde bulunduğumuz yüzyılda endüstriyelleşme ile kullanılan iş makinelerinin artması, silah sanayindeki gelişmeler, halen sürmekte olan savaşlar, trafik kazaları komplike yaralanma sıklığını artırmaktadır. Ayrıca birçok hastalıklar için yeni cerrahi yöntemler geliştirilmiş olup uygulanan bu cerrahi müdahaleler neticesinde cerrahi yaralar oluşmaktadır. Kanama durdurucular sağlıkta kullanılan ve maddi olarak külfet getiren pahalı malzemeler olduğundan ülkemizde bu konuyla ilgili yapılacak olan çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Kanama durdurucular genellikle doğal yollardan elde edilen ve doğada sıkça bulunan malzemelerdir. Yaralanmalarda kanama basit olarak görünse de özellikle acil durumlarda kan kaybının önlenmesi hayati öneme sahiptir. Yaralar için en büyük tehlike olan enfeksiyon riskine karşı antibiyotik önemli bir olgu haline gelmiştir.

Bu çalışmada, Kitosan doku iskelesine Tetrasiklin Hidroklorür antibiyotik ve Kolajen kanama durdurucu ajan yükleyerek yaraların iyileşme sürecini enfeksiyon riski olmadan hızlandıran bir Biyomalzeme elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle kitosandan elektrospinning yöntemiyle doku iskelesinin nasıl elde edileceğine araştırılmış ve farklı firmalardan alınana farklı molekül ağırlıklarındaki kitosanın elektrospinning yöntemi ile tek başına çekilemeyen bir Biyomalzeme olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun sonucunda kitosan ile Kolajen hemostatik matrix birlikte çekilmeye çalışılmış ve olumlu sonuç alınamamıştır. Bütün bu denemeler sonucunda kitosandan elektrospinning yöntemi ile yara bakım materyali olarak kullanılabilecek iyi bir biyomalzeme elde etmek için kitosana yardımcı olarak PVA (Polivinil alkol) polimeri kullanılmıştır.

Kitosana PVA ilave ederek iyi bir doku iskelesi elde etmeye çalışılmıştır. Bunun yanında PVA destekli kitosan çözeltisine Kolajen kanama durdurucu ajan ilave ederek iyi bir Biyomalzeme üretmeye çalışılmıştır. Kolajenin içerisindeki kanama durdurucu miktarını %10 olarak kullanılmıştır. Kitosan doku iskelesi içerisindeki Kolajen kanama durdurucu ajan miktarı sabitlendikten sonra farklı oranlarda antibiyotik içeren 5 farklı biyomalzeme üretilmiştir. Belirlenen sabit oranda kolajen kanama durdurucu ajan ile birlikte birinci numunede %10, ikinci numunede %15, üçüncü numunede %20, dördüncü numunede %25 ve beşinci numunede ise %30 tetrasiklinhidroklorür antibiyotik içeren biyomalzemeler üretilmiştir.

Morfolojik yapının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu kullanılarak SEM analizleri ve nanolifli biyomalzemelerin yapısal karakterizasyonunun incelenmesi amacıyla da Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Kolajen, Tetrasiklin Hidroklorür, Elektrospinning.

ABSTRACT
Increased used construction machines by century industrialization we are in, developments in the armaments industry, war and ongoing, traffic accidents increases the complicated injury frequency and become a surgical emergency necessity in these accidents. However, there is a need for surgical intervention in various diseases. Accidents and taking emergency measures to protect the environment from the negative effects of the disease with surgery as a result of wounds that occur and ensure the rapid recovery is vital. These two are two of the most important problems encountered in the work of the most important problems encountered in riskidir.b wound bleeding and infection, bleeding and infection risk. The risk of infection can occur after surgery is a major problem faced by the surgeon. Even the whole body bleeding occurs with the spread of infection than another big problem and can lead to possible compensation without results. New methods for Therefore, accidents and surgery results as possible today to greatly increase the open wound formed quickly eliminate the risk of bleeding is stopped and infection and materials has become necessary to develop.

In this study, chitosan tissue scaffolds to accelerate antibiotic Tetracycline Hydrochloride and install collagen hemostatic agent without the risk of wound infection by the healing process is intended to achieve a biomaterials. For this, the method of electrospinning chitosan tissue researched how to obtain the pier and it was concluded that taken up by different companies in different molecular weight chitosan electrospinning method to the conclusion that a biomaterial that can not be taken alone. As a result, the collagen with chitosan hemostatic matrix to retreat and could not be studied with positive results. All these experiments result in chitosan electrospinning method to obtain a good tissue scaffold chitosan biomaterial, which help a good PVA (polyvinyl alcohol) was used.

A Fourier transform infrared spectrometer analysis in order to examine the changes occurring in the SEM analysis and fiber structure using a scanning electron microscope to determine the morphological structure (FTIR) The results were made and the resultant was evaluated.

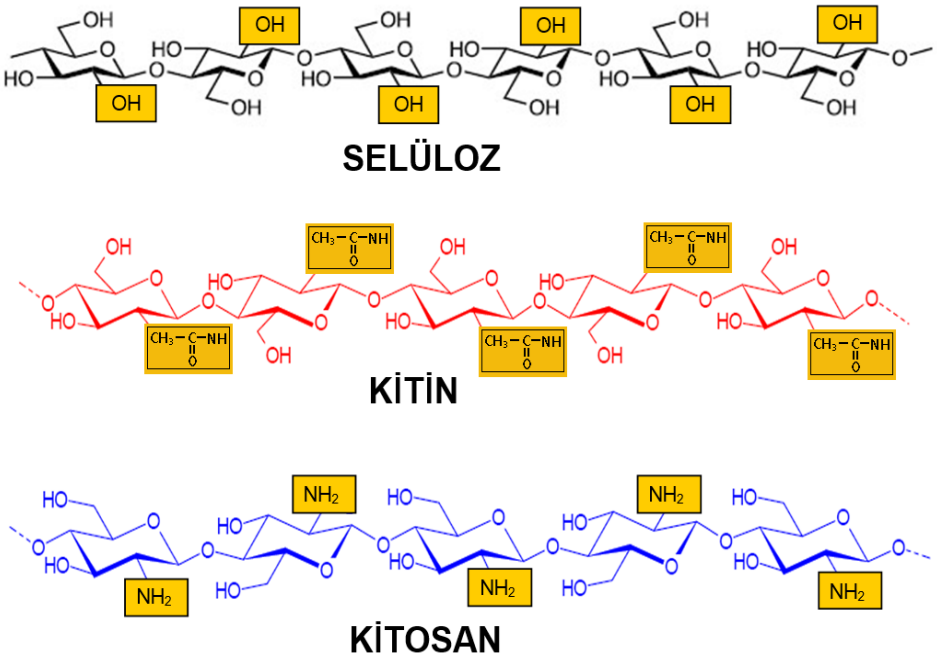
Keywords: Chitosan, Collagen, Tetracycline Hydrochloride, Electrospinning.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında amacımız; sağlık alanında kullanılmak üzere kanama durdurucu ve antibiyotik içeren bir biyomalzeme üretmekti. Biyomalzeme üretim yöntemi olarak elekrospinning yöntemi kullanılmış ve PVA katkılı Kitosan doku iskelesi oluşturulmuştur. Kitosanın hem kanama durdurucu özelliğe ve hem de antibakteriyel özelliğe sahip olduğu daha önce yapılan birçok bilimsel çalışmada ortaya konulmuştur. Acil durumlarda ve cerrahi yaralarda kan kaybının önlenmesi ve yaraların enfeksiyon riski olmadan hızlı bir şekilde iyileşmesi büyük önem arz etmektedir. Bu durumlarda kitosan tek başına yetersiz kalacağı için bu özelliklerin iyileştirilmesi ve çok daha etkin olması amacıyla üretilecek kitosan doku iskelesi içerisine enfeksiyona karşı Tetrasiklin Hidroklorür antibiyotik ve kanama durdurucu ajan olarakta Kolajen yüklenmiştir.

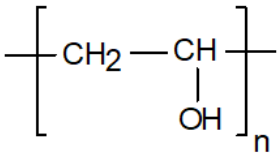
Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) temas etmektedirler (Langer ve Folkman, 1976). Biyomalzeme vücudun bir bölgesi ya da bir işlevinin yerini güvenilir, ekonomik ve fizyolojik olarak kabul edilebilir yolla alabilen malzemelerdir (Hench ve Ethridge, 1982). Kişisel bakım ve hijyen ürünlerini de içeren medikal tekstiler teknik tekstillerin çok önemli bir alt grubu olup polimer esaslı biyomateryallerdendir (Tiyek ve ark., 2011). Biyomateryal olarak kullanılacak polimerde genel olarak aranılan biyolojik özellikler; polimerin biyolojik çevreyle iyi uyuşması, dokuyla temas ettiğinden iltihaba yol açmaması, kanserojen veya teratojen etki göstermemesi ve toksik olmaması olarak sıralanabilir (Altun, 2015).

Kitin, kitosan ve selülozun kimyasal yapıları birbirine çok benzemektedir (Şekil 1). Kitin kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında çok miktarda mevcut olan ve yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan doğal bir biyopolimerdir (Altun, 2015). Kitosan, β-(1→4)-bağlı asetamido-2-deoksi-D-glukopiranoz ve 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoz'dan oluşan bir lineer amino polisakkarittir (Suh and Matthew, 2000; Wise, 2000). Polikatyonik bir biyopolimer olan kitosan genellikle yengeç, karides, midye gibi bazı deniz kabuklularının ve çekirge, örümcek gibi bazı böceklerin kabuklarında yer alan kitinin deasetilasyonu sonucunda elde edilir. Bununla beraber, kitinin tam olarak deasetilasyonu sağlanamadığından, kitosan; glikozamin ve N-asetilglikozaminden oluşan bir kopolimer olarak nitelendirilmektedir. Kitosanın özelliklerini etkileyen ana parametreler, moleküler ağırlığı ve deasetilasyon birimlerinin oranını temsil eden deasetilasyon derecesidir (DD) (Berger ve ark., 2004). Kitosan biyobozunur, toksik olmaması, biyouyumlu olması ve doğal olarak elde edilebilmesi sebebi ile endüstriyel ve akademik alanlardaki birçok çalışma alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (Çankaya ve Sökmen, 2016).



Şekil 1. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları

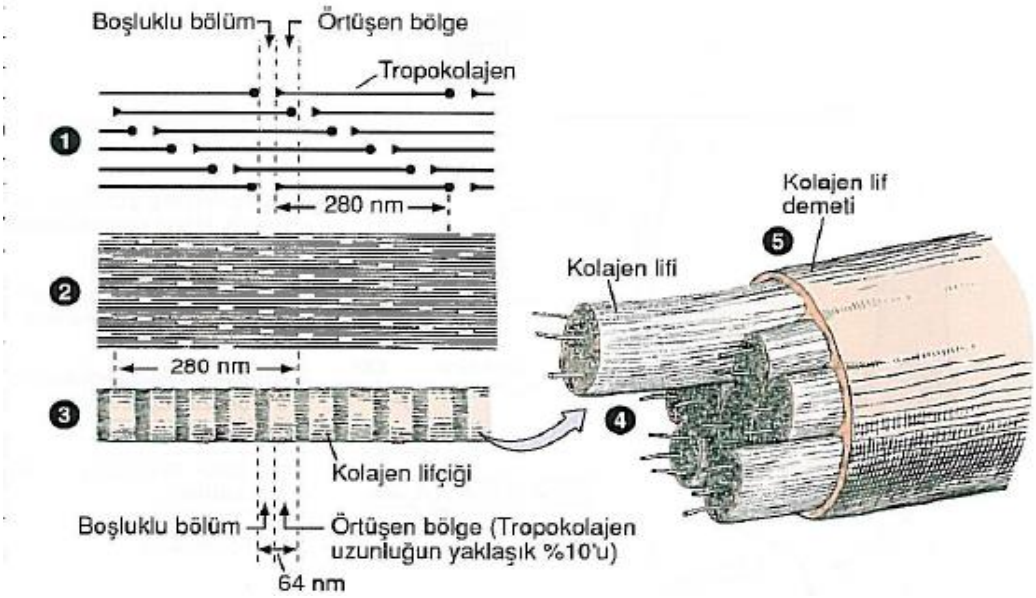
Şekil 2'de kimyasal yapısı verilmiş olan Polivinilalkol (PVA), polivinilasetatın sabunlaştırılması (%99 civarında) ile elde edilmektedir. PVA elektrospinning yöntemiyle çok kolaylıkla nanolif çekilebilen bir polimerdir (Seventekin, 2003). Bu sebeple kitosan gibi elektrospinning yöntemiyle nanolif çekiminde zorluk çekilen polimerlerle birlikte kullanıldığında nanolif çekiminin gerçekleştirilebilmesi için önemli ölçüde katkı sağlamaktadır.



Şekil 2. Polivinilalkolün (PVA) kimyasal yapısı

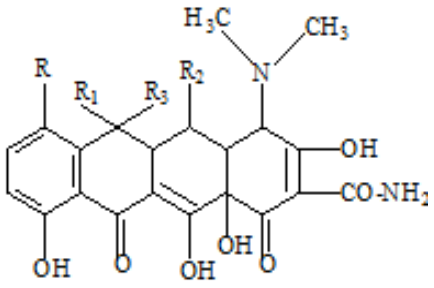
Kollajen, insanlar da dahil tüm memelilerin bağ dokusu içinde bulunan, bizi bir arada tutan zamk olarak adlandırılan ve vücudumuzun %25'ten daha fazlasını oluşturan bir proteindir (Şekil 3). Bu protein birbiri üzerine sarılmış üç alfa zincirinden meydana gelir. 19 tane değişik tipi tanımlanmış olup, vücuttaki kolajenlerin %80"den fazlası tip I, II ve III"tür (Matthews ve ark., 2002; Altun, 2015). Kolajenden yapılan biyomateryaller biyoyumludurlar ve dokulara karşı toksik değildirler ve iyi bilinen yapısal,

fiziksel, kimyasal, biyolojik ve immunolojik özelliklere sahiptirler. Bunlara ek olarak, kolajen doku iskelelerin immunolojik ve mekaniksel özellikleri, matriks özelliklerinin (porozite, yoğunluk) modifikasyonu veya bozunma oranını etkileyen kimyasal işlemlerle değiştirebilmektedir (Ruszczak, 2003). Büyük ölçüde sığır aşil tendonundan üretilen kollajen iyi bir kanama durdurucu özelliğe sahiptir. Doku iskelesi olarak kullanılan kitosanın da kanama durdurucu özelliğinin olduğu bilinmektedir (Altun, 2015).



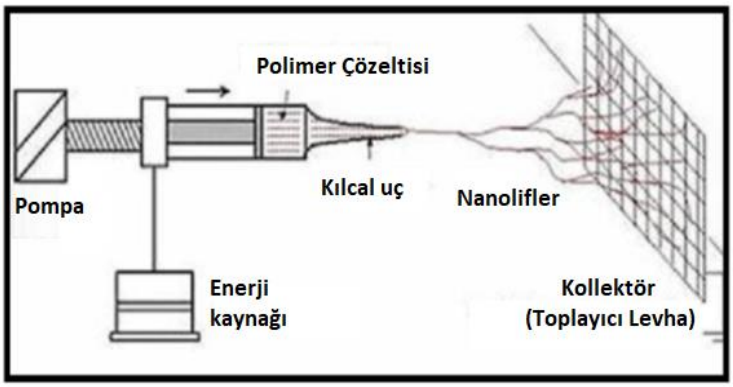
Şekil 3. Vücut içerisinde kolajenin yapısı

Streptomyces rimosus isimli bakteri tarafından üretilen bir antibiyotik olan Tetrasiklinler bugün bir grup antibiyotiğe verilen genel isimdir. Birçok gram (+) ve gram (-) mikroorganizmaya karşı etkili olan Tetrasiklin bakteriyel enfeksiyonların birçoğunda kullanılmaktadır. Tetrasiklinler adını altıkları dört halkalı bir polisiklin naftasen karboksamid (tetrasen halkası) çekirdeğinden oluşmuştur (Şekil 4). Tetrasiklin HCI bakteriostatik etkili bir ajan olup bu etkisini mikroorganizmaların protein sentezini inhibe ederek gösteren sarı renkli bir tozdur. Tetrasiklin, gastrointestinal sistemden kolaylıkla absorbe edilir ve değişik oranlarda kan proteinlerine bağlanır; kısa sürede elde edilen kan konsantrasyonları 6-8 saat süreyle etkili düzeyde kalır (Altun, 2015).



Şekil 4. Tetrasiklinin yapıs

Elektrospinning (elektro-çekim) yöntemi (Şekil 5), nano boyutta lif veya yüzey üretimi için en etkili ve uygun olan yöntemlerden biridir. Genel ifadeyle elektro çekim yöntemi, yüksek voltaj uygulanan çözelti ya da eriyik haldeki polimerik malzemenin, elektrik alan etkisiyle nano çaplara sahip liflere ayrışarak toplayıcıda bir araya gelmesidir. Elektrospinning prosesi, tekstil ve makine mühendisliği, polimer kimyası, elektrik fiziği, akışkanlar dinamiği, temel fizik alanlarının tümünü içeren disiplinler arası bir yöntemdir (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Üstündağ ve Karaca, 2009; Altun, 2015; Yazıcı ve ark., 2018).



Şekil 5. Elektrospinning Nanolif Çekim Sitemi Şeması

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Metaryal

Bu çalışmada Kitosan + PVA kullanılarak bir biyomalzeme üretilmiştir. Biyomalzemenin kanamayı durdurma etkinliğini artırmak için kollajen ve enfeksiyon riskine karşı etkinliğini artırmak için de Tetrasiklin hidroklorik asit antibiyotik kullanılmıştır.

2.2. Metod

Kitosan biyomalzeme üretimi için yapılan ön denemelerde öncelikle yalnızca kitosan çözeltisi kullanılarak nanolif çekimi denenmiş ancak başarılı olamayınca PVA katkısı yapılarak nanolifler üretilebilmiştir. Çalışmada Biyomalzeme üretimi için öncelikle elektrospinning çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için biri Kitosan+ PVA ve diğeri ise Kolajen + Tetrasiklin HCl içeren iki farklı çözelti hazırlanmıştır. Kitosan + PVA çözeltisi, %2'lik Asetik Asit çözeltisi içerisinde ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Kolajen + Tetrasiklin HCl çözeltisi ise, serum fizyolojik içerisinde manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 2 saat süre ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra hem sadece kitosan + PVA çözeltisinden ve hem de bu iki çözeltinin 5 farklı oranlarda karıştırılmasıyla toplamda (Kolajen + Tetrasiklin HCL içermeyen ve içeren) 6 farklı lif çekim çözeltisi hazırlanmıştır.

Elektrospinning işlemleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi bünyesindeki Inovenso marka NE100 model tek iğneli elektro çekim cihazında (Şekil 6) gerçekleştirilmiştir. Karışımların cihazdan çekimi sırasında güç, besleme, iğne ucu-toplayıcı mesafesi gibi parametreler hassasiyetle belirlenmiştir. Çekimler normal oda sıcaklığında ve normal atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerden nanolifler çekim yöntemi ile elde edilirken, bir dizi ön deneme sonrasında sabit tutulan parametreler belirlenmiştir. Elektrospinning işleminde yapılan çalışma 30 kV voltaj, 0,08 mL/sa besleme hızı ve ışık çalışır durumda olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. INOVENSO NE100 tek iğneli elektroçekim cihazı

Çizelge 1. Hazırlanan lif çekim çözeltileri ve içerikleri

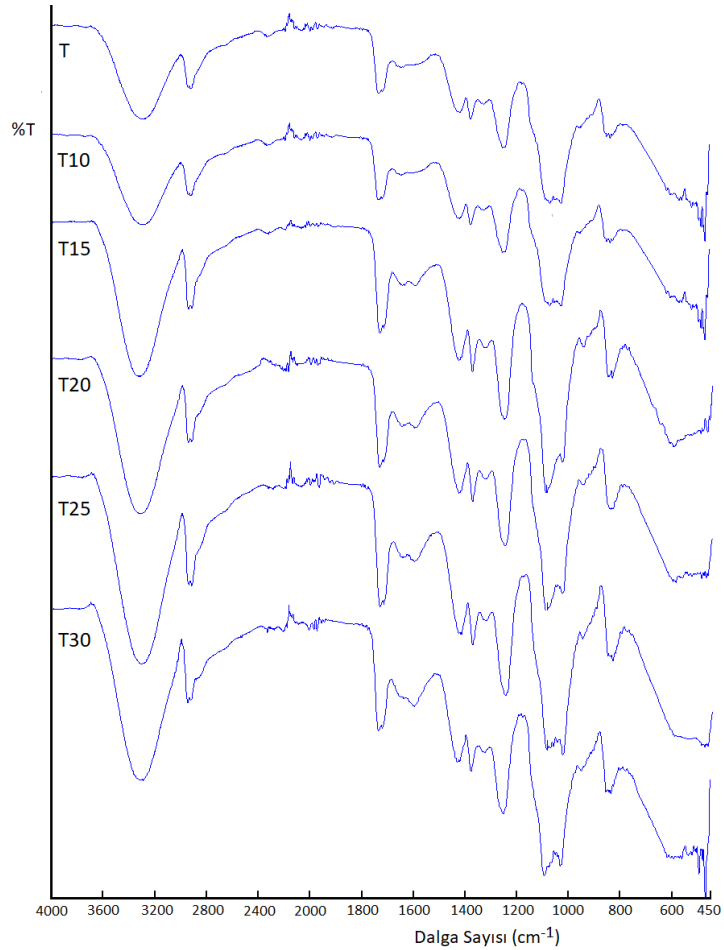
Biyomalzeme Kodu	Kitosan/PVA (%)	Kollajen (%)	Tetrasiklin Hidroklorür (%)
T	100	0	0
T10	80	10	10
T15	75	10	15
T20	70	10	20
T25	65	10	25
T30	60	10	30

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektrospinning yöntemiyle üretilen nanolif yapılı biyomalzemelerinin kimyasal yapısı FTIR ve morfolojik yapıları ise SEM analizleri ile incelenmiştir.

3.1. Fourrier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Analizleri

Biyomalzeme olarak üretilen nanolif yapılı numunelerin 4000 ile 450 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 7'de verilmiştir.

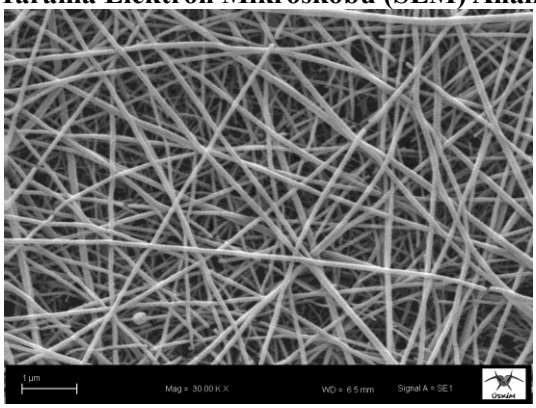


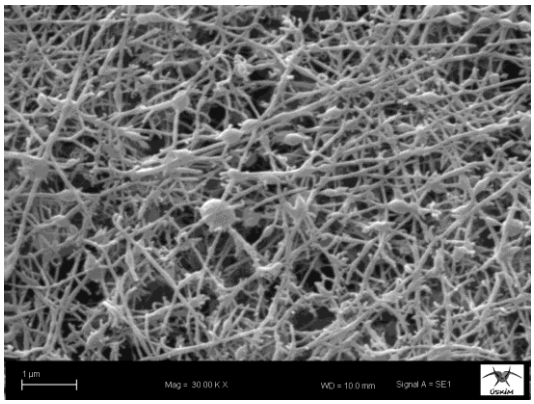
Şekil 7. Elektrospinning yöntemiyle üretilen Tetrasiklin Hidroklorür Antibiyotik Yüklü Ve Kollajen Kanama Durdurucu Ajan İçeren Kitosan PVA nanoliflerin FTIR spektrumları

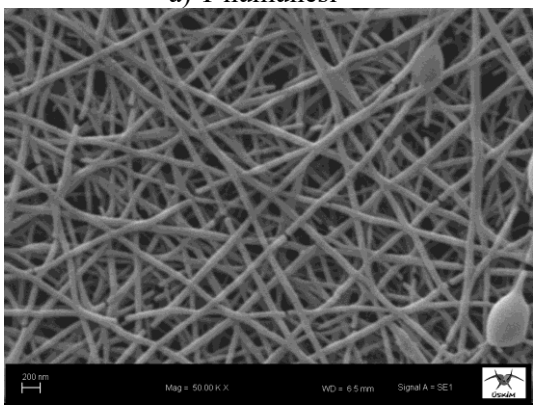
PVA'nın (T numunesi) FTIR spektrumunda görülen karakteristik pikler; 3281 cm^{-1}'deki band yapısında görülen O-H gerilmesi, 2922 cm^{-1}'deki (C–H), 1730 cm^{-1}'deki (PVA'nın üretiminden sonra kalan artık asetat gruplarının C=O gerilmesi), 1258 cm^{-1}'deki (C–H bükülmesi) şeklindedir. PVA/Ch'nın spektrumunda görülen karakteristik pikler; 3281 cm^{-1} civarındaki band yapısında görülen O-H gerilmesi, ve 1730 ile 1376 cm^{-1} dalga sayılarındaki güçlü pikler amid gruplarına aittir. Kitosanın karakteristik piki; 1376 ve 1422 cm^{-1} değerleri arasında değişmektedir. Buna ek olarak 1024 cm^{-1}'deki pik pyronose halkasından dolayı ve 1155 cm^{-1}'deki pik sakarin yapısından gelmektedir ki bu veriler kitosanın varlığını kanıtlamaktadır.

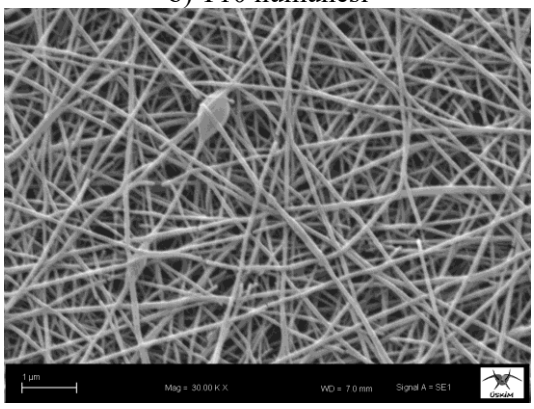
PVA/Kitosan/Kollajen/Tetrasiklinhidroklorür içeren biyomalzemelerin kimyasal yapılarının için yapılan FTIR analizleri sonucunda elde edilen spektrumlar incelenmiştir. Kollajen için, 1732 cm^{-1} dalga boyundaki pik kollajendeki ester karbonil C=O gerilmesinden ileri gelmekle birlikte 1422 cm^{-1} pikler lipid ve protein bulunduğunu göstermektedir ki buda kolajenin varlığına işaret etmektedir. Bununla birlikte tetrasiklin hidroklorür etkili bir antibiyotiktir. 1090 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} pikleri PO_2 - simetrik gerilimi: nükleik asit ve fosfolipit varlığını, 1370 cm^{-1} deki pikler COO- simetrik gerilimi: yağ asitleri varlığını göstermektedir. Böylece tetrasiklinden söz edilebilmektedir.

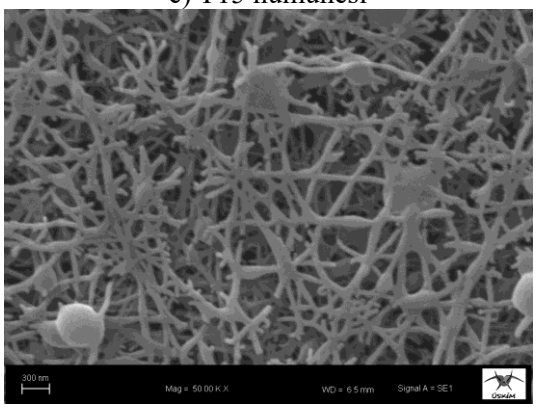
3.2. Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

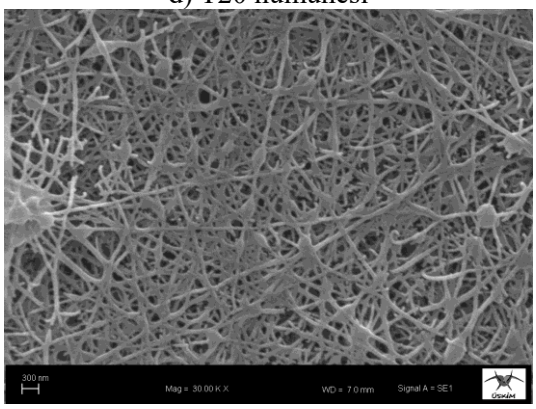

a) T numunesi


b) T10 numunesi


c) T15 numunesi


d) T20 numunesi


e) T25 numunesi


f) T30 numunesi

Şekil 8. Üretilen Tetrasiklin Hidroklorür antibiyotik yüklü ve Kollajen kanama durdurucu ajan içeren Kitosan/PVA nanoliflerin SEM görüntüleri (30 kX)

Farklı oranlarda Tetrasiklin HCl ve kollajen içeren nanoliflerin morfolojik yapıları incelendiğinde genel olarak nanolif yapıların elde edildiği Şekil 8'de verilen SEM görüntülerinde açıkça görülmekle birlikte özellikle sırayla %10, %25 ve %30 Tetrasiklin HCl içeren T10, T25 ve T30 numunelerinde nanoliflerle birlikte yoğun bir şekilde boncuklu yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir.

Üretilen nanoliflerin SEM görüntülerinden ölçülerek elde edilen ortalama lif ve boncuk çapları ile standart sapma değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Üretilen Tetrasiklin Hidroklorür antibiyotik yüklü ve Kollajen içeren Kitosan/PVA nanoliflerin SEM görüntülerinden ölçülen nanolif ve boncuk boyutları

	Nanolif Çapları		Boncuk Çapları	
Numune kodu	**Ortalama (nm)**	**Standart sapma**	**Ortalama (nm)**	**Standart sapma**
T	106,35	10,9172	Yok	Yok
T10	100,95	11,9361	217,20	79,4366
T15	74,4	12,5974	170,05	58,0816
T20	84,4	18,9999	234,00	99,7988
T25	94,05	19,0616	301,00	107,9645
T30	98,85	12,7455	182,00	79,8569

Çizelge 2'den de görüleceği üzere Tetrasiklin HCl ve kollajen içermeyen T10 numunesi boncuk içermemekle birlikte en yüksek lif çapına sahip yani en kalın lifler elde edilmiştir. Tetrasiklin HCl ve kollajen içeren numunelerde ise daha ince nanolif yapıları elde edilmiştir. Bunlardan sırayla %15 ve %20 Tetrasiklin HCl asit içeren T15 ve T20 numunelerinde ise çok az boncuk yapısı oluştuğu ve en ince nanolif yapılarının da bu numunelerde elde edildiği açık bir şekilde görülmektedir.

4. SONUÇ

Yapılan çalışmada elektrospinning yöntemiyle nanolifyapılı biyomateryal üretimi için en uygun elektrospinning parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler kullanılarak nanolif yapılı biyomateryallerin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrumda görülen karakteristik pik değerlerinden kitosan, PVA, kollajen ve Tetrasiklin HCl'in nanolif malzeme içerisinde bulunduğu tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden üretilen biyomalzemelerde nanolif yapısının oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca elektrospinning yöntemiyle üretilen biyomalzemelerin SEM görüntüleri ve bu görüntülerden ölçülen nanolif boyutları dikkate alındığında nanolifli biyomalzeme yapısı için en uygun Tetrasiklin HCl katkı oranının %15 ve %20 olduğu gözlemlenmiştir.

Açıklama:
Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yapılmış olan "Tetrasiklin Hidroklorür Antibiyotik Yüklü Ve Kollajen Kanama Durdurucu Ajan İçeren Biyomalzeme Olarak Kitosan Doku İskelesinin Elektrospinning Yöntemi İle Eldesi Ve İncelenmesi" isimli Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir. Ayrıca bu çalışma KSÜ Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 2015-1/50YLS proje numarası ile desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

1. Altun, İ., (2015), *Tetrasiklin Hidroklorür Antibiyotik Yüklü e Kollojen Kanama Durdurucu Ajan İçeren Biyomalzeme Olarak Kitosan Doku İskelesinin Elektropinning Yöntemi ile Eldesi ve Yara İyileşmesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
2. Bhardwaj, N., Kundu, S.C., (2010), *Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique*, Biotechnology Advances, 28, 325-347.
3. Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Peppas N.A., Gurny R., (2004). *Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 57:19–34.
4. Çankaya, N., Sökmen, Ö., (2016), *Kitosan-Kil Biyonanokompozitleri*, Journal of Polytechnic, 19(3), 283-295.
5. Hench, L.L., Ethridge, E.C., (1982), *Biomaterials: An Interfacial Approach*, Academic Press, New York.
6. Langer, R., Folkman, J., (1976*), Polymers for the sustained release of proteins and other macromolecules*, Nature, 263, 797–800

7. Matthews, J.A., Wnek, G.E., Simpson, D.G., Bowlin, G.L., (2002), *Electrospinning of collagen nanofibers*, Biomacromolecules, 3, 232-238.
8. Ruszczak, Z., (2003), *Effect of collagen matrices on dermal wound healing*, Advanced Drug Delivery Reviews, 55, 1595–1611.
9. Seventekin, N., (2003), *Kimyasal Lifler*, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, Bornova/İzmir, TÜRKİYE.
10. Suh, J.K.F., Matthew, H.W.T., (2000), *Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review*, Biomaterials, 21, 2589-2598.
11. Tiyek, İ., Gemci, R., Türkoğlu, S., (2011), *Comparison of physical properties of sutures in medical liquids*, International Journal of the Physical Sciences, 6(8), 2158-2168.
12. Wise, D.L., (2000), Handbook of Pharmaceutical Controlled Release Technology, CRC Press, ISBN: 9780429080067.
13. Üstündağ, G.C., Karaca, E., (2009). *Poli(Vinil Alkol)/Sodyum Alginat Karışımlarından Elektro Çekim Yöntemi İle Elde Edilen Nanolifli Yüzeylerin İncelenmesi*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 14, 1.
14. Yazıcı, M., Önal, Ö., Konuş, O., (2018), *Graphene Katkılı Sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) Nanoyüzeylerin Elektrospinning Tekniği ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu*. KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21(3), 184-194.

FİLTRE UYGULAMALARI İÇİN ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİYLE FARKLI KONSANTRASYONLARDAKİ POLYAMİD 6.6 POLİMER ÇÖZELTİLERİNDEN NANOLİF YAPILI MEMBRAN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

İsmail TİYEK
Dr. Öğr. Üyesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
Abdullah GÜL
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Gökmen ZOR
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Nurullah YAZICI
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET
Günümüzde özellikle çevresel kirlenmenin büyük ölçüde sanayi tesislerinde, üretim vb. amaçla kullanılan su, belli noktalarda atmosfere atılması ve uygun filtreleme olmamasından kaynaklandığı bilinmektedir. İnsanların hayat standardını ve kalitesini düşüren çevresel etkenler, gelişmişliğin yanında çevre bilincinin de gelişmiş olmasını gerektirmektedir. İnsan hayatında, gün geçtikçe önemi artan ve hayat standardını yüksek tutan en önemli etkenlerden biri de her an içtiğimiz sudur. Ayrıca üretim teknolojilerinin daha verimli ve kaliteli olması için de filtrelere büyük ölçüde ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada filtrasyon işlemlerinde membran olarak kullanılmak üzere nanolif yapılı malzeme üretimi amaçlanmıştır. Filtrasyon; bir süspansiyonun içinde bulunan partikülleri ayırma işlemi olarak tarif edilebilir. Filtrasyonun asıl amacı filtre edilen malzemenin saflığını arttırmaktır. Membran filtrasyonu su arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olup her geçen gün artan bir önem kazanmaktadır. Filtrasyon etkinliği genellikle filtre olarak kullanılacak materyale bağlıdır. Bu nedenle son zamanlarda araştırmacılar filtrasyonda daha çok yeni nanolif esaslı membranlara odaklanmışlardır. Literatürde filtre malzemelerinin üretimi için farklı polimerler kullanılmakta olup polyamid esaslı polimerler bu amaçla en çok kullanılan polimerlerden biridir.

Elektrospinning yöntemi; elde edilen elyaf çapının 10 nm'den birkaç yüz nanometreye kadar olduğu elyaf üretim sistemidir. Elektrospinning sisteminde polimer viskozitesi, çalışma alanın düzgünlüğü, elektrik alanının kuvvetli olması ve iğne-toplayıcı arasındaki mesafe elyaf özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir.

Bu çalışmada filtre membran malzemesi üretimi için polyamid 6.6 polimeri kullanılmıştır. Çalışmada öncelikle Polyamid 6.6 polimeri 2.2.2 trifloretilen çözücüsü içerisinde %5, %7 ve %10 oranlarında çözülerek 3 farklı konsantrasyonda lif çekim çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden elektrospinning yöntemiyle nanolifli yapıların üretimi için ön denemeler yapılarak optimum elektrospinning parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen bu parametreler kullanılarak beş farklı nanolif yapılı membran malzemesi üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanolif Polyamid 6.6 esaslı nanolif yapılı membran malzemelerinin karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi ve lif incelik ölçümleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrospinning, Nanolif, Polyamid 6.6, Membran

ABSTRACT
Nowadays, it is known that especially environmental pollution is mostly caused by the water used in industrial plants, discharge to atmosphere at certain points and lack of proper filtration. Environmental factors that reduce the standard of living and quality of people require that environmental awareness is improved along with development One of the most important factors that increase day by day in human life and keep the living standards high is the water we drink at any moment. Also, filters are largely needed for the production technologies to be more efficient and quality.

In this study, it is aimed to produce nanofibre material to be used as membrane in filtration processes. Filtration is defined as separating particles contained in a suspension. The main purpose of filtration is to increase the purity of the filtered materials. Membrane filtration is a process frequently used in water treatment and its importance is increasing day by day. Filtration efficiency generally depends on the materials used as filters. For this reason, researchers have recently focused on new nanofibre based membranes for filtration. Different polymers are used in the literature for the production of filter materials and polyamide-based polymers are one of the most commonly used polymers for this purpose. Electrospinning method is a fiber production system where the obtained fiber diameter is from 10 nm to several hundred nanometers. In the electrospinning system, the viscosity of the polymer, the smoothness of the working area, the strong electric field and the distance between the needle-collector have a direct effect on the fiber properties.

In this study, polyamide 6.6 polymer was used for the production of filter membrane material. Firstly, electrospinning solutions using 3 different concentrations (5%, 7% and 10%) were prepared by dissolving the polyamide 6.6 polymer in 2.2.2 trifluoroethylene solvent. Optimum electrospinning parameters were determined as a result of preliminary experiment studies for the production of nanofiber structures by electrospinning method from prepared solutions. Five different nanofibre membrane materials were produced using these parameters. For the characterization of produced polyamide 6.6 nanofibre based membrane materials were performed Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis and fiber fineness measurements.

Keywords: Electrospinning, Nanofiber, Polyamide 6.6, Membrane

1. GİRİŞ

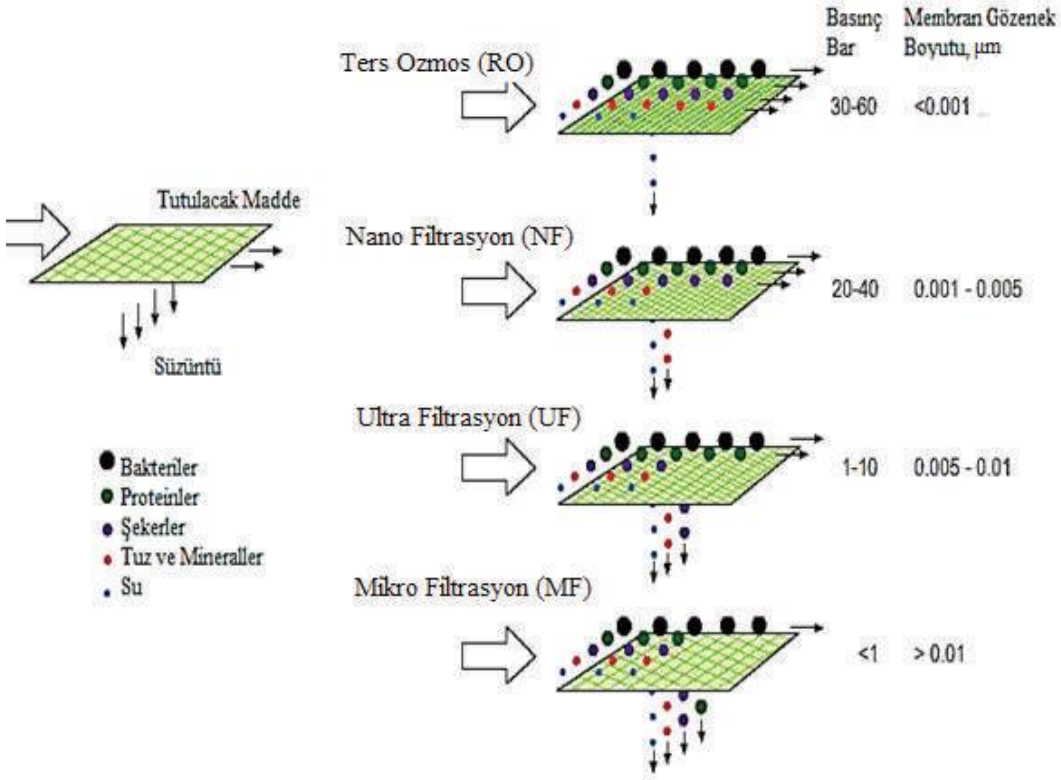
Günümüzde içme suları, endüstriyel olarak gelişmiş çoğu ülkede insanlarda görülen hastalıkların temel nedenleri arasındadır. Suyun hastalık etkeni olmasının en önemli nedeni ise içme sularında bulunan safsızlıklar, mikroplar, bakteriler, kimyasallar ve ağır metallerdir. Dünya nüfusunun yaklaşık % 40 (2,5 milyar insan) susuz alanlarda yaşıyor ve yine yaklaşık 1,2 milyar insan temiz olmayan su içiyor. 2025 yılına kadar bu sayı 3,5 milyar değerine ulaşması tahmin ediliyor. (Wang ve Hsiao, 2016). Dahası 2075 yılına kadar, bu problem ile karşılaşacak nüfusun sayısı artarak tüm nüfusun %75'inin temiz içme suyu sıkıntısı çekeceği tahmin edilmekte. (Thavasi ve ark., 2008).

TUİK verilerine göre, Türkiye'nin arıtma sistemleri ve filtreler sektöründe 2010 yılındaki ithalatı 717 milyon $ iken, ihracatı ise 207 milyon $ olarak gerçekleşmiştir. 2011 yılında sektör ithalatı %23,3 oranında artarak 885 milyon $ seviyesine ve ihracatı ise % 32 oranında artarak 273 milyon $ seviyesine yükselmiştir (turkmakinesanayi.com, 2019). Sektörün gelişmeye açık olması ve sektördeki birçok firmanın filtreleme konusunda henüz istenilen standartlara ulaşamaması bu alanda yenilikçi Ar-Ge ve inovasyon çalışmalarına olan ihtiyacı artırmaktadır.

Temiz bir içme suyu elde etmek için içme suyu içerisindeki patojenler, kimyasal ve ağır metallerin uzaklaştırılması çok önemli bir faktördür. (Arkam ve ark., 2016). Bugün geleneksel arıtma teknikleri esas olarak; kimyasal oksidasyon, indirgeme, aktif karbon üzerine absorblama, elektrokimyasal muameleler, çözünme işlemi, buharlaşma ve iyon değişimi gibi bazı kimyasal maddeler kullanarak yapılmaktadır. Fakat bu teknikler yüksek kimyasal maliyet, düşük saflık, yüksek enerji gereksinimi ve toksit kalıntı oluşumu gibi bazı dezavantajlara sahipler (Weitao ve ark., 2011).

Nihai olarak son derece daha etkili ve daha az maliyetli filtrasyona ihtiyaç vardır. Yapılan araştırmalar göstermektedir ki polimerden yapılmış nanolifler hem filtrasyon hem de absorpsiyona yönleri birleştirildiğinde uygun bir yapı oluşturabilirler. Çünkü nanolifler düşük ağırlığa ve yüksek poroziteye sahiptirler. Bundan dolayı nanolifler, yüksek geçirgenlik, mikronaltı boyutları kadar küçük gözenek boyutu ile mikrofiltrasyon için uygundurlar. Ayrıca nanolifler yüksek yüzey alanı ve fonksiyonel etkileşim kolaylıklarından dolayı mükemmel absorpsiyona sahiptirler. (Homaeigohar ve Elbahri 2014). Membran filtrasyon proseslerinin kalbi olan membranların iki faz arasında bir ara faz veya yarı geçirgen

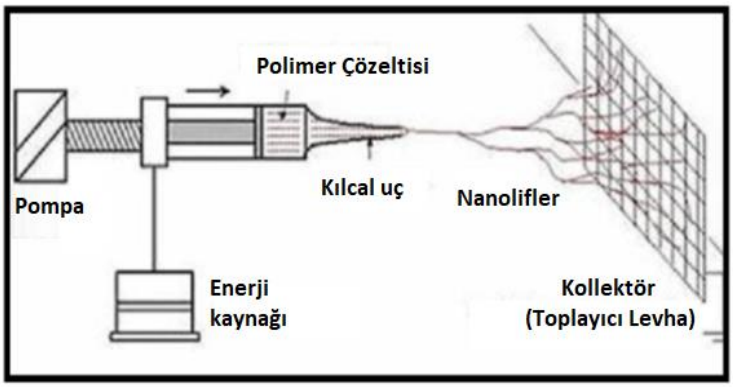
bir bariyer olarak görev yaptıkları düşünülür. Membranlar konsantrasyon veya basınç farkı gibi bir itici gücün yardımıyla bazı moleküllerin geçişine olanak sağlar ve bu permeat (süzüntü) olarak, bazı moleküllerin geçişine izin vermez ve bu da reaktant olarak adlandırılır. Membran prosesler gözenek çaplarına göre bazı bileşenleri geçirirken, bazılarını da tutar. Bu durum ve membranların gözenek boyutları Şekil 1'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Moleküller öncelikle ters ozmoz (RO) membranlarında çözelti-difüzyon mekanizması ile geçerler. Mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranları sadece gözeneklerden akış ile çalışırken, nanofiber membranlarında çözelti-difüzyon geçişi ile birlikte gözenek geçişini de kombine eder (Giese ve ark., 2010). Membran malzemesi ve geçen bileşenlerin her ikisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri membran performansını belirlemektedir. Diğer bir ifade ile membran performansını geçirgenlik ve seçicilik parametreleri belirler (Mulder, 1997; Doğan, 2010; Aslan, 2016).



Şekil 1. Gözenek boyutları ve tutabildikleri bileşenlere göre membran prosesleri (Aslan, 2016)

Elektrospinning (elektro-çekim) yöntemi (Şekil 2), nano boyutta lif veya yüzey üretimi için en etkili ve uygun olan yöntemlerden biridir. Genel ifadeyle elektro çekim yöntemi, yüksek voltaj uygulanan çözelti ya da eriyik haldeki polimerik malzemenin, elektrik alan etkisiyle nano çaplara sahip liflere ayrışarak toplayıcıda bir araya gelmesidir. Elektrospinning prosesi, tekstil ve makine mühendisliği, polimer kimyası, elektrik fiziği, akışkanlar dinamiği, temel fizik alanlarının tümünü içeren disiplinler arası bir yöntemdir (Üstündağ ve Karaca, 2009; Altun, 2015; Yazıcı ve ark., 2018).

Literatürde elektrik alan ile lif çekimiyle nanolif içeren yüzeylerin üretimi üzerine çok yoğun miktarda araştırma bulunmakla birlikte, nanoliflerden iplik eğirmeye yönelik çalışmaların oldukça yeni ve henüz sınırlı sayıda olduğu göze çarpmaktadır. Bu doğrultuda, 2000'li yıllarla birlikte ilgi çekmeye başlamış olan elektrik alan ile lif çekimiyle nanoliflerin doğrudan ipliğe dönüştürmesine yönelik bazı başarılı çalışmalar vardır. Öte yandan ülkemizde elektrik alan ile lif çekimiyle nanolif yüzeylerin üretilmesi konusunda yapılmış çok sayıda önemli çalışmalar da bulunmaktadır. (Göktepe ve Mülayim, 2015).



Şekil 2. Elektrospinning Nanolif Çekim Sitemi Şeması

İlk sentetik lif olan poliamid 6.6 lifleri 1928 yılında Carothers tarafından bulunmuştur. Poliamid 6.6 makromolekülleri adipik asit ve hegzametilendiaminin polikondenzasyonu sonucu elde edilmektedir. Kimyasal formülü Şekil 3'te verilmiş olan polyamid 6.6'nın kapalı formülü $(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$'dir. Termoplastik bir polimer olan polyamid 6.6 nıne erime sıcaklığı 245-260 ºC ve yoğunluğu 1.14 – 1,18 g/cm^3 civarındadır (Seventekin, 2003).

$$\left[\text{OC-(CH}_2)_4\text{-CO-NH-(CH}_2)_6\text{-NH}\right]_n$$

Şekil 3. Polyamid 6.6'nın kimyasal yapısı

2. MATERYAL VE METOD

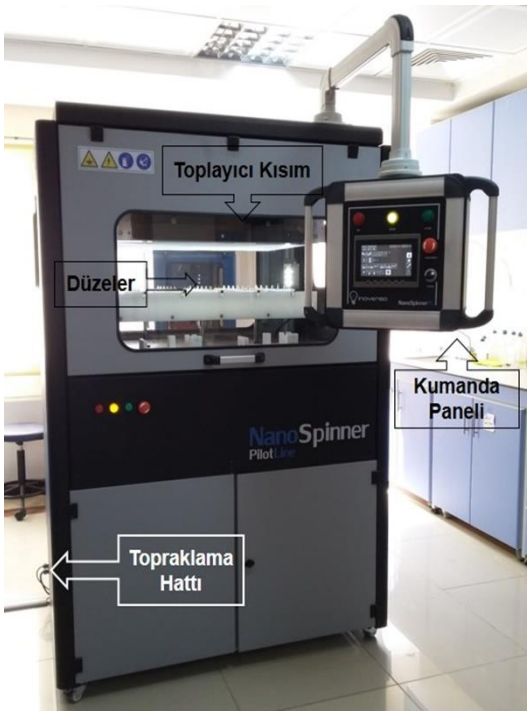
2.1. Metaryal

Polimer çözeltisi için gerekli olan Nylon 6.6 pellet (Formül Ağırlığı: 262,35g/mol, yoğunluk: 1,18 g/mL) Sigma Aldrich firmasından, 2,2,2- Trifluoroethanol ($C_2H_3F_3O$, % 99) Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2. Metod

Poliamid 6.6 polimerinden ağırlıkça % oranı sırası ile 5, 7 ve 10 olacak şekilde 50 mL halinde 3 farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. Çözücü olarak 2,2,2 tetrafloretilen (TFE) kullanılmıştır. Her üç çözeltide ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda öncee 60 °C sıcaklıkta 2 saat daha sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

Elektrospinning işlemleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan Inovenso marka NanoSpinner PilotLine model yarı endüstriyel çok iğneli elektro çekim cihazında (Şekil 4) gerçekleştirilmiştir. Karışımların cihazdan çekimi sırasında güç, besleme, iğne ucu-toplayıcı mesafesi gibi parametreler hassasiyetle belirlenmiştir. Hazırlanan polimer çözeltileri sırası ile 10 mL'lik plastik şırınga içerisine çekildikten sonra cihaza yerleştirilmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda düzgün ve sürekli bir nanolif yüzey üretimi için elde edilen en uygun elektrospinning parametre değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi %5 ve %10 konsantrasyondaki numuneler için 2 saat işlem yapılırken %7 konsantrasyon çözeltisi için 1, 2 ve 4 saat olmak üzere 3 farklı sürede elektrospinning çalışması yapılmıştır.



Şekil 4. INOVENSO NanoSpinner PilotLine yarı endüstriyel çok iğneli elektroçekim cihazı

Çizelge 1. Elektrospinning üretim parametreleri

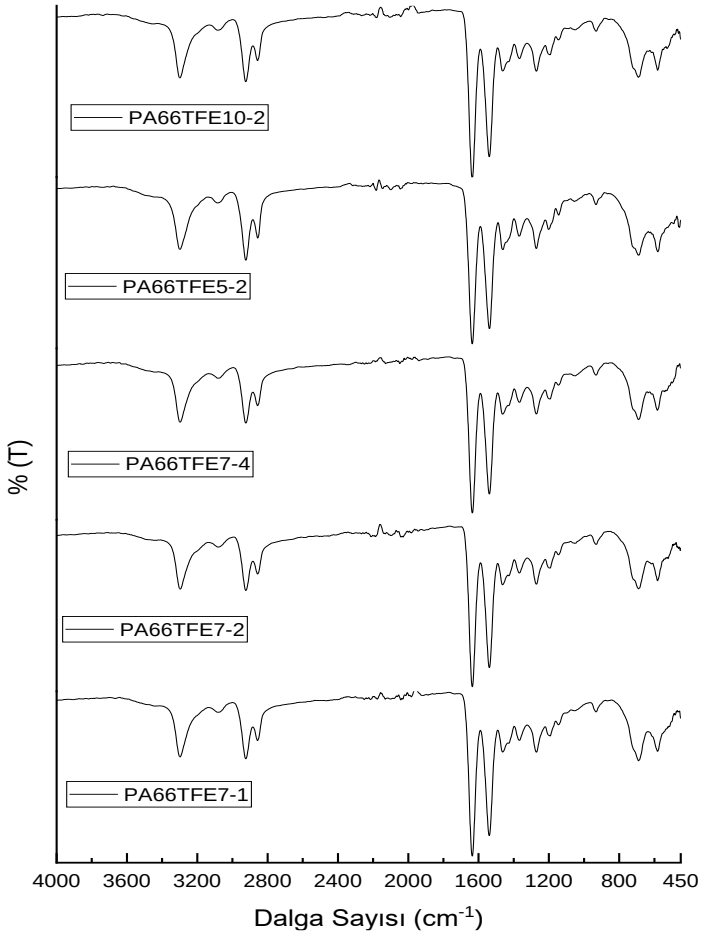
Numune Kodu	PA6.6/TFE Oranı (%)	Çalışma Süresi (Saat)	Besleme Hızı (mL/h)	Mesafe (mm)	Voltaj (kV)	Çözelti Oranı (%)
PA66TFE5-2	5 / 95	2	0,6	180	22	5
PA66TFE7-1	7 / 93	1	1,3		17	7
PA66TFE7-2		2				
PA66TFE7-4		4				
PA66TFE10-2	10 / 90	2	2		22	10

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektrospinning yöntemiyle üretilen nanolif yapılı filtre membran malzemelerinin kimyasal yapısı FTIR ve morfolojik yapıları ise SEM analizleri ile incelenmiştir.

3.1. Fourrier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Analizleri

Üretilen Polyamid 6.6 nanolif numunelerinin 4000 ile 450 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Elektrospinning yöntemiyle üretilen PA66 nanoliflerin FTIR spektrumları

Üretilen Polyamid 6.6 nanoliflerin Şekil 5'te verilen FTIR spektrumunda görülen karakteristik pik değerleri ve bu piklere karşılık gelen band yapıları aşağıdaki Çizelge 2'de verilmiştir.

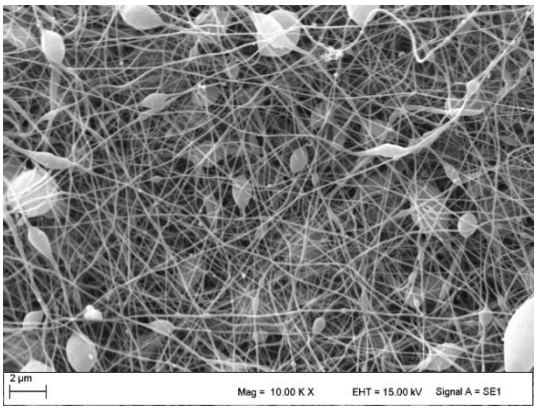
Çizelge 2. Polyamid 6.6 nanoliflere ait FTIR spektrumunda görülen karakteristik pikler

Peak (cm^{-1})	**Band Tanımlama**
689-691	N-H Eğilme bandı
1538-1539	Amid II, CO-N-H grubundaki C-N eksenel deformasyon ve N-H eğilme (açısal deformasyon)
1635-1636	Amid I, C=O gerilmesi (eksenel deformasyon)
2924	CH_2 ve α-NH grubuna ait asimetrik gerilme (eksenel deformasyon)
3297-3299	N-H gerilme (eksenel deformasyon)

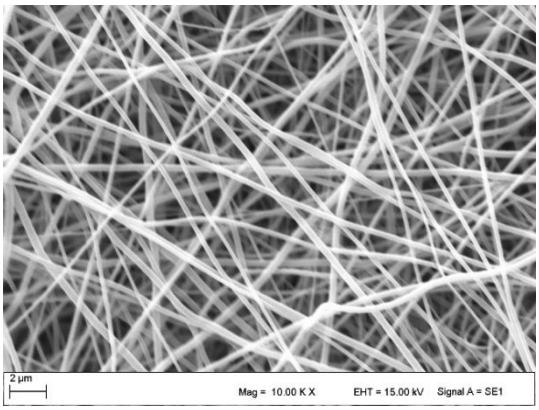
Polyamid 6.6 nanoliflerin FTIR spektrumunda görülen pik değerleri literatür ile tamamıyla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Sengupta ve ark., 2005; Guerrini ve ark., 2009; Cheval ve ark., 2012; Tunçel, 2013). Bütün nanolif membranların üretiminde kullanılan polimer ve çözücü olarak aynı olduğundan FTIR grafikleri benzer çıkmıştır. Ancak farklı konsantrasyonlarda üretilen malzemelerin sadece bazı pik değerlerinde küçük kaymalar ve transmittans (geçirgenlik) değerlerinde bir miktar değişiklikler meydana geldiği gözlemlenmiştir.

3.2. Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

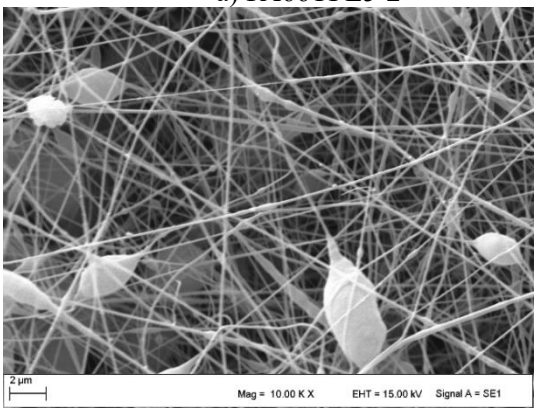
Üretilen nanolif esaslı polyamid 6.6 nanolif yapılı membran numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir.



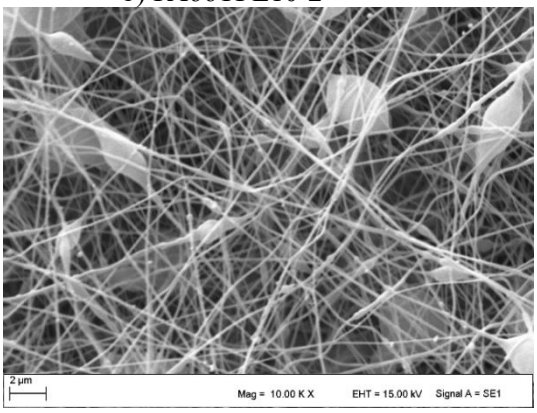
a) PA66TFE5-2



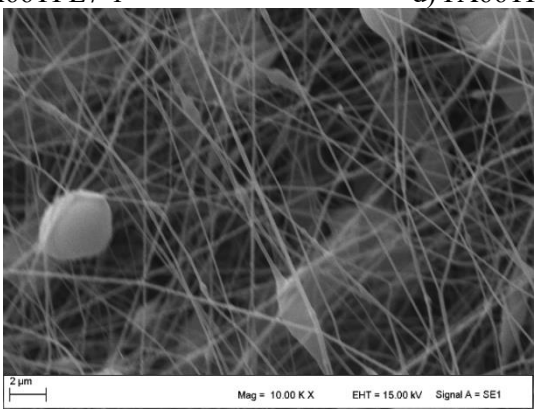
b) PA66TFE10-2



c) PA66TFE7-1



d) PA66TFE7-2



e) PA66TFE7-4

Şekil 6. Elektrospining yöntemiyle üretilen nanolifli materyallerin SEM görüntüleri (10 kX)

Farklı çözelti konsantrasyonlarda üretilen Polyamid 6.6 nanoliflerin SEM görüntülerinden ölçülerek elde edilen ortalama çap ve standart sapma değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Elektrospining yöntemiyle üretilen Polyamid 6.6 nanoliflerin SEM görüntülerinden ölçülen nanolif çapları

Numune kodu	Ortalama Lif Çapı (nm)	Standart Sapma
PA66TFE5-2	130,14	9,26
PA66TFE7-1	200,53	54,29
PA66TFE7-2	199,70	32,93
PA66TFE7-4	175,10	20,32
PA66TFE10-2	247,48	42,14

SEM görüntülerinden üretilen nanoliflerin morfolojik yapısı incelendiğinde genel olarak nanolif yapıların elde edildiği açıkça görülmektedir. Bu görüntülerde %10 konsantrasyonda üretilen PA66TFE10-2 numunesi hariç hepsinde nanolifle birlikte bir miktar da boncuk yapılarının oluştuğu görülmektedir. PA66TFE10-2 numunesinde ise boncuklu yapı görülmeyip düzgün bir nanolif yapısı oluştuğu gözlemlenmiştir. SEM cihazında ölçülen ortalama nanolif çapları değerlendirildiğinde; nanolif üretimi için kullanılan çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla lif çapının da arttığı açıkça gözlemlenmiştir.

4. SONUÇ

Yapılan çalışmada elektrospinning yöntemiyle nanolif üretimi için en uygun parametreler belirlenmiştir. Bu parametreler kullanılarak nanolif yapılı yüzeylerin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan FTIR analizi sonucunda elde edilen karakteristik pik değerlerinden Polyamid 6.6 yapısının nanolif malzeme içerisinde bozulmadan bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinden üretilen malzemelerde düzgün bir nanolif yapısının oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca elektrospinning yöntemiyle Polyamid 6.6 nanolif üretiminde kullanılan çözelti konsantrasyonun artmasıyla bu nanoliflerin ortalama çaplarının da arttığı gözlemlenmiştir.

Açıklama:

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 2019/1-21D proje numarası ile desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

1. Altun, İ., (2015) *Tetrasiklin Hidroklorür Antibiyotik Yüklü e Kollojen Kanama Durdurucu Ajan İçeren Biyomalzeme Olarak Kitosan Doku İskelesinin Elektropinning Yöntemi ile Eldesi ve Yara İyileşmesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
2. Aslan M., (2016), Membran Teknolojileri, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, TUÇEV Türkiye Çevre Koruma Vakfı Yayınları, Yayıncı Sertifika No: 12342, ISBN: 978-605-9351-02-7.
3. Cheval, N., Gindy, N., Flowkes, C., Fahmi, A., (2012), *Polyamide 66 microspheres metallised with in situ synthesised gold nanoparticles for a catalytic application*. Nanoscale Research Letters, 7:182, DOI: https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-182.
4. Doğan, E., (2010), *Polimer Esaslı Gaz Ayırma Membranlarının Hazırlanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
5. Giese G.M., Lee H.S., Miller D.J., Freeman B.D., Mcgrath J.E., Paul D.R., (2010), *Water Purification by Membranes: The Role of Polymer Science*, Journal of Polymer Science, 48, 1685-1718.
6. Göktepe F. Mülayim B.B., (2015), *Elektrik Alan Lif Çekimi ile Nano Liflerden İplik Üretim Yöntemi* Journal of Textile and Engineer, 22(99), 51-60.
7. Guerrini, L.M., Branciforti, M.C., Canova, T., Bretas, R.E.S., (2009), *Electrospinning and Characterization of Polyamide 66 Nanofibers With Different Molecular Weights*. Materials Research, 12(2), 181-190.
8. Homaeigohar, S., Elbahri, M., (2014), *Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remediation*. Metarials, 7(2), 1017-1045.
9. http://www.turkmakinesanayi.com/indir/953, Erişim Tarihi:03.07.2019
10. Jabur, A.R., Abbas, L.K., Moosa, S.A., (2016), *Fabrication of Electrospun Chitosan/Nylon 6 Nanofibrous Membrane toward Metal Ions Removal and Antibacterial Effect,* Advances in Materials Science and Engineering, Article ID 5810216, 2016(2), 1-10, DOI: http://dx.doi.org/10.1155/2016/5810216.
11. Mulder, M., (1997), *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Second edition, Dordrecht, 0-7923-4248-8.
12. Sengupta R., Bandyopadhyay A., Sabharwal S., Chaki T.K., (2005), *Polyamide-6,6/ in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties*. Polymer, 46: 3343–3354. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.02.104

13. Seventekin, N., (2003), Kimyasal Lifler, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, Bornova/İzmir, TÜRKİYE.
14. Thavasi V., Singh G., and Ramakrishna S., (2008), *Elecrospun nanofibers in energy and environmental applications*. Energy & Environmental Science, 1(4), 205-221.
15. Tunçel, K.Ş., (2013), *Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid 66 (Naylon 66) Liflerinin Değerlendirilmesi Ve Termal Stabilizasyon Aşamasının Yerine Getirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
16. Üstündağ, G.C., Karaca, E., (2009). *Poli(Vinil Alkol)/Sodyum Alginat Karışımlarından Elektro Çekim Yöntemi İle Elde Edilen Nanolifli Yüzeylerin İncelenmesi*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 14, 1.
17. Wang X., Hsiao B.S., (2016), *Electrospun Nanofiber Membranes, Vurrent Opinion in Chemical Engineering*, 12(7), 62-81.
18. Weitao, Z., Jianxin, H., Shizhong, C., Weidong, G., (2011), *Preparation of Electrospun Silk Fibroin/Cellulose Acetate Blend Nanofibers and Their Aplication to Heavy Metal Ions Adsorption*, Fiber and Polymers, 12, 431-437.
19. Yazıcı, M., Önal, Ö., Konuş, O., (2018), *Graphene Katkılı Sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) Nanoyüzeylerin Elektrospinning Tekniği ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu*. KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21(3), 184-194.

PHYSIOLOGICAL AND BIOCHEMICAL CHANGES BY METOLACHLOR AND ATRAZINE, A SYNTHETIC HERBICIDE IN CORN (*Zea mays* L.) VARIETIES

MISIR (*Zea mays* L.) VARYETELERİNDE SENTETİK HERBİSİT OLAN METOLACHLOR' UN ve ATRAZİN'İN YOL AÇTIĞI FİZYOLOJİK VE BİYOKİMYASAL DEĞİŞİKLİKLER

Songül ÇANAKCI-GÜLENGÜL
Doç. Dr. Fırat Üniversitesi Biyoloji Bölümü
Fadime KARABULUT
Fırat Üniversitesi Biyoloji Bölümü

ABSTRACT

The present study, different concentrations of the Atrazine and Metolachlor herbicide were applied to the 15-day-old seedlings of three corn (*Zea mays* L., cv. Saccharata, cv. Danona, cv. Advanta 2898) variety for 48 hours. The atrazine herbicide applied to corn varieties was applied at 0, 200 µM, 500 µM and 1000 µM and Metolachlor herbicide at 0, 100 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations. Physiological and biochemical effects of these applied herbicides on corn varieties were investigated. Hydroponic method was preferred for all applications in the corn seedlings.

Compared to controls, the corn seedlings treated with Atrazine herbicide were determined to have delays in growth parameters (root-shoot elongation growth, dry weight per fresh weight) and pigment (chlorophyll a+b and carotenoid) losses in leaves. Compared to controls, the corn seedlings treated with Metolachlor herbicide were determined to have similar delays to Atrazine in growth parameters (root-shoot elongation growth, dry weight per fresh weight) and pigment (chlorophyll a+b and carotenoid) losses in leaves. These herbicides were caused by oxidative stress based on toxic effects in chloroplasts, increasing the reactive oxygen species, thus causing damage of photosynthetic devices and continue on chlorophyll destruction.

In the root of corn seedlings treated with Atrazine herbicide; malondialdehyde (MDA) content increased was observed. While proline (PRL) content was increased by Atrazine herbicide in roots of Advanta 2898 hybrid corn, it was determined that decreased in two remaining corn varieties. In the leaves of corn seedlings treated with Atrazine herbicide; while MDA content increased was saw only decreased in leaves of Advanta 2898 hybrid corn. While PRL content increased in leaf, it was observed that decreased in Saccharata standard corn for 1000 µM. In the of Metolachlor herbicide, at the root of all three corn seedlings; An increase in the amount of MDA was observed. In leaf of corn seedlings treated with Metolachlor herbicide; while MDA content increased, decrease was seen only in leaves of Advanta 2898 hybrid corn and Saccharata standard corn seedlings. While the amount of PRL in the root and leaf of three different corn seedlings applied to Metolachlor herbicide increased for all concentrations, it was determined that only the Danona hybrid corn decreased for 1000 µM. Generally, the present study revealed that Atrazine herbicide had the most inhibitive effect. Also, hybrid corns were detected to be more resistant than standard corn. It has been concluded that at very low concentrations, the atrazine and Metolachlor herbicides, which are not naturally synthesized in plants, are toxic to corn plants.

Keywords: Corn (*Zea mays* L.), Oxidative Stress, Atrazine, Metolachlor, Herbicide.

ÖZET

Bu çalışmada, üç mısır (*Zea mays* L., cv. Saccharata, cv. Danona, cv. Advanta 2898) varyetesinin 15 günlük fidelerine, 48 saat süresince Atrazin ve Metolachlor herbisitinin farklı konsantrasyonları uygulandı. Mısır varyetelerine uygulanan Atrazin herbisiti 0, 200 µM, 500 µM ve 1000 µM, Metolachlor herbisiti ise 0, 100 µM, 500 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında uygulandı. Uygulanan bu herbisitlerin mısır varyeteleri üzerinde fizyolojik ve biyokimyasal etkileri araştırıldı. Mısır fidelerine yapılan tüm uygulamalarda hidroponik yöntem tercih edildi.

Atrazin herbisiti uygulanan mısır fidelerinde kontrollerine göre; büyüme parametrelerinde (kök-sürgün uzama büyümesi, taze ağırlık başına düşen kuru ağırlık) gecikmeler, yapraklarda pigment (klorofil (a+b), karotenoid) kayıpları tespit edildi. Metolachlor herbisiti uygulanan mısır fidelerinde kontrollerine göre; büyüme parametrelerinde (kök-sürgün uzama büyümesi, taze ağırlık başına düşen kuru ağırlık) Atrazine benzer gecikmeler ve yapraklarda pigment (klorofil (a+b), karotenoid) kayıplar tespit edildi. Bu herbisitler kloroplastlarda toksik etkiye dayalı oksidatif strese neden olarak, reaktif oksijen türlerinin artmasına, dolayısıyla fotosentetik aygıtların hasarına ve devamında klorofil yıkımına yol açtığı gözlendi.

Atrazin herbisiti uygulanan mısır fidelerinin kökünde; malondialdehit (MDA) miktarında artış görüldü. Prolin (PRL) miktarı, Atrazin herbisitinde kök için Advanta 2898 hibrit mısırda artarken, diğer iki mısır varyetesinde azalış tespit edildi. Atrazin herbisiti uygulanan mısır fidelerinin yaprağında; MDA miktarı artarken, sadece Advanta 2898 hibrit mısırının yapraklarında azalma görüldü. PRL miktarı artarken Saccharata standart mısırda ise 1000 µM için azalış tespit edildi. Metolachlor herbisitinde ise, her üç mısır fidelerinin kökünde; MDA miktarında artış gözlendi. Metolachlor herbisiti uygulanan mısır fidelerinin yaprağında; MDA miktarı artarken sadece Advanta 2898 hibrit mısır ve Saccharata standart mısır fidelerinin yapraklarında azalma görüldü. Metolachlor herbisiti uygulanan üç farklı mısır fidelerinin kökte ve yaprakta PRL miktarı, tüm konsantrasyonlar için artarken, sadece Danona hibrit mısırda 1000 µM için azalış tespit edildi. Genel olarak, çalışmamızda en inhibitif etki Atrazin herbisitinde gözlendi. Ayrıca hibrit mısırların standart mısıra göre daha dirençli olduğu tespit edildi. Bitkilerde doğal olarak sentezlenmeyen Atrazin ve Metolachlor herbisitlerinin çok düşük konsantrasyonlarda dahi mısır bitkisi için toksik olduğu sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Mısır (*Zea mays* L.), Oksidatif Stres, Atrazin, Metolachlor, Herbisit.

INTRODUCTION

Atrazine is a herbicide from triazine class (Albright et al, 2013), which is used before plantation of plants to inhibit development of broad leafed herbaceous weeds. Atrazine, Linuron, Atrazine+Linuron and Atrazine+Metolachlor applied before germination in corn control weeds. Atrazine becomes intense in root area which is about 125 cm deep. Because half-life of Atrazine is longer compared to other pesticides, a great majority of it remains in the environment (Pudelko et al., 1993; Çanakci-Gülengül et al., 2019). Besides controlling weeds, Atrazine has ecotoxic effects on non-target organisms (Sarnaik et al., 2006) (crop plants, soil microorganism, and other animals). Thus, this herbicide triggers formation of reactive oxygen species leading to oxidative stress (Akbulut et al., 2010; Liu et al., 2013; Zhang et al., 2012; Çanakci-Gülengül et al., 2019).

When Atrazin, 2,4-D/Atrazin, and s-metolachlor/Atrazin herbicides were applied in doses of 1500 g, 1404 g and 2880 g per hectare to corn, respectively, more than 90% of weed intensity was determined to be taken under control (Vyn et al, 2006). It was found that more than 94% of weeds were controlled in 4 weeks by applying Atrazin and Metolachlor in doses of 1,0-4,0 kg.a.i.ha^{-1} per hectare in the corn plant (Chikoye et al., 2005). Dry weight decreased significantly and GSH content and GST activity increased due to the effect of Metolachor applied to 6-and 8-day-old corn seedlings (Alla and Hassan, 1998). As concentration of Metolachor increased, the growth of corn roots and leaves decreased (Xie et al., 2014). Pigment content of leaves on seedlings developing from Dunav seeds of *Lactuca sativa* L. cv. Vuka, *Phaseolus vulgaris* L. cv. Zlatko and *Pisum sativum* L. cv., which were influenced by Metolachlor, decreased (Stajner et al., 2003). When corn, pea, and wheat plants were treated with 2,4-D and Atrazine, MDA content increased, and PRL content decreased (Alexieva et al., 2003). Total chlorophyll content decreased when rice was treated with various doses of Atrazine for 4 days. It was determined that leaf growth decreased by 67.1% and there was a decrease of 79.5% in root compared to the control. The increase in root and leaf weight of rice plant decreased by 48.9% and 79.8% (Zhang et al., 2014). Different doses of Atrazine were applied to 10-day-old seedlings from 2 different varieties of corn (*Zea mays* L. Hybrid 351 and Giza 2) and MDA and protein contents increased after 20 days. Fresh and dry weights of corn seedlings decreased significantly (Alla and Hassan, 2006). Concentrations of

Atrazine in a range of 27-226 µM was sprayed to *Zea mays* cv. 'Martha F1' plants. MDA content increased until day 5 and decreased on days 10 and 15 (Akbulut and Yiğit, 2010). Leaves of 2 week-old corn plant were treated with 0-10 mg/L concentrations of Atrazine for 3 days. MDA level increased in leaf and root (Li et al., 2012). In a study in which corn and wheat plants were treated with Atrazine at different concentrations, it was determined that root and leaf lengths of the plants decreased (Ibrahim et al, 2013). It was reported that Metolachlor which was applied before germination 28 days later controlled A. rudis weed by over 83%, Metolachlor + Atrazine provided the control at the rate of 98% (Stackel et al., 2000). The effect of Atrazine on *Acorus calamus* (sweet flag), *Lythrum salicaria* (Purple-loosestrife) and *Scirpus tabernaemontani* (soft stem bulrush) seedlings was reported to be the delay in plant growth, the decrease in chlorophyll content, and the increase in MDA content (Wang et al., 2015). MDA content decreased in leaf and increased in roots by applying Atrazine to roots and leaves of *Pennisetum americanum* seedling for 68 days (Jiang et al., 2016). Paraquat treatment to 4 sugar cane varieties (RB92579, SP83-2847, SP81-3250 and IAC91-5155) led to decreased dry weight and pigment content in leaves; and increased proline (Santos and Silva, 2015). With Chiral herbicide treatment applied to leaves of *Arabidopsis thaliana*, MDA content increased but a decrease was determined only at the highest concentration (Chen et al., 2016 Methyl viologen herbicide in wild and transgenic rice leaves was applied for 7 weeks and a decrease in MDA amounts was observed (Park et al., 2017). A study investigating the effect of imazapic on the leaves of tobacco seedlings, an increase in MDA levels was reported (Kaya and Doğanlar, 2016). Hasanuzzaman et al., 10-day study on the effects of herbicide Paraquat on *Brassica napus* L. seedlings were determined that increased amount of proline and MDA (Hasanuzzaman et al., 2018). Liu et al., in the study of the effect of a herbicide called Glyphosate in *Salvina natans* L. plant reported an increase in the percentage of yellowing on the leaves parallel to the dose increase. The same study reported increased MDA levels (Liu et al., 2019).

In the present study, physiological and biochemical responses based on toxic effect by different concentrations of synthetic herbicides named Atrazine and Metolachlor in three corn varieties were investigated. Growth parameters of the seedlings applied with different treatments such as root-shoot elongation and dry weight per fresh weight were determined. While pigment analysis was carried out in leaf, proline (PRL) and malondialdehyde (MDA) analyses were carried out in root and leaf.

MATERIALS and METHODS

Growth Conditions of Seedlings and Experimental Design:

According to (Çanakci and Dursun, 2011) the maize (Zea mays L., cv. Danona, cv. Advanta 2898 and cv. Saccharata) seedlings were being grown. The fifteen-day-old seedlings were used in the experiments. When preparing Atrazine stock solutions, it was firstly dissolved in 50 ml of ethyl alcohol and then the final volume was completed to 1 L with distilled water. The nutrient solution was aerated twice a day. Atrazine (0, 200 µM, 500 µM and 1000 µM) and Metolachlor (0, 100 µM, 500 µM and 1000 µM) concentrations prepared in deionised water were used as test solutions. The seedlings were divided into four groups, each consisting of 10 seedlings. The test solutions were applied to the roots of seedlings by using hydroponic method. Four sets of seedlings were placed in jars containing (0, 200 µM, 500 µM and 1000 µM, Atrazine; 0, 100 µM, 500 µM and 1000 µM Metolachlor) solutions and these seedlings were treated with test solutions for 48 hr. After the treatment with Atrazine and Metolachlor, the seedlings were harvested to investigate various growth and biochemical parameters.

Growth Parameters of Seedlings and Biochemical Analysis:

Growth length (root/shoot) and dry weight (seedlings) of the seedlings were calculated to determine the growth parameters. The duly packed and marked seedlings were kept in drying oven to determine their dry weight and then their final weight was measured (Kacar, 1972). Chlorophyll and carotenoid contents in leaves of control, Atrazine and Metolachlor-treated seedlings were determined by the method of Arnon (1949). Total chlorophyll and carotenoid contents were identified by using the absorbance values based on the formula given by Witham et al., (1971). Proline concentration in the root/shoot was determined by using the method of Bates et al., (1973) and expressed in µmol g^{-1} f.wt. The level of lipid peroxidation in the root/shoot was quantified by determining MDA content based on the method of

Yılmaz et al., (2009). The MDA content of the samples was expressed in nmol g^{-1} f.wt. The results were determined in terms % of weight total). Three replications were maintained for each treatment. All physiological analyses were replicated three times for each treatment. In each analysis, 3 g of leaf tissue and 1.5 g of root tissue were used.

Statistical Analyses: Results were analysed using one-way ANOVA (SPSS 15.0 Evaluation Version Production Mode Facility). The difference between the treatments was accepted as significant at the levels of $p<0.01$-0.05. Duncan test was performed to compare the means. The data which were not statistically significant in all parameters in the present study were not emphasised ($P>0.05$) (Table 1-A and B).

RESULTS

The Effect of Atrazine and Metolachlor on Growth Parameters:

In the present study, toxic effects of Atrazine and Metolachlor on corn seedlings were investigated. In parallel to increased concentration, Atrazine led to inhibitive effects for root, shoot growth and dry weight increase of seedlings compared to controls. The most evident inhibitive effect of Atrazine on root growth occurred in 200 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Danona (26.08, 55.43 and 73.91%). The most significant effect of Atrazine on shoot growth and seedling dry weight accumulation was observed in 200 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Saccharata (shoot growth; 16.48, 51.64 and 69.23%, seedling dry weight accumulation; 16.48, 37.72 and 58.97%) ($p\leq 0.05$) (Table 1-A).

Increased concentration of Metolachlor led to inhibitive effects on root, shoot growth, and dry weight increase of seedlings compared to controls. The most significant inhibitive effect of Metolachlor on root growth occurred in 100 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Advanta 2898 (25, 50 and 75%). The most significant inhibitive effect of Metolachlor on shoot growth and seedling dry weight accumulation was observed in 100 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Saccharata (shoot growth, 25, 62.5 and 75%; seedling dry weight accumulation, 26.92, 38.46 and 46.15%) ($p\leq 0.05$) (Table 1-B).

The Effect of Atrazine and Metolachlor on Pigment and Proline Content:

Atrazine treatment in leaves of corn seedlings led to significant stimulative effect on pigment breakdown compared to controls. It caused significant damage (7.74, 16.51, and 21.06%) in chlorophyll (a+b) content in 200 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Saccharata leaves. Its effect on carotenoid content was found to be more destructive especially in 200 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Danona (12.16, 18.24 and 32.43%). When examining Proline content, Atrazine was determined to cause an effective decrease especially in 200 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Danona roots (34.66, 38.48 and 42.16%) compared to controls. While there was an increase in leaves, 1000 µM of Atrazine led to a decrease in Danona and Saccharata (5.13 and 18.40%) ($p\leq 0.05$) (Table 1-A).

Metolachlor caused a significant damage in chlorophyll (a+b) content in 100 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Danona leaves (13.49 and 16.95%). Its effect on carotenoid content was found to be more destructive especially in 100 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Danona (11.76, 20 and 32.94%). When proline content was examined, it was determined that while Metolachlor caused an effective increase particularly in roots of 100 µM and 500 µM concentrations of Saccharata (33.34 and 39.83%) compared to control, there was a significant decrease (17.55%) at 1000 µM concentration. 1000 µM concentration of Metolachlor caused a statistically insignificant decrease in leaves (7.86%) whereas there was an increase in 100 µM and 500 µM concentrations of Saccharata leaves (27.62 and 32.55%) ($p\leq 0.05$) (Table 1-B).

The Effect of Atrazine and Metolachlor on MDA Content:

Compared to the controls, Atrazine treatment led to a significant MDA increase (121, 178.57 and 239%) in roots of corn seedlings for 200 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations of Saccharata. In leaves, it caused a significant MDA increase (18.44, 25.48 and 49.75%) for 200 µM, 500 µM and 1000 µM

concentrations of Danona ($p \leq 0,05$) (Table 1-A).
Metolachlor treatment led to a significant MDA increase in corn seedlings of 100 µM, 500 µM and 1000 µM concentrations (root, 40.17, 52.13 and 79.48%; leaf, 500 µM and 1000 µM 65.71 and 99.42%) in Danona compared to the controls ($p \leq 0.05$) (Table 1-B).

TABLE 1: Growth parameters (Seedling Growth, Dry Weight), pigment (Chlorophyll (a+b), Carotenoid), proline and MDA changes in the *Zea mays* L. seedlings applied to Atrazine (**A**) and Metolachlor (**B**) (EK-1).

DISCUSSION

In the present study, the responses of corn seedlings to different concentrations of Atrazin and Metolachlor herbicides were investigated. Atrazin and Metolachlor treatment was found to be inhibitive on root length from growth parameters. This inhibitive effect was determined to be more significant in Saccharata (Wang et al., 2015; Fayez and Kristen, 1995) for Atrazine and Advanta 2898 for Metolachlor (Xie et al., 2014; Zhang et al., 2014; İbrahim et al., 2013). Atrazin and Metolachlor treatment (Xie et al, 2014; Wang et al. 2015; Kaya and Doğanlar, 2016) was determined to cause very effective delays of growth in leaf length of corn seedlings especially in Saccharata (Zhang et al., 2014; İbrahim et al., 2013). Both Atrazine and Metolachlor caused a significant decrease especially in Saccharata in terms of ratio of dry weight per fresh weight in corn seedlings (Alla and Hassan, 2006; Santos and Silva, 2015). Herbicides increased reactive oxygen species causing oxidative stress in chloroplasts, thus caused damaged photosynthetic apparatus based on chlorophyll breakdown (Santos and Silva, 2015). In terms of chlorophyll (a+b) content, Atrazine caused a significant decrease mostly in Saccharata; whereas, Metolachlor caused a significant decrease in Danona (Zhang et al., 2014; Santos and Silva, 2015; Wang et al., 2015). The most common metabolites of Atrazine are hydroxyatrazine, deethylatrazine, deisopropilatrazine, and dealkylatrazine (Graymore et al, 2001). Hydroxylized forms of Atrazine are less phytotoxic than essential molecule or alkylated metabolites. Only deethylatrazine is almost as toxic as atrazine, the others are less phytotoxic or not phytotoxic (Jones and Winchell 1984; Winkelmann and Klaine 1991). Hydroxylation of Atrazine was thought to be an effective detoxification mechanism following N-dealkylation (Lin et al, 2008). Chlorophyll (a+b) contents in leaves of corn seedlings decreased in Saccharata for Atrazine and in Danona for Metolachlor. Carotenoid contents in leaves of corn seedlings were influenced by Atrazine and Metolachlor mostly in Danona (Stajner et al., 2003; Santos and Silva, 2015; Kraus et al., 1995), in other words pigment breakdown increased (Santos and Silva, 2015; Kraus et al., 1995). In macroscopic aspects, necrosis and chlorosis (Liu et al., 2019) were observed intensively in leaves of seedlings treated with the mentioned herbicides and softening associated with tissue breakdown was reported especially for roots. Carotenoids play a role as a shield-protection mechanism against oxidative damage. Carotenoids found in chloroplast protect chlorophylls from free radicals for the risk of photooxidation; they achieve this by actually reacting with free radicals. Chlorophyll molecules stimulated by taking the photon react with oxygen, singlet oxygen form, superoxide anion, hydroxyl radicals, and hydrogen peroxide, this especially damages lipid derivative compounds found in cell and membrane systems (Jaleel et al., 2009; Gomathi and Rakkiyapan, 2011). Thus, these pigments are exposed to oxidative damage due to stress (Wahid, 2007). Regarding PRL content in roots of corn seedlings, there was a decrease mostly in Danona for Atrazine (Alexieva et al., 2003). While 100 and 500 µM concentrations of Metolachlor caused an increase in all corn varieties (Hjorth et al, 2006; Hasanuzzaman et al., 2018; Santos and Silva, 2015), only 1000 µM concentration led to decrease. Regarding PRL content in leaves of corn seedlings; there was the highest increase in Advanta 2898 for Atrazine (Hjorth et al., 2006; Fayez, 2000; Santos and Silva, 2015), 1000 µM concentration caused a decrease in leaves of Danona and Saccharata. For Metolachlor, there was PRL increase mostly in Saccharata (Hjorth et al, 2006; Fayez and Kristen, 1995; Santos and Silva, 2015), a decrease was observed in Danona and Saccharata for 1000 µM concentrations. Oxidative stress resulting from herbicide caused PRL decrease in plants. Herbicides lead to this conclusion by inhibiting biosynthesis of PRL or increasing PRL breakdown. Herbicides may have inhibited regeneration process based on PRL synthesis in chloroplasts (Santos and Silva, 2015). Regarding MDA content in roots of corn seedlings; there was the highest increase in Saccharata for Atrazine (Alexieva et al., 2003; Alla

and Hassan, 2006; Wang et al., 2015; Lukatkin et al., 2013) and in Danona for Metolachlor (Wang et al., 2015; Kaya and Doğanlar, 2016; Lukatkin et al., 2013). Concerning MDA content in leaves of corn seedlings, Atrazin and Metolachlor caused the highest increase in Danona (Alla and Hassan 2006; Li et al., 2012; Wang et al., 2015; Hasanuzzaman et al., 2018). Akbulut and Yiğit (2010) reported in their study on corn seedlings (Zea mays cv. Martha F1) that Atrazine, the herbicide, caused the increase of MDA content in low doses and the decrease in high doses. Significant increases were identified in study groups in terms of MDA content, which is an important parameter indicating severity of oxidative stress in leaves and roots and a typical end product of lipid peroxidation in cell membrane. Increased MDA level showed that lipid peroxidation resulting from oxidative stress in biological membranes of plant increased (Wang et al., 2015).

Consequently, Atrazin and Metolachlor being synthetic herbicides were determined to be toxic for corn plant even at very low concentrations. Because the related studies are very limited and insufficient, we could not discuss our results in a wide platform and had to make reference to indirect studies occasionally. We think that further studies would contribute a complete understanding of the issue.

REFERENCES

Akbulut, G.B. and E. Yiğit: The changes in some biochemical parameters in *Zea mays* cv. "Martha F1" treated with atrazine. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **73**: 1429-1432 (2010).

Albright, V.C., I.J. Murphy, J.A. Anderson and J.R. Coats: Fate of atrazine in switchgrass–soil column system, *Chemosphere*, **90**, 1847–1853 (2013).

Alexieva, V., S. Ivanov, I. Sergiev and E.Karanov: Interaction Between Stresses, *Bulg. J. Plant Physiol*., Special Issue, **1**-7 (2003).

Alla, M. M. N. and N. M.Hassan: Efficacy of exogenous GA3 and herbicide safeners in protection of *Zea mays* from metolachlor toxicity. *Plant Physiol. Biochem*., **36 (11)**, 809-815 (1998).

Alla, M.M.N. and N.M. Hassan: Changes of antioxidants levels in two maize lines following atrazine treatments. *Plant Physiology and Biochemistry*, **44**: 202-210 (2006).

Arnon, D.I.: Copper enzymes in isolated chloroplasts. Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. *Plant Physiology*, **24**, 1-15 (1949).

Bates, L., S., Waldern, R., P. and I. D. Teare: Rapid determination of free proline for water-stress studies. *Plant and Soil*, **39(1)**, 205-207 (1973).

Chen, Z., H. Chen, Y. Zou, Y. Wen: Stomatal behaviors reflect enantioselective phytotoxicity of chiral herbicide dichlorprop in *Arabidopsis thaliana*. *Science of the Total Environment*, **562**, 73-80 (2016).

Chikoye, D.,U.E. Udensi and A.F. Lum: Evaluation of a new formulation of atrazine and metolachlor mixture for weed control in maize in Nigeria. *Crop Protection*, **24**: 1016-1020 (2005).

Çanakcı, S., B., Dursun: Some physiological and biochemical responses to nickel in salicylic acid applied chickpea (*Cicer arietinum* L.) seedlings. *Acta Biologica Hungarica*, **62**:3 (2011).

Canakci-Gulengul, S., O.A. Kirecci and F. Karabulut: Changes based on oxidative stress in metolachlor and atrazine treated maize seedlings, *Pak. J. Bot*., 51(2) 2019.

Fayez, K. A. and U. Kristen: The influence of herbicides on the growth and proline content of primary roots and on the ultrastructure of root caps. *Environmental and Experimental Botany*, **36**, 71-81 (1995).

Fayez, K.. A.: Action of Photosynthetic Diuron Herbicide on Cell Organelles and Biochemical Constituents of the Leaves of Two Soybean Cultivars, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **66**, 105-115 (2000).

Gomathi, R. and P. Rakkiyapan: Comparative lipid peroxida-tion, leaf membrane ther most ability, and antioxidant systemin four sugarcane genotypes differing in salt tolerance. *Inter J Plant Physiol Biochem*., **3**:67–74 (2011).

Graymore, M., F. Stagnitti and G. Allinson: Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environ Int*, **26**:483–495 (2001).

Hasanuzzaman M., K. Naharc, Md. M. Alamd, MHM B. Bhuyane, H. Okub and M. Fujitae: Exogenous nitric oxide pretreatment protects Brassica napus L. seedlings from paraquat toxicity through the modulation of antioxidant defense and glyoxalase systems. *Plant Physiology and Biochemistry*, **126**, 173–186 (2018).

Hjorth, M., S. J. Mathiassen, P. Kudsk and H. W. Ravn: Amino acids in loose silky-bent (*Apera spica-venti* (L.) Beauv.) responding to prosulfocarb exposure and the correlation with physiological effects. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **86**, 138-145 (2006).
İbrahim, S.İ., M.F. Abdel-Lateef, H.M.S. Khalifa and A.E. Abdel-Monem: Phytoremediation of atrazine-contaminated soil using *Zea mays* (maize). *Annals of Agricultural Science*, **58(1)**, 69-75 (2013).
Jaleel, C.A., P. Manivannan, A. Wahid, M. Farooq, H.J. Al-Juburi, R. Somasundaram and R. Panneerselvam: Drought stress in plants: a review on morphological characteristics and pigments composition. *Int J Agric Biol*., **11**:100–105 (2009).
Jiang Z., M. Bingbing, K. O. Erinle, B. Cao, X. Liu, S. Ye, Y. Zhang: Enzymatic antioxidant defense in resistant plant: *Pennisetum americanum* (L.) K. Schum during long-term atrazine exposure. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **133**, 59-66 (2016).
Jones, T.W. and L. Winchell: Uptake and photosynthetic inhibition by atrazine and its degradation products on four species of submerged vascular plants. *J Environ Qual*, **13**:243–247 (1984).
Kacar, B.: Chemical analysis of soil and plant, *Faculty of Agriculture*, Publication No. 53, Ankara Univ., Press, Turkey. (1972).
Kaya, A. and Z. B. Doğanlar: Exogenous jasmonic acid induces stress tolerance in tobacco (*Nicotiana tabacum*) exposed to imazapic. *Ecotoxicology and Enviromental Safety*, **124**, 470-479 (2016).
Kraus, T. E., B. D. Mckersie and R. A. Fletcher: Paclobutrazol-Induced Tolerance of Wheat Leaves to Paraquat May Involve Increased Antioxidant Enzyme Activity. *J. Plant Physiol*., **145**, 570-576 (1995).
Li, X., T. Wu, H. Huang and S. Zhang: Atrazine accumulation and toxic responses in maize *Zea mays*. *Journal of Environmental Sciences*, **24(2)**, 203-208 (2012).
Lin, C.H., R.N. Lerch, H.E. Garrett and M.F. George: Bioremediation of atrazine-contaminated soil by forage grasses: transformation, uptake, and detoxification. *J Environ Qual*, **37**:196–206 (2008).
Liu, T., Z.W. Zhang, D.C. Chen, L.L. Wang, H.D. Yao, F.Q. Zhao, H.J. Xing and S.W. Xu: Effect of atrazine and chlorpyrifos exposure on heat shock protein response in the brain of common carp (Cyprinus carpio L.). *Pestic. Biochem. Physiol.,* **107**, 277–283 (2013).
Liu N, G. Zhong, J. Zhou, Y. Liu, Y. Pang, H. Cai and Z. Wu: Separate and combined effects of glyphosate and copper on growth and antioxidative enzymes in *Salvinia natans* (L.) All. *Science of the Total Environment*, **655**, 1448 –1456 (2019).
Lukatkin, A. S., A. N. Gar'kova, A. S. Bochkarjova, O. V. Nushtaeva and J. A. T. Silva: Treatment with the herbicide TOPIK induces oxidative stress in cereal leaves. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **105**, 44-49 (2013).
Park, S. I., Y.-S. Kim, J.-J. Kim, J.-E. Mok, Y.-H. Kim, H.-M. Park, I.-S. Kim and H.-S. Yoon: Improved stress tolerance and productivity in transgenic rice plants constitutively expressing the Oryza sativa glutathione synthetase OsGS under paddy field conditions. *Journal of Plant Physiology*, **215**, 39-47 (2017).
Pudelko, J.A., D.L. Wright and I.D. Teare: A method for salvaging bird damaged pearl millet research. Fla. Agric. Exp. Stn. Res. Rep. No: NF **93**-12:1-11 1993.
Santos, C.M. and M.A. Silva: Physiological and biochemical responses of sugarcane to oxidative stress induced by water deficit and paraquat. *Acta Physiol. Plant*, **37**, 172 (2015).
Sarnaik, S.S., P.P. Kanekar, V.M. Raut, S.P. Taware, K.S. Chavan and B.J. Bhadbhade: Effect of application of different pesticides to soybean on the soil microflora. *Journal of Environmental Biology*, **27(2)**, 423-426 (2006).
Stackel, L.E.,C.H. Sprague and A.G. Common: Common Waterhemp (*Amaranthus rudis*) Control in Corn (*Zea mays*) with Single Preemergence and Sequential Application of Residual Herbicides. *Weed Technology*, **17**, 1, 36–41 (2000).
Stajner, D., M. Popovıc and M. Stajner: Herbicide induced oxidative stress in lettuce, beans, pea seeds and leaves. *Biologia Plantarum*, **47 (4)**: 575-579 (2003).
Vyn, J.D., C.J. Swanton, S.E. Weaver and P.H.Sikkema: Control of *Amaranthus tuberculatus* var. rudis (*common waterhemp*) with pre and post-emergence herbicides in *Zea mays* L. (maize). *Crop Protection*, **25**, 1051-1056 (2006).
Wahid, A.: Physiological implications of metabolite biosynthesis for net assimilation and heat-stress

tolerance of sugarcane (Saccharum officinarum) sprouts. *J Plant Res*, **120**:219–228 (2007).
Wang, M. and Q. Zhou: Effects of herbicide chlorimuron-ethyl on physiological mechanisms in wheat (*Triticum aestivum*) *Ecotoxicology and Enviromental Safety*, **64**, 190-197 (2006).
Wang, Q., X. Que, R. Zheng, Z. Pang, C. Li, and B. Xiao: Phytotoxicity assessment of atrazine on growth and physiology of three emergent plants. *Environ Sci Pollut Res*, **22**, 9646-9657 (2015).
Winkelmann, D.A. and S.J. Klaine: Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine, dealkylatrazine and hydroxyatrazine, in a Western Tennessee soil. *Environ Toxicol Chem.*, **10**:347–354 (1991).
Witham, F. H., D. F. Blaydes and R. M. Dewlin: Experiments in Plant Physiology New york, Von Nonstrand Reinhold Company, **55**-56 (1971).
Xie, F.,H.J. Liu and W. D. Cai: Enantioselectivity of racemic metolachlor and S-metolachlor in maize seedlings. *Journal of Environmental Science and Healt Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **45**, 774-782 (2014).
Yilmaz, O., S. Keser, M. Tuzcu, M. Guvenc, B. Cetintas, S. Irtegun, H. Tastan and K.. Sahin: A Practical HPLC Method to Measure Reduced (GSH) and Oxidized (GSSG) Glutathione Concentrations in Animal Tissues. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, **8(2)**, 343-347 (2009).
Zhang, J.J., Y.C. Lu, J.J. Zhang, L.R. Tan and H. Yang: Accumulation and toxicological response of atrazine in rice crops. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **102**, 105-12. (2014).
Zhang, Y., D.F. Meng, Z.G. Wang, H.S. Guog, Y. Wang, X. Wang and X.N. Dong: Oxidative stress response in atrazine-degrading bacteria exposed to atrazine, *J. Hazard. Mater.*, **229–230**, 434–438 (2012).

TABLE 1: Growth parameters (Seedling Growth, Dry Weight), pigment (Chlorophyll (a+b), Carotenoid), proline and MDA changes in the *Zea mays* L. seedlings applied to Atrazine (A) and Metolachlor (B).

(A) ATRAZINE GROUPS	Seedling Growth (mm/cm-1)		Dry Weight (mg. DW/g^{-1} FW)	Chlorophyll (a+b) (mg.g^{-1} FW)	Carotenoid (mg.g^{-1} FW)	Proline (µmol.g^{-1} FW)		MDA (nmol.g^{-1} FW)	
	ROOT	SHOOT	SHOOT	SHOOT	SHOOT	ROOT	SHOOT	ROOT	SHOOT
A-Control	0,045±0,005	0,053±0,005	0,191±0,009	1,648±0,027	0,538±0,001	32,57±1,26	22,81±1,44	0,62±0,05	7,34±0,34
A-200 µM	0,038±0,002	0,044±0,002*	0,161±0,008*	1,461±0,014*	0,493±0,004*	37,55±0,59*	23,31±1,47	0,95±0,05*	6,34±0,34*
A-500 µM	0,032±0,004*	0,039±0,004*	0,161±0,009*	1,400±0,015*	0,484±0,005*	38,67±0,95*	24,17±1,80	1,28±0,05*	5,42±0,42*
A-1000 µM	0,023±0,002*	0,030±0,002*	0,127±0,007*	1,364±0,001*	0,483±0,013*	39,62±1,41*	27,14±2,77*	1,62±0,05*	4,42±0,42*
D-Control	0,092±0,008	0,076±0,008	0,265±0,006	1,485±0,014	0,444±0,004	41,58±0,15	23,58±2,27	0,28±0,05	4,12±0,12
D-200 µM	0,068±0,006*	0,059±0,006*	0,189±0,007*	1,346±0,052*	0,390±0,010*	27,17±1,09*	25,08±1,71	0,48±0,05*	4,88±0,05*
D-500 µM	0,041±0,002*	0,045±0,002*	0,135±0,008*	1,249±0,063*	0,363±0,003*	25,57±0,37*	26,67±1,89	0,62±0,05*	5,17±0,17*
D-1000 µM	0,024±0,003*	0,028±0,003*	0,129±0,006*	1,270±0,070*	0,300±0,004*	24,05±0,33*	24,78±1,06	0,82±0,05*	6,17±0,17*
S-Control	0,087±0,005	0,091±0,005	0,273±0,007	1,562±0,080	0,589±0,010	26,93±0,97	33,69±0,33	0,28±0,07	4,42±0,42
S-200 µM	0,054±0,002*	0,076±0,002*	0,228±0,009*	1,441±0,043	0,558±0,010*	26,64±0,86	34,64±0,39*	0,62±0,07*	5,05±0,05*
S-500 µM	0,041±0,003*	0,044±0,003*	0,170±0,007*	1,304±0,018*	0,504±0,004*	25,38±1,29	36,11±0,15*	0,78±0,07*	5,28±0,05*
S-1000 µM	0,020±0,003*	0,028±0,003*	0,112±0,006*	1,233±0,032*	0,503±0,007*	23,35±1,74*	27,49±0,94*	0,95±0,07*	6,34±0,34*

*: Compared to the control group at p≤0.05 probability levels. Values are mean of three replicates ±SE (n:3) Advanta 2898: A, Danona: D, Saccharata: S

(B) METOLACHLOR GROUPS	Seedling Growth (mm/cm^{-1})		Dry Weight (mg. DW/g^{-1} FW)	Chlorophyll (a+b) (mg.g^{-1} FW)	Carotenoid (mg.g^{-1} FW)	Proline (µmol.g^{-1} FW)		MDA (nmol.g^{-1} FW)	
	ROOT	SHOOT	SHOOT	SHOOT	SHOOT	ROOT	SHOOT	ROOT	SHOOT
A-Control	0,08±0,01	0,12±0,01	0,32±0,01	3,05±0,03	0,95±0,006	30,43±0,18	28,38±1,71	1,90±0,10	2,25±0,25
A-100 µM	0,06±0,003*	0,09±0,004*	0,29±0,004*	2,90±0,01*	0,87±0,025*	33,37±0,59*	28,93±2,03	2,42±0,09*	1,87±0,07*
A-500 µM	0,04±0,003*	0,06±0,002*	0,23±0,01*	2,80±0,03*	0,82±0,009*	34,14±0,89*	29,11±2,03	2,54±0,06*	1,27±0,04*
A-1000 µM	0,02±0,001*	0,03±0,003*	0,23±0,01*	2,72±0,01*	0,81±0,011*	30,96±1,0	30,58±2,15	2,78±0,05*	1,09±0,09*
D-Control	0,09±0,003	0,10±0,005	0,18±0,01	2,89±0,06	0,85±0,015	30,36±0,15	32,70±0,45	1,17±0,17	1,75±0,17
D-100 µM	0,07±0,002*	0,07±0,01*	0,16±0,01	2,72±0,08*	0,75±0,009*	31,34±0,56*	34,58±0,33*	1,64±0,04*	2,38±0,13*
D-500 µM	0,05±0,003*	0,06±0,004*	0,14±0,01*	2,50±0,08*	0,68±0,005*	32,08±0,12*	36,64±0,62*	1,78±0,05*	2,90±0,15*
D-1000 µM	0,03±0,002*	0,04±0,003*	0,12±0,01*	2,40±0,05*	0,57±0,023*	29,38±0,23*	27,08±0,94*	2,10±0,10*	3,49±0,32*
S-Control	0,08±0,003	0,08±0,004	0,26±0,01	2,85±0,001	0,96±0,002	28,49±0,06	26,82±1,15	1,12±0,12	1,09±0,09
S-100 µM	0,06±0,002*	0,06±0,001*	0,19±0,01*	2,80±0,01*	0,84±0,145	37,99±0,44*	34,23±1,92*	1,59±0,25*	0,79±0,12*
S-500 µM	0,04±0,002*	0,03±0,002*	0,16±0,01*	2,55±0,03*	0,75±0,145*	39,84±0,94*	35,55±1,47*	1,77±0,10*	0,61±0,11*
S-1000 µM	0,03±0,002*	0,02±0,003*	0,14±0,01*	2,49±0,02*	0,72±0,007*	33,49±0,82*	28,93±0,50*	1,90±0,10*	0,76±0,11

*: Compared to the control group at p≤0.05 probability levels. Values are mean of three replicates ±SE (n:3) Advanta 2898: A, Danona: D, Saccharata: S

2,4-D, ATRAZİN ve METOLACHLOR ADLI HERBİSİTLERİN BUĞDAY (*Triticum aestivum* L.) FİDELERİNİN YAPRAKLARINDA AMİNOASİT PROFİLİNDE YOL AÇTIĞI DEĞİŞİKLİKLER

THE CHANGES IN AMINO ACIDS PROFILE IN LEAVES OF WHEAT SEEDLINGS (*Triticum aestivum* L.) OF HERBICIDES CALLED AS 2.4-D, ATRAZIN and METOLACHLOR

Songül ÇANAKCI-GÜLENGÜL
Doç. Dr. Fırat Üniversitesi Biyoloji Bölümü
Fadime KARABULUT
Fırat Üniversitesi Biyoloji Bölümü

ÖZET

Bu çalışmada, üç buğday varyetesine ait fidelerde, 2,4-D, atrazin ve metolachlor adlı sentetik herbisitlerin farklı konsantrasyonlarının amino asit profilinde yarattığı değişiklikler araştırıldı. Bitki materyali olarak, *Triticum aestivum* L. türüne ait Bayraktar, İkizce ve Tosunbey varyetelerine ait tohumlardan geliştirilen fideler kullanıldı. Her bir buğday varyetesi için 15 günlük fideler, aynı sayıda fideden oluşan dört gruba ayrıldı ve adı geçen herbisitlerin 4 farklı (0, 100 µM, 300 µM ve 1000 µM) dozu ayrı ayrı uygulandı. Fidelere yapılan tüm uygulamalarda hidroponik ortam tercih edildi.

Buğday fidelerinin yapraklarında aminoasit miktarları bakımından; 2,4-D herbisiti için alanin, valin, izolösin, aspartik asit, tirozin ve glisinde en belirgin azalış İkizce buğday varyetesinde görülürken, arginin, metionin, serin, histidin aminoasitlerinde en belirgin artış İkizce buğday varyetesinde görüldü. Bayraktar buğday varyetesinde en fazla azalış prolinde, yine Bayraktar buğday varyetesinde en fazla artış treonin, fenilalanin, lizin, triptofan ve lösinde görüldü. Ayrıca, sisteinde en belirgin azalış Tosunbey buğday varyetesinde tespit edildi.

Atrazin herbisiti için alanin, valin, prolin, metionin, serin, treonin, glutamik asit, lizin, histidin ve glisinde en fazla artış Tosunbey buğday varyetesinde görülürken, triptofanda azalış tespit edildi. İzolösin, sistein ve tirozinde en fazla artış İkizce buğday varyetesinde, fenilalaninde ise, İkizce buğday varyetesinde azalış görüldü. Arginin ve lösinde en fazla azalış Bayraktar buğday varyetesinde, aynı varyetede aspartik asit için en fazla artış tespit edildi.

Metolachlor herbisiti için izolösin, serin, histidin, glisin ve aspartik asitte en fazla Bayraktar buğday varyetesinde artış görüldü. Treonin ve tirozinde en fazla azalış İkizce buğday varyetesinde, glutamik asit ve aspartik asitte en fazla artış İkizce buğday varyetesinde tespit edildi. Arginin, valin ve prolinde en fazla artış Tosunbey buğday varyetesinde, aynı varyetede metionin için ise, azalış tespit edildi. Sistein için sadece, Tosunbey buğday varyetesinde cevap oluştu. Genel olarak herbisit kaynaklı oksidatif stres, bitkilerde prolin azalmasına neden olmaktadır. Herbisitler ya prolin biyosentezini inhibe ederek ya da prolin yıkımını artırarak bu sonuca götürmektedir. 2,4-D herbisitine en fazla tepki gösteren İkizce buğday varyetesinde olurken, Atrazin ve Metolachlor herbisitine Tosunbey buğday varyetesinde duyarlılık gösterdi.

Anahtar Kelimeler: *Triticum aestivum* L., Herbisit, Amino asit, Oksidatif Stres

ABSTRACT

In this work were investigated changes in caused by amino acid profile different concentrations of synthetic herbicides called as 2,4-D, atrazine and metolachlor in the seedlings that belong to three wheat varieties. In Bayraktar, Ikizce and Tosunbey varieties the wheat variety seeds which belong to *Triticum aestivum* L. were used as plant material. 15-day old seedlings for each wheat variety were divided into four groups consisting of the same number of seedlings and 4 variety doses of herbicide (0, 100 µM, 300 µM ve 1000 µM) were applied for them. In all applications for seedlings was preferred hydroponic surrounding.

By means of the amount of amino acid in the leaves of wheat seedlings, for 2,4-D herbicide, arginine, methionine, serine, histidine amino acids were also showed an increased in Ikizce wheat variety while alanine, valine, isoleucine, aspartic acid, tyrosine and glycine were decreased the most prominent in Ikizce wheat variety. In proline highest decrease signs Bayraktar wheat variety while in threonine, phenylalanine, lysine, tryptophan and leucine the highest increase in Bayraktar wheat variety was showed. In addition, the most significant decrease in cysteine was detected in Tosunbey wheat variety. For Atrazine herbicide; a decrease in tryptophan was detected as the highest increase in Tosunbey wheat variety were showed in alanine, valine, proline, methionine, serine, threonine, glutamic acid, lysine, histidine and glycine. The highest increase in isoleucine, cysteine and tyrosine was observed in Ikizce wheat variety, whereas in phenylalanine Ikizce wheat variety was decreased. The highest decrease in arginine and leucine was detected in Bayraktar wheat variety and the highest in aspartic acid was detected.

For Metolachlor herbicide; in isoleucine, serine, histidine, glycine and aspartic acid increased the maximum in Bayraktar wheat variety. Decrease in the amount of wheat variety was the most seen in tyrosine and treonin. In glutamic acid and aspartic acid, the highest increase in Ikizce wheat variety was detected. Arginine, valine and proline was highest in Tosunbey wheat variety and the decrease in methionine was detected. For the cysteine, In Tosunbey wheat variety was only occurred the answer. Generally oxidative stress caused by herbicide causes to decrease proline in plants. Herbicides lead to this result either by inhibiting proline biosynthesis or by increasing proline degradation. Ikizce wheat variety reacts most strongly to the 2,4-D herbicide, while Tosunbey wheat variety has the highest sensitivity to the Atrazine and the Metolachlor herbicide.

Key words: *Triticum aestivum* L., Herbicide, Amino acid, Oxidative Stress

GİRİŞ

Günümüzde tarımsal alanlardaki ürün kaybı yaklaşık olarak % 35 olup, bunun % 14'ü zararlılardan, % 11'i hastalıklardan ve % 10'u da yabancı otlardan kaynaklanmaktadır. Hatta hasattan sonrada % 14 oranında ürün kayıpları meydana gelmektedir. Önlem alınmazsa bu kayıpların iki kattan daha fazla olacağı öngörülmektedir (D.P.T., 2001). Herbisitleri kimyasal yapılarına göre sınıflandıracak olursak, 2,4-D herbisiti fenoksi bileşikler sınıfından olup, atrazin herbisiti triazin sınıfından ve metolachlor herbisiti ise Amidler ve anilidler sınıfına mensuptur (Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, 1995). Atrazinin diğer pestisitlere göre yarılanma ömrü daha uzun olduğu için ortamda büyük ölçüde kalmaktadır. (Pudelko vd., 1993). 2,4-D oksin türevi bir sentetik herbisit olup, tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ateeq et al., 2005). 2,4-D renksiz toz halinde bir kimyasaldır ve ikinci derecede toksiktir. Etki tarzı seçici sistemik olup, toprakta 10 günde parçalanmaktadır. Toprak pH' nın 5,5'den yüksek ve sıcaklığın 25-35 °C' ler arasında olması parçalanma için en uygun ortamdır. 2,4-D bitkide hücre bölünmesini ve enzim aktivitelerini yavaşlatıp, durma noktasına getirir (Cox, 1999). Bu nedenle, bu herbisit oksidatif strese neden olan reaktif oksijen türlerinin oluşumunu tetikler (Akbulut et al., 2010; Liu et al., 2013; Zhang et al., 2014; Çanakci-Gülengül et al., 2019). Amino asitler proteini oluşturan temel hücreler olup, farklı buğday çeşitlerinin en çok paylaştığı birincil ve üçüncül depolama proteinleridir. Bu hücrelerde birçok düzenleyici işlev de önemli rol oynarlar (Booth ve Ewart, 2010).

Hjorth ve arkadaşları (2006), *Apera spicaventi* (L.) Beauv. fideleri üzerine prosulfocarb herbisitin etkisini araştırdıkları çalışmada, prolin (PRL) ve glutamin içeriğinde artış, alanin ve glisin içeriğinde azalış olduğunu rapor etmişlerdir (Hjorth vd., 2006). Fayez (2000) *Glycine max* L. cv. Clark ve Crawford (iki soya fasülyesi varyetesi) yaprakları üzerine diuron herbisiti etkisini araştırdıkları çalışmada, klorofil içeriğinde azalma, PRL, protein ve karbonhidrat miktarında artış olduğu tespit edilmiştir (Fayez, 2000). Fayez ve Kristen (1995) *Pisum sativum* (bezelye), *Phaseolus vulgaris* (fasülye) ve *Vicia faba* (bakla) fidelerinin köklerinde chlorsulfuron, norflurazon ve triallate herbisitlerinin etkisini araştırdıkları çalışmada, kök uzunluğunda azalış, PRL miktarında ise artış olduğunu bildirmişlerdir (Fayez ve Kristen, 1995). Alexieva ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada; mısır, bezelye ve buğday bitkilerinde 2,4-D

ve atrazin uygulandığında MDA miktarında artış, PRL miktarında ise azalma olduğunu tespit etmişlerdir (Alexieva vd., 2003).

Bu çalışmada, üç buğday varyetesine ait fidelerde, 2,4-D, atrazin ve metolachlor adlı sentetik herbisitlerin farklı konsantrasyonlarının yarattığı toksik etkiye bağlı olarak amino asit profilindeki değişiklikler araştırıldı.

MATERYAL ve METOT

Buğday Fidelerinin Büyütülmesi ve Test Çözeltilerinin Uygulanması

Bu çalışmada, üç farklı buğday varyetesi üzerinde 3 farklı herbisitin etkileri araştırıldı. Homojen büyümüş 15 günlük fidelere; 2,4-D, Atrazin ve Metolachlor'un farklı (0, 100 µM, 300 µM ve 1000 µM) konsantrasyonları 1 gün boyunca hidroponik yöntem kullanılarak, ayrı ayrı uygulandı. Buğday fidelerini yetiştirmek için, tamamen homojen olan (uniform) tohumlar seçilerek, musluk suyunda, karanlıkta 6 saat süre ile 23-25 ºC'de bekletildi. Bu sürenin sonunda tohumlar hava alabilecekleri kapaklı çimlendirme kutularına dizilerek, 3 gün süreyle 23-25 ºC' de karanlıkta çimlenmeye bırakıldı. Daha sonra radikula uzunlukları eşit büyüklükte olan çimlenmiş tohumlar seçilerek, önceden hazırlanan sulu besin çözeltileri ile dolu kavanozların ağzındaki sünger kapakların kanallarına yerleştirildi. Burada fideler uzun gün periyodunda (16/8) normal gün ışığında 15 günlük oluncaya kadar büyütülerek, herbisitlere ait test çözeltileri hidroponik yöntem kullanılarak uygulandı. Daha sonra farklı herbisit uygulanan belli yaştaki fidelerde hedeflenen parametreler belirlendi ve analizleri yapıldı.

Buğday Fidelerinde Amino asit Analizi

2' şer g taze buğday yaprakları kullanıldı ve 10 ml TRIS-ETDA (pH=7.4) tampon karışımında 1 dakika süreyle homojenize edildi. Daha sonra 5000 rpm'de +4 ºC'de 10 dakika santrifüj edildi ve üst süpernatant kısım alındı. Üzerine 2 ml % 20'lik TCA ilave edildi ve proteinler çöktürüldü. 5000 rpm'de +4 ºC'de 10 dakika santrifüj yapıldı ve üst süpernatant kısım ayrı bir tüpe alınarak çözücüsü uçuruldu. Daha sonra, tüpler üzerine 10 µl dimetilformamid ve 200 µl MTBSTFA ilave edilmiştir. Vial, politetrafloroetilen kaplı kapak ile kapatılmıştır. Son olarak, aminoasitlerin kimyasal türevlerine ayırmak için 60 dk boyunca 70 ºC'de ısıtılmış ve türevleri GC FID ile analiz edilmiştir. Aminoasit türevleri analizinde, SHIMADZU gaz kromatografisi kullanılmıştır. Aminoasit türevleri, helyum taşıyıcı gaz (45 cm/sn) ile çalışan 20 m uzunluğunda SupelcoSlb 5 mskapillar kolonu (Supelco, Sigma, 0,25 mm ID, 0,25 µm film kalınlığı) üzerinde ayrılmıştır. Sıcaklık programı 120 ºC'den 150 ºC'ye kadar 120 ºC/dk'da 5 dk, 240 ºC'ye kadar 7 ºC/dk ve son olarak 285 ºC'ye kadar 20 ºC/dk'da 18 dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Enjektör sıcaklığı 240ºC ve dedektör sıcaklığı 300 ºC'de sabitlenmiştir. Aminoasit türevlerinin tanımlanması, FID kromatogramlarının ve alıkonma sürelerinin orijinal referans ile karşılaştırılmasına dayanmaktadır (Buch vd., 2006).

İstatistik Analizler

Çalışmamızdaki bütün parametreler 3 tekrarlı olarak analiz edildi. Verilerin doğruluk değerleri SPSS 15 paket programı kullanılarak ortalama ve One-way ANOVA ile test edildi. Gruplar arasındaki farklılıklar $P \leq 0.05$ önemlilik seviyesinde ayırt edildi. Bütün parametrelerde istatistiki açıdan anlamlı bulunamayan veriler üzerinde durulmamıştır ($P > 0.05$).

SONUÇLAR

Amino asit Miktarındaki Değişiklikler

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında arginin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 18.77, % 16.38 ve % 6.71 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 20.38, % 21.84 ve % 24.12 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 1.69, % 5.54 ve % 5.87 oranlarında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Bayraktar hibrit buğdayda 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonda ve Tosunbey hibrit buğdayda artış olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır ($P > 0.05$) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında alanin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 18.70, % 31.30 ve % 15.27 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 21.23 azalma, % 44.18 azalma ve % 17.47 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 12.54, % 14.87 ve % 4.37 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar ve İkizce buğday varyetelerinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonda ve Tosunbey hibrit buğdayda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında valin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 20.39, % 26.64 ve % 18.09 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 28.69 azalma, % 40.91 azalma ve % 3.69 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 5.18 artış, % 4.05 artış ve % 5.41 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetelerinde 1000 µM konsantrasyonda, Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında izolösin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 39.56, % 36.26 ve % 28.57 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 36.15, % 55.38 ve % 13.08 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 10.12, % 8.33 ve % 11.90 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetelerinde 1000 µM konsantrasyonda, Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında prolin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 85.33, % 88 ve % 84 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 64.71, % 64.71 ve % 41.18 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 9.09, % 54.55 ve % 172.73 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, artış olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında metionin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 46.43, % 25 ve % 7.14 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 50, % 66.67 ve % 75 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 37.5, % 2.5ve % 17.5 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında serinin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 52.27 azalma, % 9.09 ve % 29.55 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 44.74, % 5.26 ve % 57.89 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 2.4, % 17.6 ve % 32.8 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM, İkizcede ise 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar buğday varyetesinde istatistiki

açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).
2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında treonin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 23.44, % 35.94 ve % 43.75 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 8.11 azalma, % 39.19 azalma ve % 27.73 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 20.19, % 16.35 ve % 2.88 oranlarında artış tespit edilmiştir (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında fenilalanin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 55.25, % 47.43 ve % 45.50 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 18.19 azalma, % 21.34azalma ve % 1.41 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.91, % 3.66ve % 3.42 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce ve Tosunbey buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında aspartik asit miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 2.20, % 2.54 ve % 0.62 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 11.73, % 39.13 ve % 77.64 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 6.78 artış, % 2.26 artış ve % 8.04 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce hibrit buğdaylarda 100µM konsantrasyonda, Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında sistein miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 24.49 azalma, % 17.35 azalma ve % 2.04 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 23.88 artış, % 83.58 ve % 17.91 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 57.14, % 38.57 ve % 51.43 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 100 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarda, Tosunbeyde ise 300 µM ve Bayraktar buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında glutamik asit miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 71.70 azalma, % 72.99 ve % 117.69 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 68.16, % 8.57 ve % 35.92 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 54.26, % 65.12ve % 41.09 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce ve Tosunbey buğday varyetelerinde azalma olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında lizin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 763.16, % 552.63 ve % 10.53 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 59.75, % 69.18 ve % 57.86 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 21.84, % 54.02 ve % 54.02 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM, Bayraktarda ise, 1000 µM konsantrasyonlarda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında histidin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar

buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarda sırasıyla, % 91.43, % 91.43 ve % 91.43 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 266.67, % 33.33 ve % 233.33 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 18.18, % 54.55 ve % 72.72 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonda, Bayraktarda 100 µM ve Tosunbey buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında tirozin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 47.32azalma, % 9.30 azalma ve % 19.72 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 4.88 azalma, % 27.10 ve % 72.09 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 9.98 artış, % 27.77ve % 5.08 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında triptofan miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 9.38, % 96.88 ve % 134.38 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 12.70 artış, % 39.68 azalmava % 57.14 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 2.53, % 5.06 ve % 16.46 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar ve İkizce buğday varyetelerinde 100 µM konsantrasyonda ve Tosunbey buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında glisin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 28.57 azalma, % 32.14 azalma ve % 3.57 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 26.09 azalma, % 43.48 azalma ve % 78.26 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey hibrit buğdayda ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 16.67, % 26.19 ve % 23.81 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

2,4-D herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında lösin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 80.65, % 96.77 ve % 74.13 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 5.80 artış, % 69.57 ve % 27.54 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 10.99, % 4.40 ve % 10.99 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında arginin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.44, % 12.05 ve % 63.82 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.44, % 23.97 ve % 32.56 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 14.94, % 26.42 ve % 36.15 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey ve İkizce buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda, Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda azalma olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında alanin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 4.28, % 8.73 ve % 31.51 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 12.05, % 11.82 ve % 13.86 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 62.91, % 60.93 ve % 96.03 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetelerinde 100µM ve 300µM konsantrasyonlarda ve İkizce buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında valin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.87 azalma, % 12.01 artma ve % 48.59 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 2.93, % 10.16 ve % 13.09 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 12.59, % 38.85 ve % 57.19 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM ve Tosunbeyde 100 µM konsantrasyonda ve İkizce buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında izolösin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 2.79 artış, % 19.07 artış ve % 46.05 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 51.58, % 116.84 ve % 69.47 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 14.14, % 26.26 ve % 52.52 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetelerinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında prolin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 28 azalma, % 4 artma ve % 36 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 17.39, % 39.13 ve % 47.83 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 50, % 150 ve % 100 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 300 µM, Tosunbey ve İkizce buğday varyetelerinde 100 µM konsantrasyonda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında metionin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 10.38, % 32.08 ve % 80.19 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 1.11 ve % 10 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 4.65, % 65.11 ve % 72.09 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Tosunbey ve İkizce buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında serin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 17.14, % 5.71 ve % 17.14 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 5.36, % 4.76 ve % 11.90 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 18.67, % 54.67 ve % 82.67 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve İkizce buğday varyetelerinde istatistiki açıdan

anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında treonin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 9.43, % 11.32 ve % 42.77 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.67 artma, % 6.42 artma ve % 9.17 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 48.65, % 56.76 ve % 67.57 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Tosunbey ve İkizce buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında fenilalanin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 1.56, % 9.48 ve % 50.71oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 47.90, % 11.03 ve % 39.45oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 1.27, % 3.42 ve % 49.36 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, İkizce buğday varyetesinde 300 µM konsantrasyonda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında aspartik asit miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 15.91, % 21.67 ve % 48.86 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 6.77, % 10.18 ve % 6.85 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.04, % 5.45 ve % 10.06 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce ve Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda, Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında sistein miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.55, % 21.99 ve % 51.77 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 100, % 109.09 ve % 90.90 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 10.55, % 63.29 ve % 108.44 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda, İkizce buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında glutamik asit miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 20.35 artma, % 19.05 artma ve % 47.19 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 22.05 azalma, % 60.51 artış ve % 29.23 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 36.59, % 86.59 ve % 117.07 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 100 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetelerinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında lizin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 11.88, % 16.48 ve % 57.47 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 10, % 28.5 artış ve % 51.5 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, %

30.84, % 41.12 ve % 69.16 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda, Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında histidin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 52.94 artış, % 1.47 ve % 44.12 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 24.39, % 24.39 ve % 29.27 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 23.88, % 22.39 ve % 70.15 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 300 µM konsantrasyonda ve İkizce buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında tirozin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 9.31, % 21.72 ve % 32.07 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 32.86, % 49.37 ve % 32.55oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 24.45, % 33.01 ve % 36.80 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda azalma olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında triptofan miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 18.42, % 31.58 ve % 52.63 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 16, % 32 ve % 52 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 25, % 41.67 ve % 58.33 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda, Tosunbey ve İkizce buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında glisin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 9.90, % 22.77ve % 21.78oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 33.33, % 14.81ve % 7.41 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 6.67, % 20 ve % 40 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda, Tosunbey ve İkizce buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Atrazin herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında lösin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 13.22, % 1.65 ve % 57.85 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 6.82, % 9.09 ve % 25oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 12.5, % 21.88 ve % 18.75 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar ve İkizce buğday varyetelerinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Tosunbey buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında arginin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 7.5, % 35 ve % 45 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 28.06, % 35.18 ve % 50.99 oranlarında azalma tespit edilmiştir.

Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 23.08, % 77.69 ve % 96.92 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda, Bayraktar buğday varyetesinde artış olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında valin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 35.71, % 57.14 ve % 60.71oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 7.14, % 21.43 ve % 28.57 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 37.5, % 112.5ve % 187.5 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda, İkizce buğday varyetesinde artış olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında izolösin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 13.04, % 56.52 ve % 91.30 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 2.94, % 32.35 ve % 114.71 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.57 azalma, % 7.14 azalmava % 78.57 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce ve Tosunbey buğday varyetelerinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar buğday varyetesinin 100 µM konsantrasyonunda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında prolin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 2.28, % 42.03 ve % 52.15 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 1.85, % 41.68 ve % 52.65 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 21.29, % 5.43 ve % 109.42 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM konsantrasyonlarda, İkizce ve Bayraktar buğday varyetelerinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında metionin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.33, % 17.80 ve % 21.72 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.54 azalma, % 7.79 azalma ve % 8.67 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 8.43, % 12.69 ve % 31.73 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey ve Bayraktar buğday varyetelerinde 100 µM konsantrasyonda, İkizce buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında serin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 57.14, % 71.43 ve % 114.29 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 5.56, % 5.56 ve % 38.89 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 30.77 azalma, % 46.15 azalma ve % 84.62 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). İkizce buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda artış olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında treonin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 1.85, % 5.21 ve % 0.21 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce hibrit buğdayda; 100 µM, 300 µM ve 1000

µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 8.70, % 13.56 ve % 16.67 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 3.20, % 7.91 ve % 13.41 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, İkizce buğday varyetesinde 100 µM konsantrasyonda ve Bayraktarda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında sistein miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar ve İkizce buğday varyetelerinde sistein tespit edilmemiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 16.67, % 66.67 ve % 150 oranlarında artış tespit edilmiştir (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında glutamik asit miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 26.92, % 42.31 ve % 57.69 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 43.48, % 82.61 ve % 217.39 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 20.83 azalma, % 29.17 azalma ve % 158.33 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve İkizce buğday varyetelerinde 100 µM konsantrasyonda ve istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında histidin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 100, % 133.33 ve % 100 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 20, % 20 ve % 40 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 30.77, % 61.54 ve % 153.85 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlardaartış olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında tirozin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 18.18, % 27.27 ve % 54.55 oranlarında azalma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 28.57, % 50 ve % 71.43 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 22.22, % 33.33 ve % 55.56 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetelerinde 100µM konsantrasyonda azalma olmasına rağmen istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında glisin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 37.5, % 100 ve % 90.63 oranlarında artma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 70.90, % 25.37 ve % 71.64 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 16.67, % 25.56 ve % 120 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Bayraktar ve Tosunbey buğday varyetesinde istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında lösin miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 6.10, % 22.26 ve % 35.48 oranlarında artma tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 12.94, % 25.77 ve % 47.74 oranlarında artış tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 5.83 artış, % 0.69 azalma ve % 200.42 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve İkizce buğday varyetelerinde

100 µM konsantrasyonda istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

Metolachlor herbisiti ile uygulama yapılan fidelerin yapraklarında aspartik asit miktarı kontrole kıyasla; Bayraktar buğday varyetesinde 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 4.35, % 27.54 ve % 123.19 oranlarında artış tespit edilmiştir. İkizce buğday varyetesinde; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 7.94, % 16.67 ve % 44.44 oranlarında azalma tespit edilmiştir. Tosunbey buğday varyetesinde ise; 100 µM, 300 µM ve 1000 µM konsantrasyonlarında sırasıyla, % 7.95 azalma, % 12.5 azalma ve % 5.68 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Tosunbey buğday varyetesinde 100 µM ve 300 µM konsantrasyonlarda, Bayraktar ve İkizce buğday varyetelerinde 100 µM konsantrasyonda ve istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır (P>0.05) (EK-1).

TARTIŞMA

Bu çalışmada, sadece istatistiki açıdan anlamlı bulunan artış ve azalışlar tartışılmıştır. Sadece prolin amino asiti için literatür bulunduğundan, tartışmada bu amino asit merkezinde olmuştur. Buğday fidelerinin yapraklarında aminoasit miktarları bakımından; 2,4-D herbisiti için alanin, valin, izolösin, aspartik asit, tirozin ve glisinde en fazla azalış İkizce buğday varyetesinde görülürken (Alexieva vd., 2003), arginin, metionin, serin, histidin aminoasitlerinde İkizce buğday varyetesinde artış görülmüştür (Hjorth vd., 2006; Fayez, 2000; Fayez ve Kristen, 1995). Prolinde en fazla azalış Bayraktarda (Alexieva vd., 2003), treonin, fenilalanin, lizin, triptofan ve lösinde en fazla artış Bayraktar buğday varyetesinde görülmüştür (Hjorth vd., 2006; Fayez, 2000; Fayez ve Kristen, 1995). Ayrıca, sisteinde en fazla azalış Tosunbey buğday varyetesinde tespit edilmiştir (Alexieva vd., 2003). Atrazin herbisiti için alanin, valin, prolin, metionin, serin, treonin, glutamik asit, lizin, histidin ve glisinde en fazla artış Tosunbey buğday varyetesinde görülürken (Hjorth vd., 2006; Fayez, 2000; Fayez ve Kristen, 1995), triptofanda azalış tespit edilmiştir (Alexieva vd., 2013). İzolösin, sistein ve tirozinde en fazla artış İkizce buğday varyetesi (Hjorth vd., 2006; Fayez, 2000; Fayez ve Kristen, 1995), fenilalaninde ise; İkizce hibrit buğdayda azalış görülmüştür (Alexieva vd., 2003). Arginin ve lösinde en fazla azalış Bayraktar buğday varyetesinde (Alexieva vd., 2003), aspartik asitte ise en fazla artış tespit edilmiştir (Hjorth vd., 2006; Fayez, 2000; Fayez ve Kristen, 1995). Metolachlor herbisiti ise izolösin, serin, histidin, glisin ve aspartik asitte en fazla artış Bayraktar buğday varyetesinde görülmüştür (Hjorth vd., 2006; Fayez, 2000; Fayez ve Kristen, 1995). Treonin ve tirozinde en fazla azalış İkizce buğday varyetesinde (Alexieva vd., 2003), glutamik asit ve aspartik asitte en fazla artış İkizce buğday varyetesinde tespit edilmiştir (Hjorth vd., 2006; Fayez, 2000; Fayez ve Kristen, 1995). Arginin, valin ve prolinde en fazla artış Tosunbey buğday varyetesinde (Hjorth vd., 2006; Fayez, 2000; Fayez ve Kristen, 1995), metioninde ise azalış tespit edilmiştir (Alexieva vd., 2003). Sisteinde sadece, Tosunbey etkilenmiştir. Herbisit kaynaklı oksidatif stres, bitkilerde prolin azalmasına neden olmaktadır. Herbisitler ya prolin biyosentezini inhibe ederek ya da prolin yıkımını artırarak bu sonuca götürmektedir. Herbisitler, prolin için son derece toksik etki göstermektedir. Bu durum, onların kloroplastlardaki prolin sentezini sağlayan yenileme süreçlerini engellemiş olabileceğini düşündürmektedir (Santos ve Silva, 2015). Buğday başağının gıda kalitesini ürünün protein miktarı belirler.

Sonuç olarak, bitkilerde doğal olarak sentezlenmeyen 2,4-D, atrazin ve metolachlor herbisitlerinin çok düşük konsantrasyonlarda dahi buğday bitkisi için toksik olduğu tespit edildi. Bu konuda yapılan çalışmaların çok sınırlı ve yetersiz olması sebebi ile sonuçlarımızı çok geniş bir platformda tartışamadık ve yer yer dolaylı çalışmaları referans olarak göstermek zorunda kaldık. Bu konuda yeni yapılacak çalışmaların konunun tam olarak anlaşılmasına katkı sağlayacağı kanaatindeyiz.

KAYNAKÇALAR

Alexieva, V., S. Ivanov, I. Sergiev and E. Karanov. 2003. Interaction Between Stresses, *Bulg. J. Plant Physiol*., Special Issue, 1-7.

Ateeq, B., Farah, M.A. and Ahmad, W., 2005. Detection of DNA damage by alkaline single cell gel electrophoresis in 2,4-dichlorophenoxiacetic acid and butachlor exposed erythrocytes of Clarias batrachus. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 62, 348-354.

Booth, M.R. and Ewart, J.A.D. 2010.Relationship between wheat proteins. *J. Sci. Food Agric.* 21, 187-

192.
Buch, C.M., Kleinert, J. and Toubal, F., 2006. Where Enterprises Lead, People Follow ? Links between Migration and FDI in Germany. European Economic Review, 50: 2017-36.
Cox, G.W. 1999. Alien species in North America and Hawaii: impacts on natural ecosystems. Island Press, Washington, USA.
Canakci-Gulengul, S., Kirecci O.A. and Karabulut F. 2019. Changes based on oxidative stress in metolachlor and atrazine treated maize seedlings, *Pak. J. Bot.,* 51(2).
D.P.T., Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (2001-2005),Yayın No: 2001, Ankara, 2001.
Fayez, K. A. and U. Kristen. 1995. The influence of herbicides on the growth and proline content of primary roots and on the ultrastructure of root caps, *Environmental and Experimental Botany*, 36, 71-81.
Fayez, K.. A. 2000. Action of Photosynthetic Diuron Herbicide on Cell Organelles and Biochemical Constituents of the Leaves of Two Soybean Cultivars, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 66, 105-115.
Hjorth, M., S. J. Mathiassen, P. Kudsk and H. W. Ravn. 2006. Amino acids in loose silky-bent (*Apera spica-venti* (L.) Beauv.) responding to prosulfocarb exposure and the correlation with physiological effects, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 86, 138-145.
Liu, T., Zhang, Z.W., Chen, D.C., Wang, L.L., Yao, H.D., Zhao, F.Q., Xing H.J. and Xu S.W. 2013. Effect of atrazine and chlorpyrifos exposure on heat shock protein response in the brain of common carp (Cyprinus carpio L.). *Pestic. Biochem. Physiol.*, 107, 277–283.
Pudelko, J.A., Wright, D.L. and Teare, I.D., 1993. A method for salvaging bird damaged pearl millet research. Fla. Agric. Exp. Stn. Res. Rep. No: NF 93-12:1-11.
Santos, C.M. and Silva, M.A., 2015. Physiological and biochemical responses of sugarcane to oxidative stress induced by water deficit and paraquat, *Acta Physiol. Plant*, 37, 172.
Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, 1995. Zirai Mücadele Teknik Talimatları, Ankara.
Zhang, J.J., Lu, Y.C., Zhang, J.J., Tan, L.R. and Yang, H., 2014. Accumulation and toxicological response of atrazine in rice crops, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 105-112.

EK-1. **Tablo 1.** 2,4-D uygulanan *Triticum aestivum* L. Bayraktar, İkizce ve Tosunbey fidelerinin yapraklarındaki aminoasit değişimleri (A) ve (B)

GRUPLAR A	ARGİNİN	ALANİN	VALİN	İZOLÖSİN	PROLİN	METİONİN	SERİN	TREONİN	FENİLALANİN
B-Kontrol	41,14±2,11	2,62±0,16	3,04±0,23	0,91±0,08	0,75±0,02	0,28±0,03	0,44±0,07	0,64±0,05	9,34±0,44
B-100µM	48,86±3,53*	3,11±0,36	3,66±0,14	1,27±0,15	0,11±0,02*	0,15±0,02	0,21±0,04	0,79±0,06	14,50±0,55*
B-300µM	47,88±3,43	3,44±0,31*	3,85±0,29	1,24±0,11	0,09±0,01*	0,21±0,04	0,48±0,06	0,87±0,07	13,77±0,17*
B-1000µM	43,90±3,52	3,02±0,22	3,59±0,32	1,17±0,12	0,12±0,02*	0,26±0,04	0,57±0,05	0,92±0,11	13,59±1,57*
İ-Kontrol	49,17±2,11	2,92±0,25	3,52±0,34	1,30±0,08	0,17±0,04	0,12±0,03	0,08±0,01	0,74±0,06	14,90±0,40
İ-100µM	59,19±4,20*	2,30±0,36	2,51±0,39*	0,83±0,22*	0,06±0,02*	0,28±0,12	0,55±0,17*	0,68±0,09	12,19±0,44
İ-300µM	59,91±1,08*	1,63±0,28*	2,08±0,05*	0,58±0,050*	0,06±0,01*	0,31±0,15	0,40±0,13	0,45±0,08	11,72±0,79
İ-1000µM	61,03±1,32*	3,43±0,40	3,65±0,50	1,13±0,15	0,10±0,0*	0,62±0,15*	0,80±0,12*	0,96±0,25	15,11±2,72
T-Kontrol	54,87±2,0	3,43±0,18	4,44±0,20	1,68±0,15	0,11±0,01	0,40±0,12	1,25±0,14	1,04±0,04	16,38±1,47
T-100µM	55,80±1,81	3,86±0,26	4,67±0,33	1,51±0,15	0,12±0,01	0,55±0,05	1,22±0,15	1,25±0,10	17,02±0,91
T-300µM	57,91±0,44	3,94±0,25	4,62±0,21	1,54±0,07	0,17±0,02	0,41±0,04	1,03±0,18	1,21±0,04	16,98±0,95
T-1000µM	58,09±0,38	3,58±0,15	4,20±0,25	1,48±0,10	0,30±0,02*	0,47±0,02	0,84±0,09*	1,07±0,04	16,94±1,21
*:Kontrole kıyasla; p≤0.05olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3) Bayraktar: B, İkizce: İ, Tosunbey: T									

GRUPLAR B	ASPARTİK ASİT	SİSTEİN	GLUTAMİK ASİT	LİZİN	HİSTİDİN	TİROZİN	TRİPTOFAN	GLİSİN	LÖSİN
B-Kontrol	20,87±0,75	0,98±0,11	3,11±1,47	0,19±0,01	0,35±0,04	3,55±0,26	0,32±0,03	0,28±0,02	0,31±0,03
B-100µM	21,33±3,11	0,74±0,10	0,88±0,09*	1,64±0,16*	0,03±0,00*	1,87±0,19	0,35±0,04	0,20±0,03	0,56±0,09
B-300µM	21,40±1,89	0,81±0,06	5,38±0,51*	1,24±0,17*	0,03±0,00*	3,22±0,21	0,63±0,03*	0,19±0,01	0,61±0,05
B-1000µM	21,00±2,23	1,00±0,13	6,77±0,16*	0,21±0,07	0,03±0,01*	4,25±0,53	0,75±0,04*	0,29±0,02	0,54±0,08
İ-Kontrol	22,67±1,61	0,67±0,03	2,45±1,16	1,59±0,28	0,03±0,00	3,69±0,16	0,63±0,03	0,23±0,02	0,69±0,06
İ-100µM	20,01±0,88	0,83±0,06	0,78±0,04	0,64±0,03*	0,21±0,19*	3,51±0,93	0,71±0,03	0,17±0,01	0,73±0,10
İ-300µM	13,80±1,31*	0,11±0,03*	2,24±1,42	0,49±0,15*	0,04±0,02	4,69±1,23	0,38±0,23*	0,13±0,01	0,21±0,04*
İ-1000µM	5,07±0,89*	0,55±0,14	1,57±0,28	0,67±0,08*	0,10±0,04	6,35±0,39*	0,99±0,08*	0,41±0,12*	0,50±0,14
T-Kontrol	3,98±0,75	0,70±0,09	1,29±0,37	0,87±0,25	0,11±0,03	5,51±0,11	0,79±0,10	0,42±0,05	0,91±0,02
T-100µM	4,25±0,72	0,30±0,05*	0,59±0,29	0,68±0,17	0,13±0,03	6,06±0,81	0,77±0,07	0,35±0,06	1,01±0,11
T-300µM	4,07±0,37	0,43±0,15	0,45±0,16	0,40±0,12*	0,17±0,01	3,98±1,42	0,75±0,02	0,31±0,03	0,87±0,07
T-1000µM	3,66±0,17	0,34±0,07*	0,76±0,12	0,40±0,10*	0,19±0,01	5,23±0,34	0,66±0,04	0,32±0,00	0,81±0,07
*:Kontrole kıyasla; p≤0.05olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3)Bayraktar: B, İkizce: İ, Tosunbey: T									

Tablo 2. Atrazin uygulanan *Triticum aestivum* L.Bayraktar, İkizce ve Tosunbey fidelerinin yapraklarındaki aminoasit değişimleri (A) ve (B)

GRUPLAR A	ARGİNİN	ALANİN	VALİN	İZOLÖSİN	PROLİN	METİONİ N	SERİN	TREONİN	FENİLALANİN
B-Kontrol	50,03±2,79	5,84±0,23	5,66±0,47	2,15±0,12	0,25±0,01	1,06±0,37	1,75±0,47	1,59±0,35	14,77±2,08
B-100µM	48,31±3,60	5,59±0,18	5,44±0,19	2,21±0,11	0,18±0,04*	0,95±0,33	2,05±0,16	1,44±0,10	14,54±1,81
B-300µM	44,00±4,43	5,33±0,19	6,34±0,39	2,56±0,10	0,26±0,02	0,72±0,12	1,65±0,05	1,41±0,02	13,37±0,56
B-1000µM	18,10±1,33*	4,00±0,11*	2,91±0,39*	1,16±0,20*	0,16±0,01*	0,21±0,01*	1,45±0,06	0,91±0,02*	7,28±2,24*
İ-Kontrol	48,31±4,92	4,40±0,19	4,43±0,39	0,95±0,18	0,23±0,02	0,90±0,08	1,68±0,01	1,09±0,05	14,78±0,22
İ-100µM	46,65±5,25	3,87±0,74	4,30±0,30	1,44±0,20*	0,19±0,01	0,89±0,02	1,59±0,01	1,13±0,07	7,70±0,70*
İ-300µM	36,73±1,09*	3,88±0,61	3,98±0,23	2,06±0,11*	0,14±0,02*	0,90±0,04	1,60±0,10	1,16±0,08	13,15±0,97
İ-1000µM	32,58±0,58*	3,79±0,59	3,85±0,17	1,61±0,06*	0,12±0,02*	0,81±0,01	1,48±0,03	0,99±0,01	8,95±2,17*
T-Kontrol	39,97±1,06	1,51±0,60	2,78±0,13	0,99±0,12	0,04±0,01	0,43±0,10	0,75±0,07	0,37±0,05	14,91±0,41
T-100µM	34,00±2,80	2,46±0,31	3,13±0,45	1,13±0,18	0,06±0,01	0,45±0,05	0,89±0,09	0,55±0,05	14,72±0,80
T-300µM	29,41±1,26*	2,43±0,26	3,86±0,15*	1,25±0,18	0,10±0,01*	0,71±0,05	1,16±0,11	0,58±0,09	14,40±0,78
T-1000µM	25,52±1,18*	2,96±0,11*	4,37±0,28*	1,51±0,23*	0,08±0,02	1,04±0,15*	1,37±0,01*	0,62±0,10	7,55±1,28*

*:Kontrole kıyasla; p≤0.05olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3) Bayraktar: B, İkizce: İ, Tosunbey: T

GRUPLAR B	ASPARTİK ASİT	SİSTEİN	GLUTAMİK ASİT	LİZİN	HİSTİDİN	TİROZİN	TRİPTOFAN	GLİSİN	LÖSİN
B-Kontrol	40,34±0,34	1,41±0,05	2,31±0,36	2,61±0,03	0,68±0,09	2,90±0,08	0,76±0,15	1,01±0,11	1,21±0,01
B-100µM	46,76±3,89	1,36±0,04	2,78±0,61	2,30±0,29	1,04±0,04*	2,63±0,05	0,62±0,05	0,91±0,09	1,05±0,14
B-300µM	49,08±2,44	1,10±0,08*	2,75±0,49	2,18±0,28	0,67±0,06	2,27±0,14	0,52±0,07*	0,78±0,11*	1,19±0,03
B-1000µM	60,05±4,26*	0,68±0,01*	1,22±0,15*	1,11±0,19*	0,38±0,01*	1,97±0,13*	0,36±0,03*	0,79±0,01*	0,51±0,04*
İ-Kontrol	62,50±5,41	0,11±0,05	1,95±0,05	2,00±0,11	0,41±0,01	6,36±0,43	0,25±0,01	0,27±0,13	0,88±0,02
İ-100µM	58,27±5,39	0,22±0,07	1,52±0,02	1,80±0,07	0,31±0,02	8,45±0,45*	0,21±0,01	0,36±0,03	0,82±0,03
İ-300µM	56,14±4,11*	0,23±0,02	3,13±0,03*	1,43±0,07*	0,31±0,01	9,50±0,40*	0,17±0,02	0,31±0,06	0,80±0,02
İ-1000µM	58,22±2,24*	0,21±0,01	1,38±0,10	0,97±0,07*	0,29±0,01	8,43±0,43*	0,12±0,02	0,29±0,01	0,66±0,04*
T-Kontrol	65,19±0,44	2,37±0,00	0,82±0,01	2,14±0,18	0,67±0,03	8,18±0,12	0,12±0,00	0,15±0,00	0,64±0,04
T-100µM	63,21±0,21	2,62±0,07*	1,12±0,10	2,80±0,21*	0,83±0,03*	6,18±0,34*	0,09±0,01	0,16±0,00	0,72±0,10
T-300µM	61,64±1,27*	3,87±0,16*	1,53±0,07	3,02±0,05*	0,82±0,08*	5,48±0,12*	0,07±0,01	0,18±0,01	0,78±0,03
T-1000µM	58,63±0,63*	4,94±0,04*	1,78±0,04*	3,62±0,07*	1,14±0,02*	5,17±0,14*	0,05±0,01	0,21±0,01	0,76±0,04

*:Kontrole kıyasla; p≤0.05olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3) Bayraktar: B, İkizce: İ, Tosunbey: T

Tablo 3. Metolachlor uygulanan *Triticum aestivum* L.Bayraktar, İkizce ve Tosunbey fidelerinin yapraklarındaki aminoasit değişimleri (A) ve (B)

GRUPLAR A	ARGİNİN	VALİN	İZOLÖSİN	PROLİN	METİONİN	SERİN	TREONİN
B-Kontrol	0,80±0,05	0,28±0,02	0,23±0,03	7,90±1,53	32,13±0,24	0,07±0,01	42,60±0,95
B-100µM	0,86±0,04	0,18±0,01*	0,26±0,05	8,08±0,44	31,06±0,32	0,11±0,01*	41,81±1,19
B-300µM	1,08±0,09	0,12±0,02*	0,56±0,01*	11,22±0,15	26,41±0,61*	0,16±0,01*	40,38±0,70
B-1000µM	1,16±0,16	0,11±0,01*	0,84±0,04*	12,02±0,87	25,15±1,78*	0,21±0,01*	42,51±0,73
İ-Kontrol	2,53±0,09	0,14±0,02	0,34±0,03	8,11±0,90	30,79±0,53	0,18±0,01	43,66±3,11
İ-100µM	1,82±0,04*	0,13±0,02	0,35±0,03	8,26±0,24	29,701,14	0,19±0,01	39,86±0,16
İ-300µM	1,64±0,09*	0,11±0,01	0,45±0,03	11,49±0,07	28,39±0,18	0,19±0,03	37,74±1,14*
İ-1000µM	1,24±0,04*	0,10±0,01	0,73±0,05*	12,38±2,39	33,46±1,11	0,25±0,01*	36,38±1,88*
T-Kontrol	1,30±0,03	0,08±0,02	0,28±0,03	11,04±0,99	30,26±0,34	0,13±0,01	36,53±0,45
T-100µM	1,60±0,20	0,11±0,01	0,27±0,03	13,39±2,82	27,71±2,15	0,09±0,01*	35,36±0,05
T-300µM	2,31±0,27*	0,17±0,02*	0,26±0,03	11,64±1,10	26,42±2,23*	0,07±0,01*	33,64±0,51
T-1000µM	2,56±0,08*	0,23±0,02*	0,80±0,08*	33,92±1,79*	20,66±0,59*	0,24±0,02*	31,63±0,38*

*:Kontrole kıyasla; p≤0.05olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3) Bayraktar: B, İkizce: İ, Tosunbey: T

GRUPLARB	ASPARTİK ASİT	SİSTEİN	GLUTAMİK ASİT	HİSTİDİN	TİROZİN	GLİSİN	LÖSİN
B-Kontrol	0,69±0,05	-	0,26±0,05	0,03±0,00	0,11±0,01	0,32±0,01	14,60±0,46
B-100µM	0,72±0,05	-	0,19±0,01	0,06±0,01	0,09±0,00	0,44±0,10	15,49±0,23
B-300µM	0,88±0,06	-	0,15±0,01*	0,07±0,00*	0,08±0,01*	0,64±0,28	17,85±0,41*
B-1000µM	1,54±0,14*	-	0,11±0,01*	0,06±0,01*	0,05±0,01*	0,61±0,19	19,78±0,50*
İ-Kontrol	1,26±0,14	-	0,23±0,03	0,10±0,00	0,14±0,01	1,34±0,02	19,48±1,42
İ-100µM	1,16±0,10	-	0,33±0,01	0,08±0,01	0,10±0,01*	0,39±0,02*	22,00±0,41
İ-300µM	1,05±0,04	-	0,42±0,02*	0,08±0,00*	0,07±0,02*	1,00±0,10*	24,50±1,45*
İ-1000µM	0,70±0,10*	-	0,73±0,05*	0,06±0,00*	0,04±0,01*	0,38±0,05*	28,78±2,32*
T-Kontrol	0,88±0,04	0,06±0,01	0,24±0,03	0,13±0,00	0,09±0,00	0,90±0,06	18,87±0,42
T-100µM	0,81±0,01	0,07±0,01	0,19±0,02	0,17±0,01*	0,07±0,00	1,05±0,05	19,97±0,93
T-300µM	0,77±0,01	0,10±0,01	0,17±0,02	0,21±0,02*	0,06±0,01*	1,13±0,09	18,74±0,86
T-1000µM	0,93±0,05	0,15±0,02	0,62±0,07*	0,33±0,01*	0,04±0,01*	1,98±0,16*	56,69±0,98*

*:Kontrole kıyasla; p≤0.05olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3) Bayraktar: B, İkizce: İ, Tosunbey: T

TÜRKİYENİN FARKLI YÖRELERİNDEN TOPLANAN FASULYE (*Phaseolus vulgaris* L.) GENOTİPLERİNİN SİVAS EKOLOJİK KOŞULLARINDA AGRO-MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONU

DETERMINATION OF AGRO-MORPHOLOGICAL PROPERTIES IN TURKISH BEAN (*Phaseolus vulgarıs* L.) GENOTYPES IN SIVAS ECOLOGICAL CONDITIONS[1]

Tolga KARAKÖY
Vocational School of Sivas, Department of Crop and Animal Production, University of Cumhuriyet
Emine Serap KIZIL AYDEMİR
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik
Yeter ÇİLESİZ
Institute of Natural and Applied Sciences, University of Mustafa Kemal, Hatay, Turkey

ÖZET

Türkiye, coğrafik konumu ve ekolojik çeşitliliği sayesinde bitki gen kaynakları açısından önemli bir bölgedir. Türkiye, üçte biri endemik tür olan 1.255 cins ve 163 bitki ailesine ait 9000 bitki türüne sahiptir. Yoğun tarım uygulamaları, çevre kirliliği, baraj ve göletlerin inşası, endüstriyel gelişme ve kentleşme gibi olaylar bitki türleri üzerinde büyük bir baskı oluşturmaktadır. Bu baskıdan dolayı yerli genotipler yok olma tehlikesiyle karşı karşıya kalmaktadır. Bitki genetik çeşitliliğinin korunması ve bitki yetiştiriciliğinin sürdürülebilmesi; yerel bitki türlerinin toplanmasını ve ulusal bitki yetiştirme programlarının başlatılmasını gerektirmektedir. Ayrıca Türkiye, zengin yerel fasulye popülasyonu kaynaklarına sahiptir. Fakat, ticari çeşitlerin gelişmesi, yerel ekotiplerin oluşumunu önemli ölçüde azaltmıştır.

Fasulye (*Phoseolus vulgaris* L.), en önemli baklagillerden biridir ve dünyanın neredeyse her bölgesinde yetiştirilmektedir. Bu çalışmada, Türkiye'nin farklı yörelerinden toplanan fasulye genotiplerinin Sivas ekolojik koşullarında agro-morfolojik olarak karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Türkiye'nin farklı coğrafik bölgelerinden 100 yerel çeşit ve 5 ticari çeşit araştırmada materyal olarak kullanılmıştır. Çalışma, 2018 yılında, Cumhuriyet Üniversitesi Sivas Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü tarla deneme alanında yürütülmüştür. Araştırma sonucunda, genotipler arasında agro-morfolojik özellikler bakımından yüksek oranda çeşitlilik olduğu belirlenmiştir; çiçeklenme süresi (64-94 gün), ilk bakla bağlama süresi (65-102 gün), ilk bakla yüksekliği (5.79-65.78 cm), bitki boyu (15.60-171.20 cm), olgunlaşma süresi (105-174 gün), bitkide tane sayısı (19.40-164.90 adet), bitki başına tane verimi (1.88-59.35 g) ve 100 tane ağırlığı (30-82 g). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, fasulye genotipleri arasında agro-morfolojik özelliklerin büyük oranda çeşitlilik gösterdiğini ifade etmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fasulye, Agro-Morfolojik Özellikler, Yetiştirme

ABSTRACT

Turkey is of the importance in terms of plant genetic resources owing to its geographical position and ecological diversity. It possess 9000 plant species belonging to 1.255 genus and 163 plant families, one third of which is endemic species**.** Intensive agricultural practices, environmental pollution, construction of dams and reservoirs, industrial development and urbanisation have exerted enormous pressure on plant species and hence native genotypes face extinction. Protection of plant genetic diversity and sustaining plant production require the collection of the local plant species and initiation of national plant breeding programs**.** Turkey has also rich sources of local beans populations. However, expansion of commercial varieties considerably decreased the acreage of local ecotypes.

Bean (*Phoseolus vulgaris* L.) is one of the most important legume crop and cultivated nearly all parts of the world. Present study was aimed to investigate the variation in the agro-morphological characterization in the Turkish bean germplasm. A total of 100 landraces and 5 commercial cultivars

[1] This study was financially supported by CUBAP (Project Number: SMYO 017).

were collected from the different geographical regions of Turkey. Study was conducted at the research and experimental area of Department of Crop and Animal Production, Vocational School of Sivas, University of Cumhuriyet, Sivas, Turkey in 2018. Result of this study reflected higher level of diversity for studies agro-morpholical properties; days to flowering (64-94 days), days to first pod (65-102 days), first pod height (5.79-65.78 cm), plant height (15.60-171.20 cm), days to maturity (105-174 days), total number of seeds/plant (19.40-164.90 seeds/plant), total seeds weight (1.88-59.35 g) and 100 seed weight (30-82 g). Results from this study expressed the presence of high range of diversity in the Turkish bean germplasm for agro-morphological properties.

Key Words: Bean, Agro-Morphological Properties, Breeding.

GİRİŞ

Fasulye, yemeklik tane baklagiller arasında 29.392.817 ha ekim alanı ve 26.833.394 ton üretimi ile dünyada ilk sırada yer almaktadır. Ülkemizde ise 88.548 ha ekim alanda 235.000 ton üretimi yapılmakta olup, dünya ülkelerinde ortalama verim dekara 91.29 kg iken, ülkemizde bu değer 265.39 kg'dır (Anonim, 2016). 1987 yılına kadar ülkemizde fasulye ithalatı yapılmamış olup, 1997 yılında 87.940 ton kuru fasulye ihracatı yapılmasına rağmen, Türkiye son yıllarda ithalatçı durumuna düşmüştür (Anonymous, 2012).

İnsanlar, ihtiyaçları olan proteinin yaklaşık %70'ini, hayvansal gıdaların pahalı olmasından dolayı bitkisel kaynaklı besinlerden temin etmektedirler. Protein eksikliğinden doğacak hastalıkların önüne geçmek adına özellikle gelişmiş ülkelerde bu oran %90'a kadar çıkmaktadır (Sepetoğlu, 2002). Baklagiller insan beslenmesinde protein ihtiyacının %22'sini ve karbonhidrat ihtiyacının %7'sini karşılamaktadır (Wery ve Grinac,1983).

Baklagiller arasında önemli bir yere sahip olan fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.), kuru tane veya yeşil sebze olarak tüketilmekte olup, ortalama %22.6 oranında protein içerir (Gepts 2001). Bitkinin normal büyüme ve gelişimi için temel bazı makro ve mikro elementleri bünyesinde taşıması ve kullanması gerekmektedir. Bu elementlerin eksikliğinde veya elementler arasında bir orantısızlık olduğunda bitki yeterince sağlıklı büyüyememekte ve gelişememektedir (Mengel vd. 2001).

Fasulye, bünyesinde yüksek oranda protein, vitamin, demir, bakır, çinko, kalsiyum, fosfor, potasyum, magnezyum gibi temel besin elementlerini, karbonhidrat ve düşük oranda yağ barındırır (Graham ve Ranalli, 1997). Fasulyenin içeriğinin bu kadar zengin olması gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde insan beslenmesinde fasulyeyi önemli bir besin kaynağı yapmaktadır (Anton ve ark., 2008; Montoya ve ark., 2008). Dünya genelinde baklagiller içinde yer fıstığı ve soyadan sonra üçüncü önemli baklagil bitkisi olan fasulye taneleri, konserve sanayinde veya pişirilerek tüketilmektedir. (Fageria ve ark., 2014; Nciri ve ark., 2015).

Fasulye yetiştiriciliğinde verim önemli bir parametredir ve ekim zamanına, iklim şartlarına, toprak yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Abiyotik stres faktörleri, dünyadaki fasulye veriminin değişkenlik göstermesinin en önemli nedenlerindendir (Singh ve ark., 2008). Fasulyenin genetik potansiyeli göz önüne alındığında verimin ortalama olarak 500 kg/da'a kadar çıkabileceği ifade edilmiştir (Graham ve Ranalli, 1997).

Fasulye çeşitlerinin agro-morfolojik özelliklerinin, adaptasyon yeteneklerinin ve hem üretici hem de tüketici için önemli olan kalite özelliklerinin belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, Türkiye'nin farklı yörelerinden toplanan fasulye çeşit ve hatlarının agro-morfolojik karakterizasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOD

Bu araştırmada deneme materyali olarak, ülkemizin farklı bölgelerinden toplanmış olan 100 adet fasulye (*Phoseolus vulgaris L.*) popülasyonu ve Türkiye'de ticari olarak yetiştirilen 5 adet fasulye çeşidi

(Göynük, Karacaşehir, Önceler, Göksun ve Akdağ) olmak üzere toplam 105 adet fasulye genotipi materyal olarak kullanılmıştır.

Araştırma ile ilgili tarla denemesi, 2017-2018 yetiştirme sezonunda, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, araştırma deneme alanında yürütülmüştür. Denemeler, Augmented deneme desenine göre kurulmuş olup kontrol olarak, Göynük, Karacaşehir, Önceler, Göksun ve Akdağ fasulye çeşitleri kullanılmıştır.

Fasulye genotiplerine ait tohumlar 45 cm aralıklı olarak açılan 2 m uzunluğundaki 2 sıraya, sıra üzeri 10 cm ve her bir sıraya 20 tohum olacak şekilde, markörle çiziler açılarak elle yapılmıştır. Ekim ile birlikte deneme alanına 3 kg/da saf azot, 6 kg/da saf fosfor üzerinden gübre uygulanmış olup, çıkıştan itibaren yabancı ot mücadelesi elle yolma ve çapalama şeklinde yapılmıştır. Bitkilerin ihtiyaç duyduğu dönemlerde kurulan damla sulama sistemi ile sulama işlemi gerçekleştirilmiştir. Araştırmada yer alan gözlem ve ölçümlerin tamamı her parselden tesadüfen seçilen 10 bitki üzerinde yapılmıştır.

Çalışmada yer alan fasulye genotiplerine ilişkin elde edilen morfolojik verilerin değerlendirilmesinde, incelenen karakterler bakımından ortaya çıkan farklı grupların belirlenmesi ve varyansların hesaplanması Ana Bileşen Analizi (ABA) yöntemi uyarınca JMP 7 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Çizelge 1: Çalışmada kullanılan yerel fasulye genotiplerinin toplandığı yöreye ait bilgiler.

Sıra No	Populasyon Adları	İl	Sıra No	Populasyon Adları	İl
1	Bingol-1	Bingol	51	Bitlis-20	Bitlis
2	Bingol-2	Bingol	52	Bitlis-21	Bitlis
3	Bingol-3	Bingol	53	Bitlis-22	Bitlis
4	Bingol-4	Bingol	54	Bitlis-23	Bitlis
5	Bingol-5	Bingol	55	Bitlis-24	Bitlis
6	Bingol-6	Bingol	56	Bitlis-25	Bitlis
7	Bingol-7	Bingol	57	Bitlis-26	Bitlis
8	Bingol-8	Bingol	58	Bitlis-27	Bitlis
9	Bingol-9	Bingol	59	Bitlis-28	Bitlis
10	Bingol-10	Bingol	60	Bitlis-29	Bitlis
11	Bingol-11	Bingol	61	Bitlis-30	Bitlis
12	Bingol-12	Bingol	62	Malatya-1	Malatya
13	Bingol-13	Bingol	63	Malatya-2	Malatya
14	Bingol-14	Bingol	64	Malatya-3	Malatya
15	Bingol-15	Bingol	65	Malatya-4	Malatya
16	Bingol-16	Bingol	66	Elazig-1	Elazig
17	Bingol-17	Bingol	67	Elazig-2	Elazig
18	Bingol-18	Bingol	68	Elazig-3	Elazig
19	Hakkari-19	Hakkari	69	Elazig-4	Elazig
20	Hakkari-20	Hakkari	70	Elazig-5	Elazig
21	Hakkari-21	Hakkari	71	Elazig-6	Elazig
22	Hakkari-22	Hakkari	72	Elazig-7	Elazig
23	Hakkari-23	Hakkari	73	Elazig-8	Elazig
24	Hakkari-24	Hakkari	74	Elazig-9	Elazig
25	Hakkari-25	Hakkari	75	Sivas-1	Sivas
26	Hakkari-26	Hakkari	76	Sivas-2	Sivas
27	Hakkari-27	Hakkari	77	Sivas-3	Sivas
28	Hakkari-28	Hakkari	78	Sivas-4	Sivas
29	Hakkari-29	Hakkari	79	Sivas-5	Sivas
30	Tokat-1	Tokat	80	Sivas-6	Sivas
31	K.Maraş-1	K.Maraş	81	Sivas-7	Sivas
32	Bitlis-1	Bitlis	82	Sivas-8	Sivas
33	Bitlis-2	Bitlis	83	Sivas-9	Sivas

34	Bitlis-3	Bitlis	84	Sivas-10	Sivas
35	Bitlis-4	Bitlis	85	Sivas-11	Sivas
36	Bitlis-5	Bitlis	86	Sivas-12	Sivas
37	Bitlis-6	Bitlis	87	Sivas-13	Sivas
38	Bitlis-7	Bitlis	88	Bilecik-1	Bilecik
39	Bitlis-8	Bitlis	89	Bilecik-2	Bilecik
40	Bitlis-9	Bitlis	90	Bilecik-3	Bilecik
41	Bitlis-10	Bitlis	91	Balikesir-1	Balikesir
42	Bitlis-11	Bitlis	92	Balikesir-2	Balikesir
43	Bitlis-12	Bitlis	93	Balikesir-3	Balikesir
44	Bitlis-13	Bitlis	94	Balikesir-4	Balikesir
45	Bitlis-14	Bitlis	95	Erzincan-1	Erzincan
46	Bitlis-15	Bitlis	96	Erzincan-2	Erzincan
47	Bitlis-16	Bitlis	97	Erzincan-4	Erzincan
48	Bitlis-17	Bitlis	98	Erzincan-5	Erzincan
49	Bitlis-18	Bitlis	99	Bursa-1	Bursa
50	Bitlis-19	Bitlis	100	Bursa-22	Bursa
Ticari Çeşitler					
101	Göynük				
102	Karacaşehir				
103	Önceler				
104	Göksun				
105	Akdağ				

Yerel fasulye genotiplerinin toplandığı yöreye ait bilgiler Çizelge 1'de, fasulye yerel popülasyonları ile ticari çeşitlerde incelenen agro-morfolojik özelliklere ilişkin ortalama değerler, varyasyon katsayısı ve değişim sınırları Çizelge 2'de, incelenen bitkisel karakterlere ilişkin ilk 6 ana bileşen için saptanan Eigen ve varyans değerleri ile özelliklerin ana bileşendeki dağılımı Çizelge 3'te, fasulye yerel genotiplerinin özellikler arası korelasyon katsayıları Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 2: Fasulye yerel popülasyonları ile ticari çeşitlerde incelenen agro-morfolojik özelliklere ilişkin ortalama değerler, varyasyon katsayısı ve değişim sınırları.

Morfolojik Özellikler	Ortalama	VK	Min	Max
Çiçeklenme süresi (gün)	73.97	4.72	64.00	94.00
Bakla bağlama süresi (gün)	86.42	6.39	65.00	102.0
Olgunlaşma süresi (gün)	139.49	17.88	105.00	174.0
İlk bakla yüksekliği (cm)	22.17	13.39	5.79	65.78
Bitki boyu (cm)	103.38	41.589	15.60	171.20
Bitkide tane sayısı (adet)	49.36	25.26	19.40	164.90
Bitki başına tane verimi (g)	17.82	10.75	1.88	59.35
100 tane ağırlığı (g)	40.39	7.43	30.00	82.00

Fasulye çeşit ve hatlarında incelenen agro-morfolojik özelliklerden çiçeklenme gün sayısı 64-94 gün arasında değişmiş olup ortalama 73.97 gün sürmüştür (Çizelge 2). Çizelge 2 incelendiğinde fasulye çeşit ve hatlarında bakla bağlanma süresi ile olgunlaşma süresi sırası ile 65-102 gün ve 105-174 gün arasında değişmiş olup ortalama olgunlaşma süresi sırası ile 86.42 gün ve 139.49 gün olarak saptanmıştır. Akçin (1974), Erzurum ekolojisinde dört farklı fasulye çeşidi ile yaptığı çalışmada fasulyede ekimden hasada kadar geçen vejetasyon süresinin 99-106 gün olduğunu bildirmiştir. Stoffella ve ark. (1981), yaptığı çalışmada kuru fasulye genotiplerinde vejetasyon süresinin 77-100 gün aralığında değişim gösterdiğini ifade etmiştir. Fasulye çeşit ve hatlarında ilk bakla yüksekliği 5.79-65.78 cm arasında değişmiş olup, ortalama 22.17 cm olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). Ortalama bitki boyu 103.38 cm olup, bitkide tane sayısı ortalama 49.36 adet, bitki başına tane verimi ortalama 17.82 g ve 100 tane ağırlığı ortalama 40.39 g olarak saptanmıştır (Çizelge 2). Aynı çizelgede bitki boyunun 15.60-171.20 cm, bitkide tane sayısının 19.40-164.90 adet, bitki başına tane veriminin 1.88-59.35 g ve 100 tane ağırlığının 30.00-82.00 g arasında değiştiği görülmektedir. Şehirali (1965), Ankara koşullarında 48 adet bodur fasulye genotipi ile yaptığı çalışma sonucunda fasulye genotiplerinde bitki boyunun 19.9-26.1 cm aralığında değişim gösterdiği saptamıştır. Akçin (1971), Erzurum ekolojik koşullarında 16 adet kuru fasulye genotipi ile yürüttüğü çalışma sonucunda bitki boylarının 17.8-49.7 cm aralığında değişim gösterdiğini tespit

etmiştir. Çiftçi ve Şehirali (1984), yaptığı çalışmada kuru fasulye genotiplerinin bitki boyunun 17-164 cm arasında değişim gösterdiğini saptamışlardır. Akçin (1974), Erzurum ekolojisinde dört farklı fasulye çeşidi ile yaptığı çalışmada, 1., 2. ve 3. ekim tarihlerinden elde ettiği tane verimleri sırasıyla 126.0, 78.5 ve 48.9 kg/da olarak rapor etmiştir. Önder ve Özkaynak (1994), bodur kuru fasulye çeşitleri ile yaptığı çalışmada bitkide bakla sayısının 18.79-26.86 adet/bitki arasında ve tane verimlerinin 264.23-358.47 kg/da arasında değişim gösterdiğini tespit etmiştir. Önder (1995), yaptığı çalışmada fasulye genotiplerinin ortalama tane verimlerinin 201.43-318.58 kg/da olarak saptamıştır. Yapılan bu çalışmalardan elde edilen veriler bulgularımızla benzerlik göstermektedir.

Çizelge 3: İncelenen bitkisel karakterlere ilişkin ilk 6 ana bileşen için saptanan Eigen ve varyans değerleri ile özelliklerin ana bileşendeki dağılımı.

Özellikler	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Çiçeklenme süresi	0.366	-0.073	-0.525	0.175	0.608	0.304
Bakla bağlama süresi	0.363	0.005	-0.388	0.564	-0.392	-0.196
Olgunlaşma süresi	0.414	-0.239	0.154	-0.362	-0.176	0.659
İlk bakla yüksekliği	0.376	-0.364	0.135	-0.312	0.381	-0.627
Bitki boyu	0.467	-0.104	-0.004	-0.179	-0.493	-0.164
Bitkide tane sayısı	0.258	0.649	0.188	-0.076	0.185	-0.019
Bitki başına tane verimi	0.356	0.498	0.304	0.113	0.046	-0.019
100 tane ağırlığı	0.101	-0.353	0.635	0.61	0.146	0.117
Eigen değeri	3.226	1.515	1.078	0.845	0.473	0.3882
Varyans (%)	40.324	18.941	13.485	10.556	5.911	4.853
Yığmalı Varyans (%)	40.324	59.266	72.751	83.307	89.217	94.070

Morfolojik tanımlama sonucunda ham verilere öncelikle ABA uygulanmıştır. Ana Bileşen Analizi ile elde edilen PC eksenleri ve eksenlere ait eigen değerleri ile varyans ve yığmalı varyans oranları ile faktör katsayıları Çizelge 3'te verilmiştir.

Gerçekleştirilen ana bileşen analizi sonucunda incelenen parametrelerle ilgili birbirinden bağımsız ortaya konulan 6 adet ana bileşen ekseni 105 adet genotipe ait toplam varyasyonun %94,070'sini temsil etmekte olup eigen değerleri ise 0,3882-3,226 arasında değer almışlardır. Birinci ana bileşen analizi % 40,324'lük bir varyans oluşturmuş olup, üçüncü ana bileşen ekseni ise varyasyonun %72,751'ini karşılayabilmektedir (Çizelge 3). Sözen ve ark. Doğu Karadeniz bölgesinden topladıkları 85 adet fasulye materyaline, morfolojik özelliklerin varyabilitesini belirlemek amacıyla ABA uygulayarak, 11 adet ana bileşen ekseninin toplam varyasyonun %73.1'ini temsil ettiğini ve ilk 11 adet ana bileşenin öz değerlerinin 1.048-5.21 arasında değişim gösterdiği saptamışlardır (Sözen ve ark., 2014).

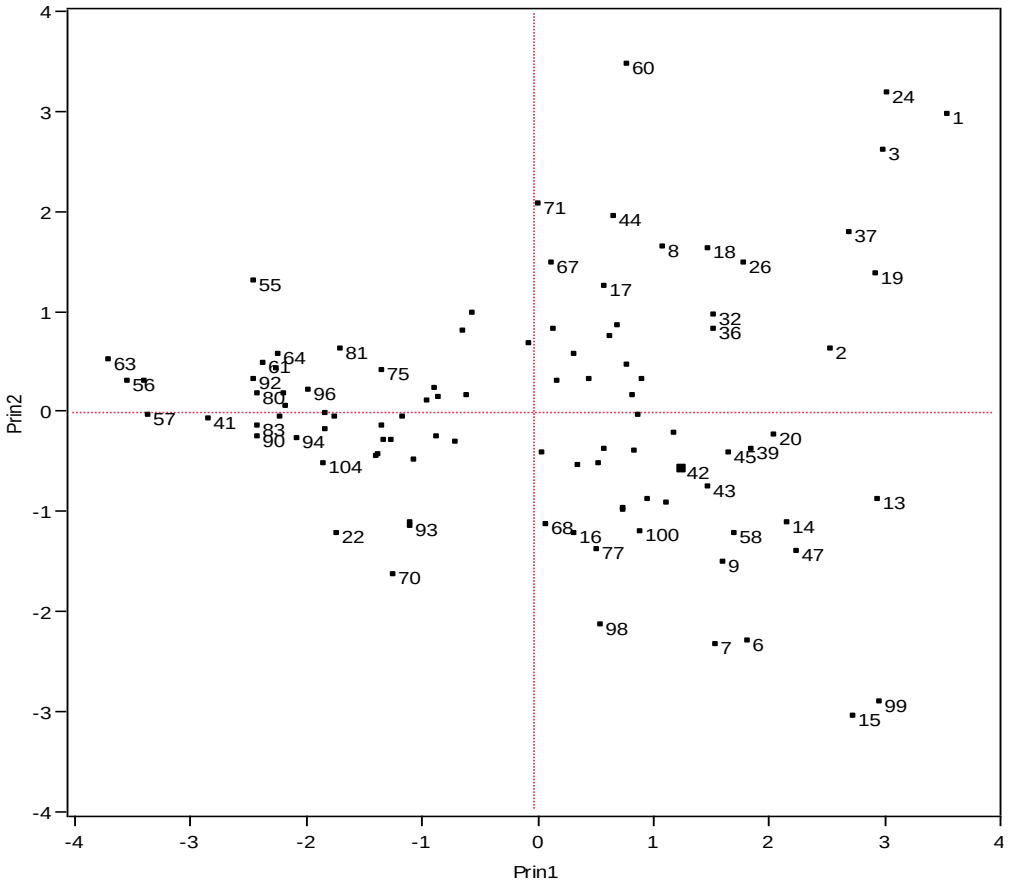
Ana Bileşen Analizi'nde bakılan özelliklerin ana bileşenlerdeki ağırlık verileri ±0.3'ün üzerinde ise önemli ağırlığa sahip oldukları kabul edilir (Brown, 1991). Birinci PC eksenindeki ağırlık değerleri yorumlandığında çiçeklenme süresi, bakla bağlama süresi, olgunlaşma süresi, ilk bakla yüksekliği, bitki boyu ve bitki başına tane veriminin ±0.3 sayısından büyük değer aldıkları belirlenmiştir. Birinci PC eksenindeki bu özelliklerin ıslah çalışmaları için önemli oldukları bilinmektedir. İkinci PC ekseninde ise agronomik özelliklerden olan ilk bakla yüksekliği, bitkide tane sayısı, bitki başına tane verimi ve 100 tane ağırlığı; üçüncü ana bileşen eksenindeki çiçeklenme süresi, bakla bağlama süresi, bitki başına tane verimi, 100 tane ağırlığı; dördüncü ana bileşen eksenindeki bakla bağlama süresi, olgunlaşma süresi, ilk bakla yüksekliği; beşinci ana bileşen eksenindeki çiçeklenme süresi, bakla bağlama süresi, ilk bakla yüksekliği, bitki boyu; altıncı ana bileşen eksenindeki çiçeklenme süresi, olgunlaşma süresi ve ilk bakla yüksekliği gibi parametreler ±0.3 sayısından daha büyük değer almışlardır (Çizelge 3). Eigen değerinin morfolojik karakterizasyonlarını gerçekleştirdiğimiz 105 adet fasulye genotipi için 1'den büyük çıkması (PC1, PC2, PC3) ele alınan ana bileşen ağırlık değerlerinin güvenilir ve Cluster analizinin de yapılabilir olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4: Fasulye yerel genotiplerinin özellikler arası korelasyon katsayıları

Morfolojik Özellikler	Çiçeklenme süresi	Bakla bağlama süresi	İlk bakla yüksekliği	Bitki boyu	Olgunlaşma süresi	Bitkide tane sayısı	Bitki başına tane verimi	100 tane ağırlığı
Çiçeklenme süresi	1							
Bakla bağlama süresi	0,558**	1						
İlk bakla yüksekliği	0,376*	0,244	1					
Bitki boyu	0,433**	0,485**	0,572**	1				
Olgunlaşma süresi	0,369*	0,276	0,588**	0,642**	1			
Bitkide tane sayısı	0,157	0,178	0,044	0,257	0,152	1		
Bitki başına tane verimi	0,225	0,328*	0,187	0,414**	0,299	0,751**	1	
100 tane ağırlığı	-0,044	0,088	0,234	0,103	0,184	-0,142	0,093	1

** Significant at $P<0.01$, * Significant at $P<0.05$

Çizelge 4 incelendiğinde; çiçeklenme süresi ile bakla bağlama süresi arasında %1 önemlilik düzeyinde (r=0,558**), ilk bakla yüksekliği arasında %5 önemlilik düzeyinde (r=0,376*), bitki boyu arasında %1 önemlilik düzeyinde (r=0,433**) ve olgunlaşma süresi arasında %5 önemlilik düzeyinde (r=0,369*) olumlu ilişki belirlenirken, çiçeklenme süresi ile bitkide tane sayısı, bitki başına tane verimi ve 100 tane ağırlığı arasında anlamlı bir ilişki saptanmamıştır. Bakla bağlama süresi ile bitki boyu arasında %1 düzeyinde (r=0,485**), bitki başına tane verimi arasında ise %5 düzeyinde (r=0,328*) olumlu bir ilişki bulunurken bakla bağlama süresi ile diğer özellikler arasında anlamlı bir ilişki olmadığı görülmektedir (Çizelge 4). Çizelge 4'e bakıldığında; ilk bakla yüksekliği ile bitki boyu (r=0.572**) ve olgunlaşma süresi (r=0.588**) arasında %1 önemlilik düzeyinde olumlu bir ilişki olduğu, aynı şekilde bitki boyu ile olgunlaşma süresi (r=0,642**) ve bitki başına tane verimi (r=0,414**) arasında %1 önemlilik düzeyinde olumlu bir ilişki olduğu görülmektedir. Olgunlaşma süresi ile korelasyon ilişkisinin analiz edildiği bitkide tane sayısı, bitki başına tane verimi ve 100 tane ağırlığı özellikleri arasında ve aynı şekilde bitki başına tane verimi ile 100 tohum ağırlığı arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır (Çizelge 4). Bitkide tane sayısı ile bitki başına tane verimi arasında %1 önemlilik düzeyinde (r=0,751**) olumlu bir ilişki tespit edilmiştir (Çizelge 4).



Şekil 1 : 100 fasulye genotipi ve 5 ticari fasulye çeşidinin agro-morfoljik özellikler bakımından, ana bileşen analizindeki dağılımı.

Şekil 1 incelendiğinde; fasulye genotiplerinin agro-morfolojik özellikler bakımından geniş bir varyasyona sahip oldukları görülmektedir. Verim ve verim komponentlerinin iyileştirilmesi bakımından yapılacak olan ıslah çalışmalarında, uzak akraba genotiplerin anaç olarak kullanılması daha yüksek bir varyasyon oluşumunu sağlayabilecektir.

SONUÇ

Bu araştırmada elde edilen sonuçlara göre, fasulye bitkisinin verim ve verim komponentlerinin iyileştirilmesi bakımından yapılacak olan ıslah çalışmalarında, korelasyon analizi sonucu çiçeklenme süresi ile olumlu ilişkileri bulunan, bakla bağlanma süresi, ilk bakla yüksekliği, bitki boyu ve olgunlaşma süresinin öncelikli seleksiyon kriteri olarak kullanılabileceği izlenimi edinilmektedir. Araştırmada incelenen yerel genotiplerde önemli özelliklere ilişkin varyasyon katsayıları sonuçları ele alındığında, özellikle olgunlaşma süresi, ilk bakla yüksekliği, bitki boyu, bitkide tane sayısı ve bitki başına tane verimi değerlerinin geniş varyasyon göstermelerinden dolayı, yapılacak ıslah çalışmalarında seleksiyon kriteri olarak yararlanılabileceği söylenebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (CÜBAP-017).

KAYNAKLAR

Akçin, A., 1974, Erzurum şartlarında yetiştirilen kuru fasulye çeşitlerinde gübreleme, ekim zamanı ve sıra aralığının tane verimine etkisi ile bu çeşitlerin bazı fenolojik, morfolojik ve teknolojik karakterleri üzerine etkileri üzerinde bir araştırma. Atatürk Üniversitesi Yay. No. 324, Ziraat Fak. Yay. No. 157, Araştırma Serisi No. 93.

Anonymous, 2012. www.fao.org

Anonim. 2016. Gıda ve Tarım Örgütü, http://www.fao.org/statistics (Erişim Tarihi: 15.12.2018).

Anton AA, Ross KA, Beta T, Fulcher RG, Arntfield SD. 2008. Effect of pre-dehulling treatments on some nutritional and physical properties of navy and pinto beans (*Phaselus vulgaris* L.). Food Science and Technology, 41(5): 771- 778.

Brown, J.S. 1991. Principal component and cluster analysis of cotton cultivar variability a Cross the U.S. cotton belt, *Crop Sci.,* (31): 915-922.

Çiftçi, C.Y. ve Şehirali, S., 1984, Fasulye (Phaseolus vulgaris L.) çeşitlerinde değişik özelliklerin fenotipik ve genotipik farklılıkların saptanması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Yayın No: TB.4.

Fageria NK, Melo LC, Ferreira EPB, Oliveira JP, Knupp AM. 2014. Dry Matter, Grain Yield, and Yield Components of Dry Bean as Influenced by Nitrogen Fertilization and Rhizobia. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 45:111–125.

Gepts, P. 2001. Phaseolus vulgaris (Beans). Academic press, California, USA.

Graham PH, Ranallı P. 1997. Common bean. Field Crops Research, 53(1-3): 131-146.

Mengel, K., Kirkby, E.A., Kosegarten, H. and Appel, T. 2001. Principles of plant nutrition. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Montoya CA, Leterme P, Vıctorıa NF, Toro O, Souffrant WB, Beebe S, Lalles JP. 2008. Susceptibility of phaseolin to in vitro proteolysis is highly variable across common bean varieties (*Phaseolus vulgaris*). Journal Agricultural of Food Chemistry, 56(6): 2183-2191.

Nciri N, El Mhamdi F, Ismail HB, Mansour AB, Fennira F. 2015. Physical Properties of Three White Bean Varieties (*Phaseolus vulgaris* L.) Grown in Tunisia. Journal of Applied Science and Agriculture, 9(11): 195-200.

Önder, M. ve Özkaynak, İ., 1994, Bakteri aşılaması ve azot uygulamasının bodur kuru fasulye çeşitlerinin tane verimi ve bazı özellikleri üzerine etkileri. TÜBİTAK, Doğa-Tr. J. of Agriculture and Forestry, 18: 463–471.

Önder, M. ve Akçin, A., 1995, Azot ve fosforun farklı kombinasyonlarının bodur kuru fasulye çeşitlerinin tane verimi, ham protein oranı ve bazı verim unsurlarına etkileri. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 7(9) : 122–131.

Sepetoğlu, H., 2002, Yemeklik Dane Baklagiller, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları Ders Notları: 24/4, İzmir.

Singh, B.B., Singh, S.P., Sarker, A. and Chauhan, Y., 2008, Genetics and breeding for drought tolerance in food legumes. In: Kharkwal, M.C. (Ed.) Food Legumes for Nutritional Security and Sustainable Agriculture. TheIndian J. Genetics and Plant Breeding, IARI, New Delhi, India, pp: 725-737.

Sözen, Ö., Özçelik, H. ve Bozoğlu, H. 2014. Doğu Karadeniz Bölgesi yerel fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) popülasyonlarının karakterizasyonu ve morfolojik değişkenliğin ortaya konulması. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 7(1): 29-36.

Stoffella, P.J., Sandsted, R.F., Zobel, R.W. and Hymes, W.L. 1981, Root morphological characteristics of kidney beans as influenced by within-row spacing. HortScience, 16: 543-545.

Şehirali, S., 1965, Türkiye'de yetiştirilen bodur fasulye çeşitlerinin tarla ziraati yönünden önemli başlıca morfolojik ve biyolojik vasıfları üzerinde araştırmalar, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No: 474, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler: 275.

Wery, J. and Grinac, P., 1983, Use of legumes and their economic ımportance. In:Technical Handbook on Symbiotic Nitrogen Fixation. FAO, Rome, Italy.

BAZI KIŞLIK YEM BEZELYESİ (*Pisum arvense* L.) GENOTİPLERİNİN SİVAS EKOLOJİK KOŞULLARINDA VERİM VE VERİM KOMPONENTLERİ BAKIMINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

DETERMINATION OF YIELD AND YIELD COMPONENTS IN SOME WINTER FORAGE PEA (*Pisum arvense* L.) GENOTYPES IN SIVAS ECOLOGICAL CONDITIONS[1]

Tolga KARAKÖY
Vocational School of Sivas, Department of Crop and Animal Production, University of Cumhuriyet
Emine Serap KIZIL AYDEMİR
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik
Yeter ÇİLESİZ
Institute of Natural and Applied Sciences, University of Mustafa Kemal, Hatay, Turkey

ÖZET

Yem bezelyesi (*Pisum arvense* L.), en eski ve ilk kültüre alınmış bitkiler arasında olup, hem insan hem de çiftlik hayvanları tarafından büyük ölçüde tüketilmektedir. Yem bezelyesi, temel olarak silaj, otlatma ve kuru ot üretimi amacıyla bazı tahıllarla karıştırılarak veya yalın olarak yetiştirilebilmektedir. Diğer baklagillere kıyasla, çiçeklenme ve olgunlaşma gün süresi daha kısadır. Yem bezelyesinin soğuğa toleransı oldukça fazladır, bu nedenle dünyadaki yem bitkisi üretimini arttırmak için soğuk bölgelerde yetiştirilebilmektedir. Kış aylarında soğuk iklime sahip olan Sivas ekolojik koşullarında, kışlık olarak ekim nöbeti sistemi içerisinde rahatlıkla yetiştirilebilmektedir. Yem bezelyesi, yem ve taneleri için yaygın olarak üretilen tek yıllık serin mevsim yem bitkisidir. Yem bitkisi olarak yem bezelyesinin otu ve tohumu, ham protein içeriği ve birçok mineral element bakımından oldukça zengindir. Besin değeri yüksek olduğu için bezelye, Türkiye'deki hayvansal üretim işletmeleri için önemli bir baklagil yem bitkisidir. Bu çalışma, 2016 yılında Sivas ekolojik koşullarında, 11 yem bezelyesi hattı ve 5 yem bezelyesi çeşidi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tarla denemesi, tesadüf blokları deneme desenine göre dört tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Denemede, bakım işlemleri eksiksiz olarak yerine getirilmiş olup, gübreleme ve yabancı otlarla mücadele yapılmıştır. İncelenen tüm özellikler bakımından bezelye hatları ve çeşitleri arasında istatistiksel olarak anlamlı ve önemli farklılıklar saptanmıştır. Çalışmada, yem bezelyesi hat ve çeşitlerinde, çiçeklenme gün sayısı, olgunlaşma gün sayısı, bitki boyu, ilk bakla yüksekliği, yaş ot verimi, kuru ot verimi, 100 tohum ağırlığı ve tohum verimi gibi verim ve verim parametreleri değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, ortalama çiçeklenme gün sayısı, olgunlaşma gün sayısı, bitki boyu, ilk bakla yüksekliği, yaş ot verimi, kuru ot verimi, 100 tohum ağırlığı ve tohum verimi sırasıyla 204 gün, 253 gün, 114.8 cm, 62.3 cm, 1121.47 kg / da, 283.24 kg / da ve 163.02 g olarak saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yem Bezelyesi, Yaş Ot Verimi, Kuru Madde Verimi, Tohum Verimi

ABSTRACT

Field pea (*Pisum arvense* L.) is among the most oldest and first domesticated crop and consumed on large scale by both human and livestock. Forage pea is mainly cultivated with the aim of silage, pasturage or hay production either mixed with some cereals or as a single crop. As compared to the other legumes, flower and maturity comes early in the pea that makes this crop to suitable as rotation crop. Field pea has cold tolerance, thereby can be grown in colder areas in order to increase the fodder production of world. Therefore, it can be grown in the crop rotation at Sivas ecological conditions which has cold climate in winter month. We aimed to develop new common bean cultivar through selection from natural population. Forage pea is an annual cool-season forage crop commonly produced either for forages or seeds. As a forage crop, pea hay and seed is rich in crude protein content, and most mineral elements. Due to their high nutritive value, peas are an important feed grain legume for animal production operations in the Turkey. A field experiment using 11 pea lines and 5 pea cultivars was carried out in 2016 at Sivas (middle of the Anatolia), Turkey. Field trials was planted as randomized complete

[1] This study was financially supported by CUBAP (Project Number: SMYO 011).

block design, with four replications. The trial received adequate fertilization and weed control for optimum production. There were statistically significant differences among pea lines and cultivars for all quality properties which were investigated. Present study was aimed to investigate hay yield and yield parameters like days of the flowering, days of the maturity, plant height, first pod height, fresh forage yield, hay yield, 100 seed weight and seed yield. General mean of days of the flowering, days of the maturity, plant height, first pod height, fresh forage yield, hay yield, 100 seed weight and seed yield 204 days, 253 days, 114.8 cm, 62.3 cm, 1121.47 kg/da, 283.24 kg/da and 163.02 g respectively.

Key words: Forage Pea, Fresh Forage Yield, Hay Yield, Seed Yield.

GİRİŞ

İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgelerinde kış mevsiminin uzun ve soğuk olmasından dolayı hayvanlar barınaklarda beslenmekte olup, bu bölgelerde kış aylarında kaba yem ihtiyacı oldukça artmaktadır. Sert ve soğuk iklime sahip bölgelerde, kısa ve serin yetiştirme sezonunda fiğ, bezelye, korunga ve yonca gibi yem bitkisi yetiştiriciliği yapılmaktadır. Yem bezelyesi (*Pisum arvense* L.), rakımı yüksek ve serin iklime sahip bölgelere büyük oranda adapte olabildiği için kışlık baklagil olarak önemli bir yem bitkisidir. Kış aylarında soğuk iklime sahip olan Sivas ekolojik koşullarında ürün rotasyonunda yetiştirilebilir. Yetiştirildikten sonra ot ve tanesinin tüketilmesinin yanında gübre olarak ve tahılla harmanlanarak slajlık olarak faydalanılabilir (Tan ve ark. 2012). Ülkemizde kışlık olarak geliştirilen tescilli çeşitler üzerinde yapılan çalışmalar neticesinde kuru madde verimi 732 kg/da (Tekeli ve Ateş 2003) olarak, tohum verimi ise 320 kg/da (Uzun ve ark. 2005) olarak rapor edilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde yem bezelyesi tarımında kışlık tescilli çeşitler kullanılarak kaba yem ihtiyacı büyük oranda karşılanabileceği düşünülmektedir (Uzun ve ark. 2012; Kavut ve ark. 2016).

Yem bezelyesinin, otunun ve tanesinin enerji verici, besleyici ve protein açısından zengin olmasının yanında tek yıllık iyi bir ekim nöbeti bitkisi olduğu için ve köklerinde azot fiksasyonu yaparak topraktaki azot içeriğini arttırdığı için kaba yem ihtiyacının giderilmesinde ve toprak kalitesini arttırmada tarımının yapılması faydalı olacaktır (Açıkgöz, 2001; Ayaşan, 2010).

Yem bezelyesinin boyu optimal koşullarında 4 metreye kadar ulaşabilmekte olup ortalama 1000-7000 kg/da aralığında yeşil ot verimi sağlanabilmektedir (Tekeli ve Ateş, 2011). Yem bezelyesi %15-20 oranında protein, zengin ADF, NDF, ham selüloz ve mineral içeriği ile önemli bir yem bitkisidir (Büyükburç ve ark., 1994; Turk ve ark., 2011)

Yem bezelyesinin tarımı, son yıllarda konserve ve dondurulmuş gıda sanayisinin hızla gelişmesi ve ticari çeşitlerin ıslahı ile iç pazardaki tüketiminin yanında, Avrupa ülkelerine yönelik dış satımda da büyük oranda önem kazanmıştır (Timurağaoğlu ve ark., 2004; Uzun ve ark., 2005; Ates ve ark., 2014).

Bu çalışmanın amacı, Sivas ekolojik koşullarında yetiştirilen kışlık yem bezelyesi çeşit ve hatlarının, çiçeklenme gün sayısı, olgunlaşma gün sayısı, bitki boyu, ilk bakla yüksekliği, yeşil ot verimi, kuru ot verimi, 1000 tohum ağırlığı ve tohum verimi gibi bazı verim ve verim parametrelerinin değerlendirilmesi ve adaptasyon yeteneklerinin araştırılmasıdır.

MATERYAL ve METOD

Araştırmaya konu olan tarla denemesi, 2015-2016 yetiştirme sezonunda, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Araştırma ve Uygulama Alanında, 21.10.2015 tarihinde, tesadüf blokları deneme desenine göre 4 tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Sıra arası 50 cm, parsel sıra sayısı 6, parsel sıra uzunluğu 5 m, parsel alanı 0.45 x 6 x 5 = 13.5 m^2 olacak şekilde ekim işlemi gerçekleştirilmiştir. Hasatta birer sıra kenar tesiri bırakılmış olup, parselin yarısı ot için yarısı da tohum için hasat edilmiştir.

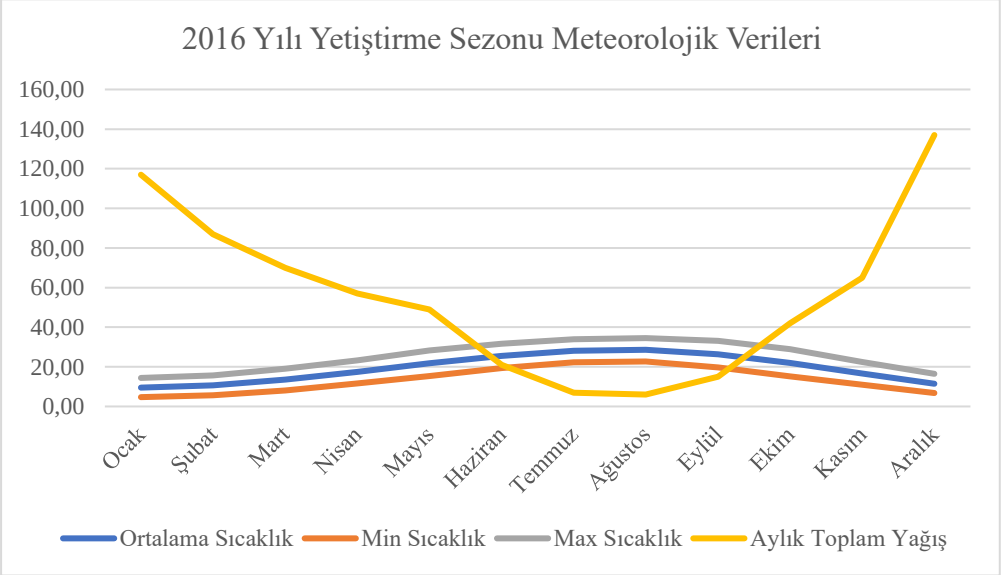
Araştırmada ekim, bakım vb. işlemlerin tamamı eksiksiz olarak yerine getirilmiştir. Bitkilerin yetişme dönemi boyunca saf olarak 3 kg/da N, 6-8 kg/da P_2O_5 verilmiştir. Fide döneminde, elle yolma ve

çapalama suretiyle 2 kez yabancı otlarla mücadele yapılmıştır. Diğer bakım işlemleri iklim koşullarına bağlı olarak gerektiğinde eksiksiz olarak yerine getirilmiştir.

Deneme alanı toprağı siltli killi tın bünyeye sahip, hafif alkalin (7.35), tuzsuz (0.39), yarayışlı fosfor (P_2O_5) içeriği düşük (3.35 kg/da), potasyum (K_2O) içerikleri yüksek (92.34 kg/da), organik madde içeriği düşük (%1.8), kireçli (%18.9) olarak belirlenmiştir.

Denemede, çiçeklenme süresi (gün), olgunlaşma gün sayısı (gün), bitki boyu (cm), ilk meyve yüksekliği (cm), yaş ot verimi (kg/da), kuru madde verimi (kg/da), 100 tane ağırlığı (g) ve tohum verimi (kg/da) gibi agro-morfolojik özellikler incelenmiş, elde edilen veriler MSTAT-C istatistik paket programı yardımıyla varyans analizine tabi tutulmuştur.

Denemenin yürütüldüğü 2016 yılına ait aylık toplam yağış, minimum, ortalama ve maksimum sıcaklık verileri Şekil 1'de verilmiştir. Yetiştirme döneminde kaydedilen yağış değerleri incelendiğinde (Şekil1), aylık toplam yağış, Mart ve Kasım ayları arasında 6.00 mm ile 70.0 mm arasında değişiklik göstermiştir. Yıl boyunca toplam yağış 673 mm'dir (Şekil 1). 2016 yılı yetiştirme döneminde Mart ve Kasım ayları arasında kaydedilen sıcaklık değerleri 13.6^{0}C ile 28.6^{0}C arasında değişim göstermiştir. Yıl boyunca minimum sıcaklık Ocak ayında 4.7^{0}C, maksimum sıcaklık 34.5^{0}C ile Ağustos ayında gerçekleşmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Denemenin yürütüldüğü 2016 yılına ait bazı iklim verileri.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmada, yem bezelyesi çeşit ve hatlarında incelenen; çiçeklenme süresi (gün), olgunlaşma gün sayısı (gün), bitki boyu (cm) ve ilk meyve yüksekliği (cm), gibi bazı agro morfolojik özelliklere ilişkin veriler Çizelge 1'de; yaş ot verimi (kg/da), kuru madde verimi (kg/da), 100 tane ağırlığı (g) ve tohum verimi (kg/da) gibi bazı agro morfolojik özelliklere ilişkin veriler Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1 incelendiğinde, yem bezelyesi çeşit ve hatlarında çiçeklenme gün süresinin 203.0-223.0 gün arasında değiştiği ve ortalama 212.2 gün sürdüğü görülmektedir. Çiçeklenme gün süresi CÜSİV-2 nolu genotipte 209.0 gün, CÜSİV-4 nolu genotipte 205.0 gün, CÜSİV-9 nolu genotipte 215.0 gün olarak Gölyazı çeşidinde 220.8 gün, Ürünlü çeşidinde ise 222.5 gün olarak saptanmıştır (Çizelge 1). Yem bezelyesi çeşit ve hatlarında ortalama olgunlaşma gün sayısı, bitki boyu ve ilk meyve yüksekliği sırası ile 263.51 gün, 106.91 cm ve 59.1 cm olarak saptanmıştır (Çizelge 1). Çizelge 1'e bakıldığında olgunlaşma gün sayısının 249.5-274.8 gün arasında değiştiği, CÜSİV-1 nolu genotipte 263.5 gün, CÜSİV-3 nolu genotipte 255.3 gün, CÜSİV-11 nolu genotipte 269.3 gün, Gölyazı çeşidinde 272.0 gün,

Kirazlı çeşidinde 263.8 gün sürdüğü belirlenmiştir. Aynı çizelgeden yem bezelyesi çeşit ve hatlarında en düşük bitki boyu 92.40 cm ile Ulubatlı çeşidinde görülürken en yüksek bitki boyu 116.3 cm ile Whistler çeşidinde görülmüştür. Bitki boyu, CÜSİV-7 nolu genotipte 111.6 cm, CÜSİV-8 nolu genotipte 111.2 ve CÜSİV-11 nolu genotipte 110.6 cm olarak tespit edilmiştir. Timurağaoğlu ve Altınok (2004), Ankara ekolojik koşullarında yaptığı çalışmada yem bezelyesi hatlarının bitki boyu uzunluğunun 87-116 cm arasında değiştiğini rapor etmiştir.

Çizelge 1. Yem bezelyesi çeşit ve hatlarında çiçeklenme süresi (gün), olgunlaşma gün sayısı (gün), bitki boyu (cm) ve ilk meyve yüksekliği (cm) özelliklerine ilişkin değerler ve varyasyon katsayıları.

Çeşitler	Çiçeklenme Süresi (gün)	Olgunlaşma Gün Sayısı (gün)	Bitki Boyu (cm)	İlk Meyve Yüksekliği (cm)
CÜSİV-1	211.5 e	263.5 e	104.3 b-e	60.50 c-f
CÜSİV-2	209.0 g	259.5 f	102.4 c-e	54.75 f-g
CÜSİV-3	207.0 ı	255.3 g	110.5 a-c	58.25 d-g
CÜSİV-4	205.0 j	250.5 h	104.9 b-d	56.00 e-g
CÜSİV-5	211.8 e	264.5 e	109.1 a-d	46.00 h-ı
CÜSİV-6	208.5 g-h	259.0 f	113.1 a-b	63.75 c-e
CÜSİV-7	203.0 k	249.5 h	111.6 a-c	72.75 a-b
CÜSİV-8	207.5 h-ı	260.0 f	111.2 a-c	65.75 b-d
CÜSİV-9	215.0 d	267.0 d	110.6 a-c	65.25 b-d
CÜSİV-10	209.5 f-g	270.0 c	107.3 a-d	56.50 e-g
CÜSİV-11	218.0 c	269.3 c	110.6 a-c	55.50 f-g
Gölyazı	220.8 b	272.0 b	99.50 d-f	56.75 e-g
Ulubatlı	210.5 e-f	263.3 e	92.40 f	50.25 g-h
Ürünlü	222.5 a	274.3 a	94.60 e-f	39.00 ı
Kirazlı	211.5 e	263.8 e	112.0 a-c	67.25 b-c
Whistler	223.0 a	274.8 a	116.3 a	76.75 a
Ortalama	212.2	263.51	106.91	59.1
V.K. %	0.46	0.39	6.56	9.86

Uzun ve ark. (2003) Bursa ekolojik koşullarında farklı yemlik bezelye hatlarının verim ve bazı kalite özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada bitki boyunun 134.3–158.6 cm arasında değiştiğini saptamışlardır. Acar ve Özkaynak (2000), yaptıkları çalışmada yem bezelyesinde bitki boyunu ortalama 109.4 cm olarak, Acar (1995), yaptığı çalışmada yem bezelyesinin bitki boyunu ortalama 109.44 cm olarak ve Tekeli ve Ateş (2002), Tekirdağ koşullarında yaptıkları çalışmada bitki boyunun 107.46-124.38 cm arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Benzer çalışmalardan elde edilen veriler bulgularımızla örtüşmektedir. Çizelge 1'e bakıldığında yem bezelyesi çeşit ve hatlarında ilk meyve yüksekliği en düşük 39.00 cm ile Ürünlü çeşidinde, en yüksek 76.75 cm Whistler çeşidinde görülürken, CÜSİV-5 nolu genotipte 46.00 cm, CÜSİV-9 nolu genotipte 65.25 cm olarak saptanmıştır.

Çizelge 2. Yem bezelyesi çeşit ve hatlarında yaş ot verimi (kg/da), kuru madde verimi (kg/da), 1000 tane ağırlığı (g) ve tohum verimi (kg/da) özelliklerine ilişkin değerler ve varyasyon katsayıları.

Çeşitler	Yaş Ot Verimi (kg/da)	Kuru Madde Verimi (kg/da)	100 Tane Ağırlığı (g)	Tohum Verimi (kg/da)
CÜSİV-1	863.8 d	215.3 c-d	119.5 l	199.7 e-f
CÜSİV-2	1097.0 a-c	271.9 a-c	159.8 h	259.6 c-d
CÜSİV-3	966.7 b-d	244.3 b-d	163.5 g	140.4 h
CÜSİV-4	995.6 b-d	247.8 a-d	133.5 j	258.8 c-d
CÜSİV-5	855.7 d	200.4 d	209.7 b	356.6 a
CÜSİV-6	1185.0 a-b	284.9 a-b	73.28 n	325.0 b
CÜSİV-7	1101.0 a-c	258.2 a-d	84.94 m	162.2 g-h
CÜSİV-8	909.4 c-d	208.1 d	205.1 c	184.3 f-g
CÜSİV-9	1069.0 a-d	244.8 b-d	231.3 a	248.7 d
CÜSİV-10	890.8 c-d	224.0 b-d	128.2 k	260.3 c-d
CÜSİV-11	888.7 c-d	219.6 c-d	156.1 ı	362.6 a
Gölyazı	869.8 d	218.3 c-d	153.9 ı	221.2 e
Ulubatlı	940.4 c-d	231.9 b-d	181.8 e	201.8 e-f
Ürünlü	1251.0 a	306.8 a	194.1 d	275.0 c
Kirazlı	1030.0 b-d	261.9 a-d	174.4 f	246.1 d
Whistler	881.4 c-d	213.3 c-d	132.8 j	345.4 a-b
Ortalama	987.2	240.7	156.4	252.9
V.K. %	11.32	13.01	0.95	4.71

Çizelge 2 incelendiğinde yem bezelyesi çeşit ve hatlarında yaş ot veriminin 855.7-1251.0 kg/da arasında değiştiği ve ortalama 987.2 kg/da olduğu belirlenmiştir. Yaş ot verimi CÜSİV-2 nolu genotipte 1097.0 kg/da, CÜSİV-4 nolu genotipte 995.6 kg/da, CÜSİV-9 nolu genotipte 1069.0 kg/da olarak Gölyazı çeşidinde ise 869.8 kg/da olarak saptanmıştır (Çizelge 2). İptaş ve ark. (1994), Tokat ekolojik koşullarında yem bezelyesi ile yaptıkları çalışmada ortalama yeşil ot verimini 2813.6 kg/da olarak rapor etmişlerdir. Albayrak ve ark. (2003), Samsun koşullarından yem bezelyesi ile yaptıkları çalışmada yaş ot verimini ortalama 1848 kg/da olarak belirlemişlerdir. Tekeli ve Ateş (2002), Tekirdağ ekolojik koşullarında yaptıkları çalışmada yem bezelyesinde yeşil ot veriminin 1.493-2.823 kg/da arasında değişim gösterdiğini bildirmişlerdir. Yem bezelyesi ile yapılan diğer çalışmalardan elde edilen verilerin bulgularımızdan daha yüksek değerde olduğu görülmektedir. Yem bezelyesi çeşit ve hatlarında ortalama kuru madde verimi, 100 tane ağırlığı ve tohum verimi sırası ile 240.7 kg/da, 156.4 g ve 252.9 kg/da olarak saptanmıştır (Çizelge 2). Çizelge 2'ye bakıldığında kuru madde veriminin 200.4-306.8 kg/da arasında değiştiği, CÜSİV-1 nolu genotipte 215.3 kg/da, CÜSİV-3 nolu genotipte 244.3 kg/da, CÜSİV-11 nolu genotipte 219.6 kg/da, Gölyazı çeşidinde 218.3 kg/da, Kirazlı çeşidinde 261.9 kg/da olarak belirlenmiştir. Uçar; Konya Kadıhan'da arpayı destek bitki olarak kullandığı çalışmada yem bezelyesinin kuru ot verimini 143-351 kg/da olarak rapor etmiştir (Uçar, 1991). Tekeli ve Ateş (2002), Tekirdağ ekolojik koşullarında yaptıkları çalışmada yem bezelyesinde kuru ot verimini ise 348.5-731.9 kg/da arasında değişim gösterdiğini bildirmişlerdir. Albayrak ve ark. (2003), Samsun koşullarından yem bezelyesi ile yaptıkları çalışmada kuru ot verimini ortalama 319 kg/da olarak belirlemişlerdir. Jedel ve Helm (1993), Kanada'da yem bezelyesinin yulaf ve arpa ile karışımlarının incelendiği çalışmada, yalın bezelyenin kuru ot veriminin 800-900 kg/da olduğunu saptamışlardır. Aynı çizelgeden yem bezelyesi çeşit ve hatlarında en düşük 100 tane ağırlığı 73.28 g ile CÜSİV-6 çeşidinde görülürken en yüksek 100 tane ağırlığı 231.3 g ile CÜSİV-9 çeşidinde görülmüştür. 100 tane ağırlığı, CÜSİV-7 nolu genotipte 84.94 g, CÜSİV-8 nolu genotipte 205.1 g ve CÜSİV-11 nolu genotipte 156.1 g olarak tespit edilmiştir. Çizelge 2'ye bakıldığında yem bezelyesi çeşit ve hatlarında tohum verimi en düşük 140.4 kg/da ile CÜSİV-3 nolu genotipte, en yüksek 362.6 kg/da CÜSİV-11 nolu genotipte görülürken, Gölyazı çeşidinde 221.2 kg/da, Kirazlı çeşidinde 246.1 kg/da olarak saptanmıştır.

SONUÇ

Elde edilen bulgular ışığında; Sivas ekolojik koşullarında yem bezelyesi genotiplerinin, gerek yaş ot gerekse tane üretimi amacıyla kışlık olarak yetiştiriciliğin yapılabileceği anlaşılmaktadır. Yaş ot verimi bakımından; CÜSİV-2, CÜSİV-6, CÜSİV-7, CÜSİV-9, Ürünlü ve Kirazlı, tohum verimi bakımından;

CÜSİV-5, CÜSİV-6, CÜSİV-11, Whistler genotiplerinin incelenen agro-morfolojik özellikler bakımından ön plana çıktıkları, bu nedenle bu genotiplerin kışlık olarak yetiştirilebileceği, ıslah çalışmalarında gen kaynağı olarak kullanılabileceği ve tescil ettirilebileceği saptanmıştır.

TEŞEKKÜR
Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (CÜBAP-011).

KAYNAKLAR
Acar R (l995). Sulu Şartlarda İkinci Ürün Olarak Bazı Baklagil Yem Bitkileri ve Tahıl Karışımlarının Yetiştirme İmkanları.Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
Acar R ve Özkaynak İ (2000). Sulu Şartlarda İkinci Ürün Olarak Bazı Baklagil Yem Bitkileri ve Tahıl Karışımlarının Yetiştirilme İmkanları. S.Ü. Ziraat Fak. Der. 14 (21): 1-9.
Açıkgöz, E., 2001. Yem Bitkileri. Uludağ Üniv. Güçlendirme Vakfı Yay No: 182. Bursa.
Albayrak S, Sevimay CS and Töngel MÖ (2003). Determination od characters regarding to seed yield using correlation and path analyisis ininoculated and non-noculated common vetch. Turkish Journal of Field Crops. 8 (2): 76-82
Ates E, Tekeli AS, Boynukara B 2014. Performance of Fodder Pea (Pisum arvense L.)-Fiddleneck (Phacelia tanacetifolia Benth.) Mixture under Different Nitrogen Doses. Romanian Agricultural Research, 31: 213-218.
Ayaşan, T., 2010. Ruminant ve kanatlı beslenmesinde bezelye kullanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 5 (2):74-82.
Büyükburç U, İptaş S, Yılmaz M 1994. Tokat ve Yöresinde Bazı Tek Yıllık Baklagil Yembitkilerinin Yazlık Adaptasyonuna Yönelik Bir Araştırma. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 11: 145-156.
İptaş S, Büyükburç U ve Yılmaz M (1994). Tokat ve yöresinde tek yıllık baklagil yem bitkilerinin kışlık adaptasyonuna yönelik araştırmalar. Çayır-Mera Yem Bitkileri Bildirileri. E. Ü. Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bilimi Derneği. Tübitak ve Üsigem Cilt III. 17-21 s. Bornova,İzmir.
Jedel PE, Helm JH (1993). Forage Potential of Pulse-Cereal Mixtures In Central Alberta. Canadian Journal of Plant Science. 73(2): 437-444.
Kavut, Y.T., Çelen, A. E., Çıbık, Ş.E. ve Urtekin, M. A., 2016. Ege Bölgesi koşullarında farklı sıra arası mesafelerinde yetiştirilen bazı yem bezelyesi (*Pisum arvense* L.) çeşitlerinin verim ve diğer bazı özellikleri üzerine bir araştırma. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25 (Özel sayı-2):225-229.
Tan, M., Koç, A. and Dumlu Gul, Z., 2012. Morphological characteristics and seed yield of East Anatolian local forage pea (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.) ecotypes. Turkish Journal of Field Crops. 17(1):24-30.
Tekeli AS ve Ateş E (2002). Yield and Its Components in Field Pea (*Pisum arvense* L.) Lines. Journal of Central European Agriculture, Volume 4 (2003) No: 4.
Tekeli, A.S. and Ateş, E., 2003. Yield and its components in field pea (*Pisum arvense* L.) lines. Journal of Central European Agriculture, 4(4): 312-318
Tekeli AS, Ateş E 2011. Baklagil Yem Bitkileri (Yenilenmiş II. Baskı). Sevil Grafik Tasarım ve Cilt Evi, Tekirdağ, 166 s.
Timurağaoğlu KA, Altınok S 2004. Ankara Koşullarında Yem Bezelyesi Hatlarında Yem ve Tane Verimleri. Tarım Bilimleri Dergisi, 10: 457-461.
Turk M, Albayrak S, Yüksel O 2011. Effect of Seeding Rate on The Forage Yields and Quality in Pea Cultivars of Differing Leaf Types. Turkish Journal of Field Crops, 16: 137-141.
Uçar İ (l99l). Konya-Kadınhanı Yöresinde Nadas Alanlarının Bazı Baklagil Yem Bitkilerinin Yetiştirilmesinde Kullanılması. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı. Köy Hizmetleri Genel Müd. Konya Araştırma Enst. Müd. Genel Yayın No:l36, Konya.
Uzun A, Bilgili U, Sincik M, Filya İ. ve Açıkgöz E (2003). Farklı Yaprak Tiplerindeki Yemlik Bezelye Hatlarının Verim ve Bazı Kalite Özellikleri. Türkiye 5. Tarla Bitkileri Kongresi Cilt I Tarla Bitkileri Islahı. (13 – 17 Ekim 2003) S. 519 – 522, Diyarbakır.

Uzun A, Bilgili U, Sincik M, Filya I, Açıkgöz E 2005. Yield and Quality of Forage Type Pea Lines of Contrasting Leaf Types. European Journal of Agronomy, 22: 85-94.
Uzun, A., Gün, H. ve Açıkgöz, E., 2012. Farklı gelişme dönemlerinde biçilen bazı yem bezelyesi (*Pisum sativum* L.) çeşitlerinin ot, tohum ve ham protein verimlerinin belirlenmesi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 26 (1):27-38

NEW RECORD OF *EUSTIGMAEUS SETIFERUS* (ACARI, STIGMAEIDAE) IN TURKEY

TÜRKİYE'DEN *EUSTIGMAEUS SETIFERUS* TÜRÜNÜN (ACARI, STIGMAEIDAE) YENİ KAYDI

Salih DOĞAN
Prof. Dr., Erzincan Binali Yıldırım University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Biology, Erzincan, Turkey
Sibel DOĞAN
Dr., Erzincan Binali Yıldırım University, Vocational School of Health Services, Department of Medical Services and Techniques, Erzincan, Turkey
Orhan ERMAN
Prof. Dr., Fırat University, Faculty of Sciences, Department of Biology, Elazığ, Turkey

ABSTRACT
The family Stigmaeidae is the largest group in the raphignathoid mites (Acari, Raphignathoidea) and includes about 600 species in 33 valid genera. Among them, with 131 species *Eustigmaeus* Berlese is the second largest genus in this family. In Turkey, 25 species of the genus *Eustigmaeus* were recorded up to now. During the examination of mite specimens collected from Erzincan province and Harşit Valley, an additional species, *E. setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab, has been found. This species was only given before from Iran. *E. setiferus* is herein reported for the first time from Turkey. In the present work, this species is described, illustrated and photographed based on the adult females.

Key words: Mite, New Record, *Eustigmaeus*, Turkey.

ÖZET
Geçerli 33 cins ve yaklaşık 600 türü ile Stigmaeidae familyası raphignathoid akarlar (Acari, Raphignathoidea) içerisindeki en büyük gruptur. *Eustigmaeus* Berlese 131 türle bu familya içerisinde en büyük ikinci cinsi oluşturmaktadır. Türkiye'den şimdiye kadar *Eustigmaeus*'a ait toplam 25 tür kaydedilmiştir. Erzincan ili ve Harşit Vadisi'nden toplanan akarların incelenmesi sırasında *E. setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab türü bulunmuştur. Bu tür şimdiye kadar sadece İran'dan bilinmektedir. Bu çalışma ile *E. setiferus* Türkiye'den ilk kez rapor edilmiştir. Bu çalışmada, *E. setiferus*'un tanımı dişi örnekler üzerinden yapılmış, özgün şekilleri ve fotoğrafları verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akar, Yeni Kayıt, *Eustigmaeus*, Türkiye.

INTRODUCTION

Stigmaeidae Oudemans is a family within the superfamily Raphignathoidea. Many species of the family are free-living predators (Fan and Zhang 2005, Fan and Flechtmann 2015, Fan et al. 2016). This family consists of 33 valid genera. Among them, *Eustigmaeus* Berlese is the second largest genus and contains more than 130 species (Fan et al. 2016, Khaustov 2019, Akyol 2019, Doğan et al. 2019).

Up to now, 25 species of the genus *Eustigmaeus* are known from Turkey (Doğan 2007, Erman et al. 2007, Dilkaraoğlu et al. 2016, Akyol 2019). In this study, *E. setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab is given from Erzincan and Harşit Valley, Turkey. *E. setiferus* is re-described and illustrated here. With the present work, it is aimed to contribute to the knowledge on the mite diversity in Turkey.

MATERIAL AND METHODS

Mites were extracted with aid Berlese-Tullgren funnels, cleared in 60% lactic acid and mounted on microscopic slides in Hoyer's medium. Drawings were made with the aid of a drawing tube attached to a Leica DM 4000B phase-contrast light microscope. All measurements were given in micrometers (µm) by using Leica Application Suite (LAS) Software Version 3.8. Mean values are given first and the range is given parenthetically. Dorsal and leg setal designations follow Kethley (1990) and Grandjean (1944),

respectively. Specimens examined were deposited in the collection of the Acarology Laboratory of Erzincan Binali Yıldırım University, Turkey (EBYU).

RESULTS

Systematics

Family: Stigmaeidae Oudemans
Genus: *Eustigmaeus* Berlese

***Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab**

Eustigmaeus setiferus Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab, 2011, p. 212, Figs 1-9.

Female (Figures 1-10) (n=5)

Idiosoma oval. Length of body (excluding gnathosoma) 283 (251-305), 216 (200-236) wide.

Dorsum (Figures 1, 5) – Dorsum covered with two dorsal shields, with polygonal dimples, without vacuoles; propodosomal shield triangular, with protuberance in front and bearing four pairs of setae (*vi*, *ve*, *sci* and *sce*) and one pair of eyes present, post ocular bodies (*pob*) absent (fig 7). Hysterosomal shield bearing six pairs of setae (c_1, d_1, d_2, e_1, e_2 and f_1). Suranal shield bearing two pairs of setae (h_1 and h_2); dorsal body setae bushy and bulbous distally (fig. 9). Lengths and distances of dorsal idiosomal setae as follows: *vi* 30 (27-33), *ve* 29 (28-33), *sci* 29 (28-30), *sce* 27 (26-28), c_1 24 (23-25), c_2 44 (43-46), d_1 30 (27-35), d_2 27 (26-28), e_1 32 (31-33), e_2 27 (26-28), f_1 46 (44-48), h_1 37 (35-39), h_2 36 (35-38), *vi*–*vi* 32 (29-34), *ve*–*ve* 80 (78-83), *vi*–*ve* 28 (25-33), *sci*–*sci* 143 (136-149), *ve*–*sci* 32 (30-34), *sce*–*sce* 179 (171-185), *sci*–*sce* 32 (30-34), c_1–c_1 55 (48-57), d_2–d_2 196 (188-201), c_1–d_1 46 (41-48), c_1–d_2 71 (67-77), d_1–d_1 62 (57-66), d_2–d_1 67 (61-75), e_2–e_2 167 (157-174), d_2–e_2 58 (50-62), d_1–e_1 72 (69-74), d_1–e_2 61 (57-63), e_1–e_1 91 (82-100), e_2–e_1 51 (48-54), f_1–f_1 56 (53-58), e_1–f_1 32 (31-33), e_2–f_1 81 (76-87), f_1–h_1 17 (11-23), f_1–h_2 14 (10-17), h_1–h_1 28 (25-30), h_2–h_2 78 (71-80), h_1–h_2 23 (21-24).

Venter (Figures 2, 6) – The humeral shields bearing c_2. Coxisternal shields entire, vaguely reticulated and bearing three pairs of setae (1*a*, 3*a* and 4*a*). Lengths and distance of these setae: 1*a* 10 (9-11), 3*a* 11 (9-13), 4*a* 10 (8-11), 1*a*–1*a* 29 (20-34), 3*a*–3*a* 34 (32-36), 4*a*–4*a* 20 (19-23). Aggenital shields smooth and with three pairs of setae ($ag_{1\text{-}3}$). Three pairs of pseudanal setae ($ps_{1\text{-}3}$) present. Dimensions of setae as follows: ag_1 8 (7-9), ag_2 8 (8-9), ag_3 8 (7-9), ps_1 9 (9-10), ps_2 10 (8-11), ps_3 11 (9-12).

Gnathosoma 60 (59-60), chelicerae 65 (58-71), palp 105 (103-107) long. Subcapitulum with two pairs of adoral setae ($or_{1,2}$) and two pairs of subcapitular setae (*m*, *n*). Length and distance of subcapitular setae, *m* 12 (11-12), *n* 10 (9-12), *m*–*m* 17 (16-19), *n*–*n* 21 (19-22), *m*–*n* 11 (10-12).

Legs (Figures 3, 4) – Leg I 163 (159-166), leg II 142 (139-145), leg III 147 (143-152), leg IV 168 (164-174) long. Counts of setae and solenidia on legs I-IV: coxae: 2–2–2–2, trochanters: 1–1–2–1, femora: 6–5–3–2, genua: 3(+1κ)–3(+1κ)–1–1, tibiae: 5(+1φ+1φρ)–5(+1φρ)–5(+1φρ)–5(+1φρ), tarsi: 13(+1ω)–8(+1ω)–7(+1ω)–7.

Male and immature stages: Unknown.

Material examined: 2 females from soil under *Astragalus membranaceus*, 2 females from grassy soil and litter under *Pinus* sp., 1 female from soil and litter under *Quercus* sp., 40°22'01"N 39°49'19"E, 1826 m a.s.l., 11 October 2013, 2 females from grassy moss, 40°22'21"N 39°49'18"E, 1802 m a.s.l., 28 October 2013, 3 females from under grassy litter *Cornus* sp., 40°22'17"N 39°49'19"E, 1820 m a.s.l., 8 March 2014, 1 female from moss and litter under *Pinus* sp., 40°22'01"N 39°49'19"E, 1826 m a.s.l., 28 March 2014, 2 females from litter under *Populus* sp., 40°22'17"N 39°49'00"E, 1800 m a.s.l., 11 April 2014, Vauk Gate, Harşit Valley, TURKEY. 7 females from soil and litter under *Pinus* sp., 39°45'08"N 39°29'17"E, 1210 m a.s.l., 6 November 2014, İnönü Neighbourhood, 4 females from soil, 39°39'37"N 39°29'27"E, 1287 m a.s.l., 15 March 2015, Binkoç Village, 3 females from soil and litter under *Cupressus* sp., 39°39'37"N 39°29'27"E, 1287 m a.s.l., 15 March 2015, Ergenekon Neighbourhood, Erzincan, TURKEY.

DISCUSSION

Eustigmaeus setiferus was only known from Iran (Bagheri et al. 2011, Gheblealivand et al. 2011, Beyzavi et al. 2013, Rahmati et al. 2015, Fan et al. 2016), but now it is also part of the mite fauna of Turkey with this study.

This species is very similar to *E. dogani* Khanjani, Asali Fayaz, Mirmoayedi & Ghaedi and *E. sculptus* Doğan, Ayyıldız & Fan in that femur II bearing five setae, dorsal setae bushy, the coxisternal shields entire and reticulated. However, it can be distinguished from *E. dogani* by dorsal shields without vacuoles (Fig. 8), from *E. sculptus* by dorsal shields without vacuoles, dorsal setae with a big bulb distally (Fig. 9) and in having eight simple setae on tarsus II (Doğan et al. 2003, Khanjani et al. 2011). *E. setiferus* also closely resembles *E. kulaensis* Akyol in that the dorsal shields without vacuoles, but it differs from *E. kulaensis* by femur II bearing five setae and dorsal setae with a big bulb distally (Akyol 2019).

The Turkish specimens of *E. setiferus* generally resemble the type specimens, but humeral setae in some Turkish specimens distally bear a big bulb as in Iranian specimens whereas no bulb in some specimens (Fig. 10).

ACKNOWLEDGEMENT

Some of mite materials used in this study are obtained from a research project (№ 113Z094) that was supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK).

REFERENCES

Akyol M. (2019). A new species of the genus *Eustigmaeus* (Berlese) (Acari: Stigmaeidae) from Manisa province, Turkey. *Systematic and Applied Acarology*, 24(6), 971-976.

Bagheri M., Saber M., Ueckerman, E.A., Ghorbani H. & Navae-Bonab R. (2011). *Eustigmaeus setiferus*, n. sp. (Acari: Stigmaeidae) from Iran. *International Journal of Acarology*, 37, 212-215.

Beyzavi G., Ueckerman E.A., Faraji F. & Ostovan H. (2013). A catalog of Iranian prostigmatic mites of superfamilies Raphignathoidea & Tetranychoidea (Acari). *Persian Journal of Acarology*, 2 (3), 389-474.

Dilkaraoğlu S., Doğan S., Erman O., Sevsay S. & Adil S. (2016). Stigmaeid mites (Acari: Raphignathoidea: Stigmaeidae) of Harşit Valley and Örümcek Forests (Turkey). *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 9, 10-72.

Doğan S. (2007). Checklist of raphignathoid mites (Acari: Raphignathoidea) of Turkey. *Zootaxa*, 1454, 1-26.

Doğan S., Ayyildiz N. & Fan Q.-H. (2003). Descriptions of two new species and a newly recorded species of *Eustigmaeus* from Turkey (Acari: Stigmaeidae). *Systematic and Applied Acarology*, 8, 131-144.

Doğan S., Doğan S. & Erman 0. (2019). First description of the deutonymph of *Eustigmaeus turcicus* Doğan and Ayyıldız (Acari: Stigmaeidae). *Acta Biologica Turcica*, 32 (4), 194-197.

Erman O., Özkan M., Ayyıldız N. & Doğan S. (2007). Checklist of the mites (Arachnida: Acari) of Turkey, Second supplement. *Zootaxa*, 1532, 1-21.

Fan Q.-H. & Flechtmann C.H.W. (2015). Chapter 7. Stigmaeidae. In: Carrillo D, Moraes GJ de, Peña J, editors. Prospects for Biological Control of Plant Feeding Mites and Other Harmful Organisms. Vol. 19. Springer. p. 185-206.

Fan Q.-H., Flechtmann C.H.W. & De Moraes D.J. (2016). Annotated catalogue of Stigmaeidae (Acari: Prostigmata), with a pictorial key to genera. *Zootaxa*, 4176, 1-199.

Fan Q.-H. & Zhang Z.-Q. (2005) Raphignathoidea (Acari: Prostigmata). Fauna of New Zealand 52, 400

Gheblealivand S.S., Bagheri M. & Ghorbani H. 2011. Raphignathoidea (Acari: Trombidiformes) mite fauna of Bonab and Malekan orchards and crop fields. Proceedings of the 2nd Iranian Pest Management Conference. Kerman, Iran, p. 69.

Grandjean F. (1944). Observations sur les acariens de la famille des Stigmaeidae. *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, 26, 103-131.

Kethley J. (1990). Acariformes, Prostigmata. In: Dindal DL, editor. Soil Biology Guide. Wiley, New

York: p. 667-756.
Khanjani M., Asali Fayaz B., Mirmoayedi A. & Ghaedi B. (2011) A new species of the genus *Eustigmaeus* (Berlese) (Acari: Stigmaeidae) From Western Iran. *International Journal of Acarology*, 37(5), 455-460.
Khaustov A.A. (2019). Contribution to systematics of the genus *Eustigmaeus* (Acari: Stigmaeidae) of Russia. *Acarologia*, 59(1), 152-173.
Rahmati M., Kheradmand K., Jafari S. & Bagheri M. (2015). Fauna of Stigmaeidae and Cryptognathidae (Acari: Trombidiformes) of Lorestan province, with two new records for Iran fauna. *Journal of Crop Protection*, 4 (3), 409-418.

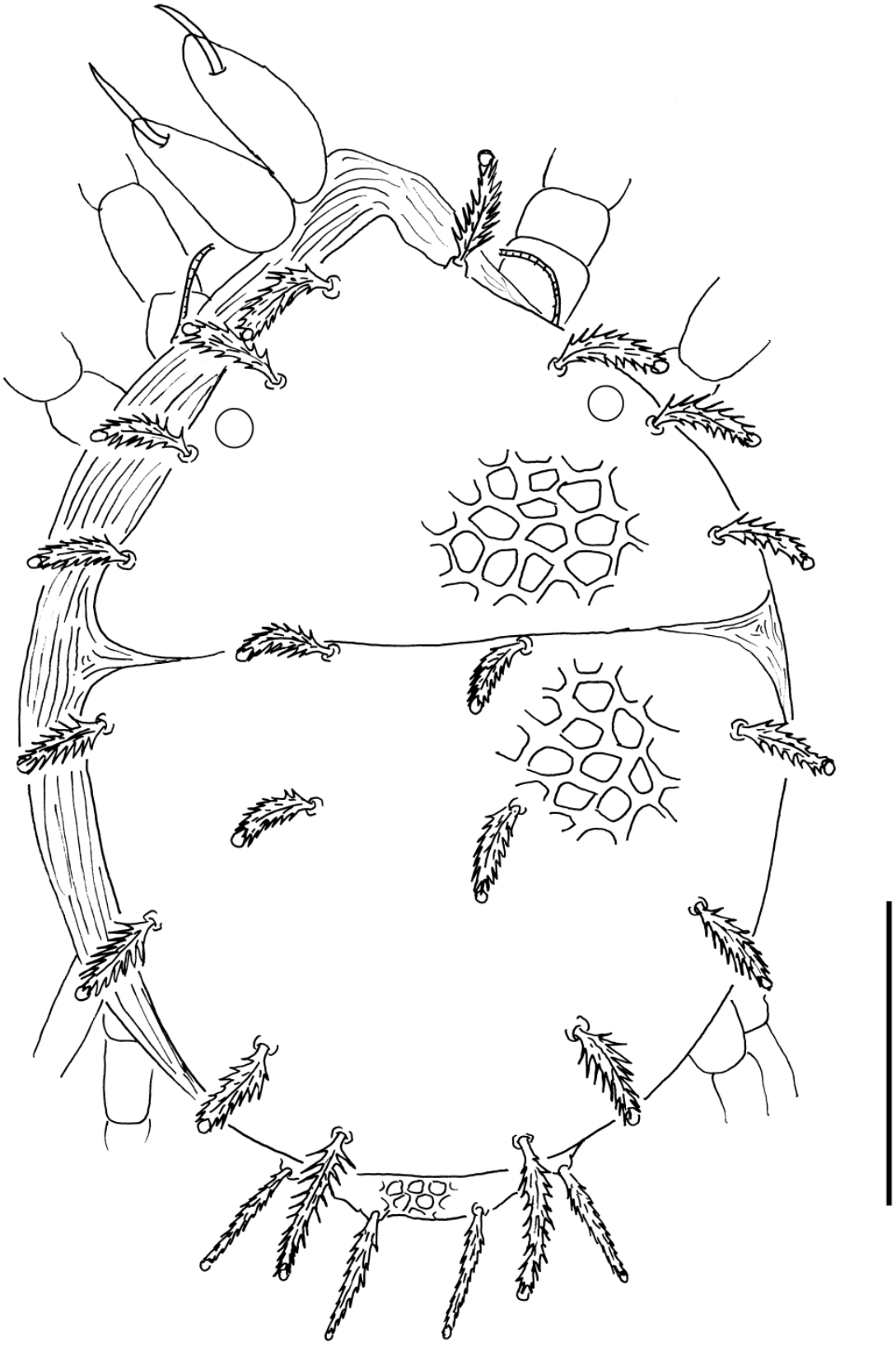


Figure 1. *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). Idiosoma, dorsal view. Scale 100 µm.

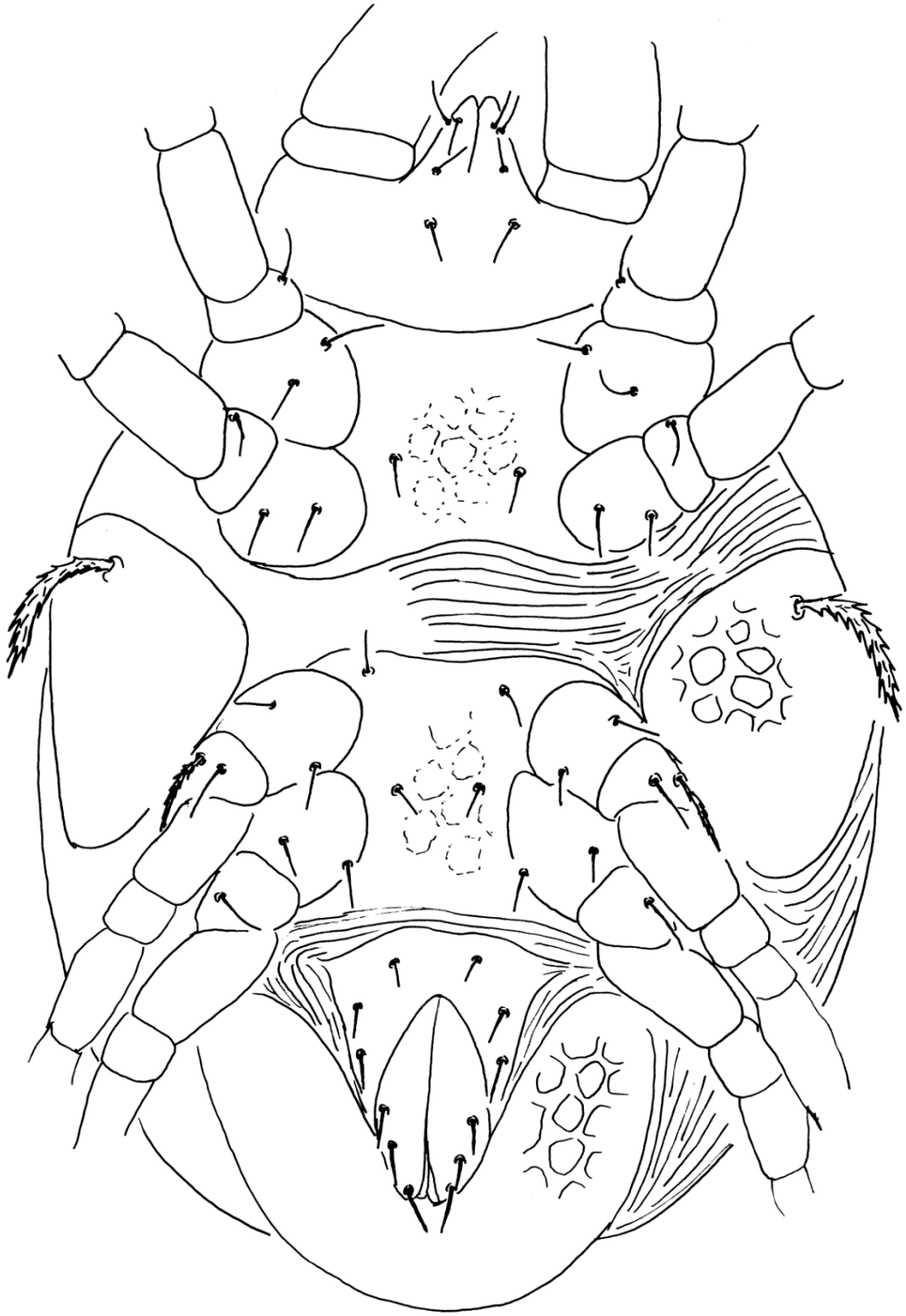


Figure 2. *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). Idiosoma, ventral view. Scale 100 µm.

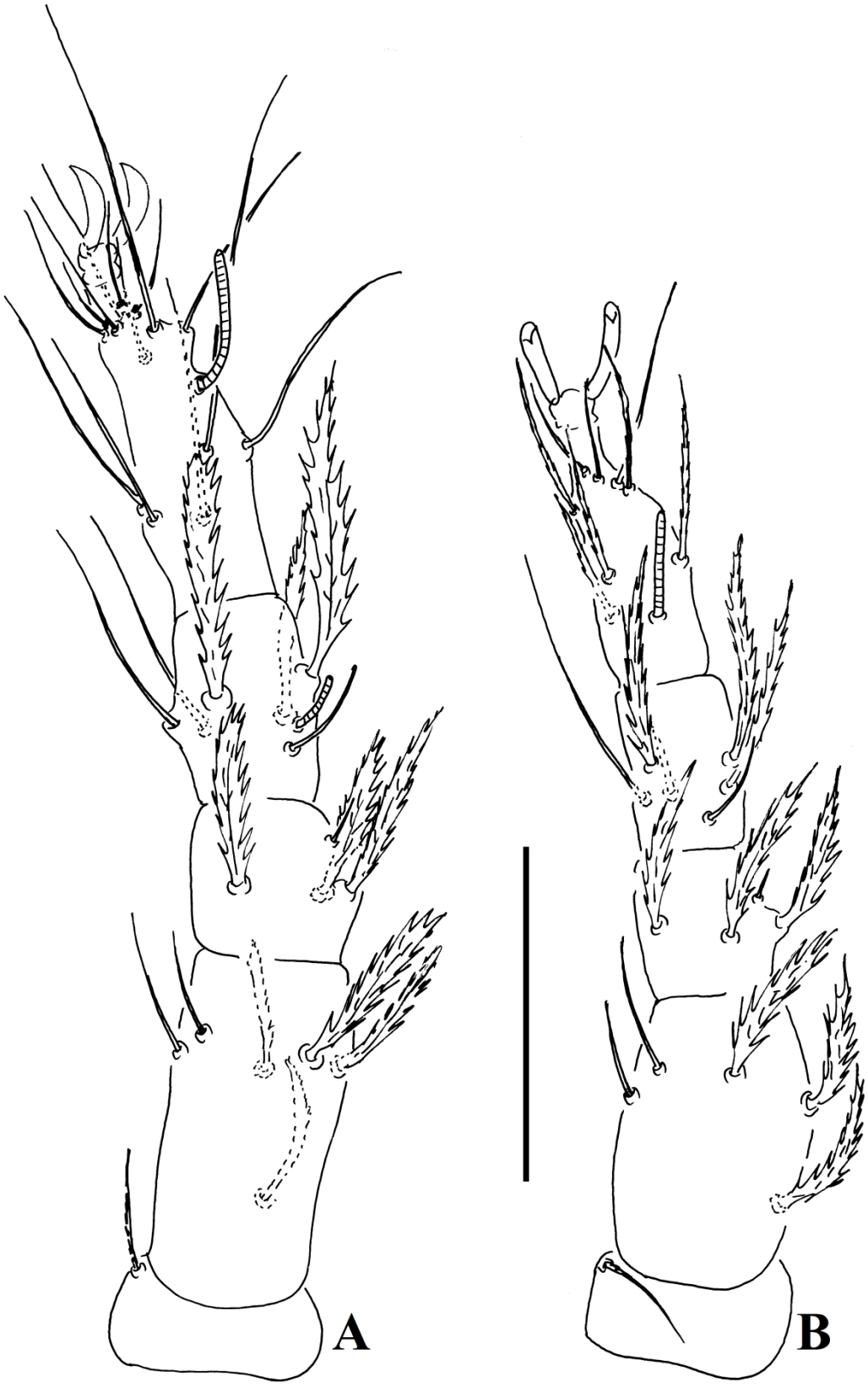


Figure 3. *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). A) Leg I, B) Leg II. Scale 40 µm.

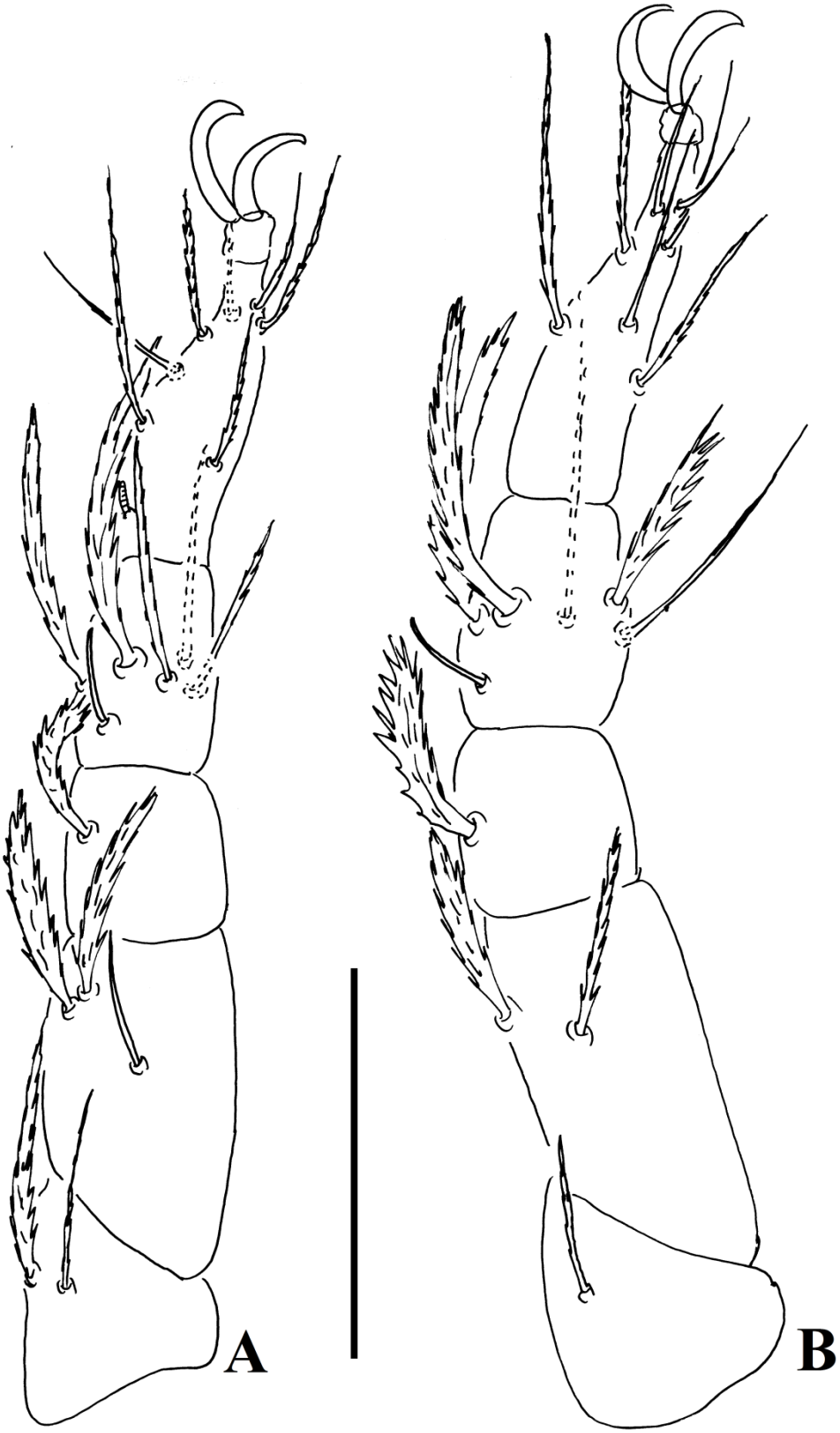


Figure 4. *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). A) Leg III, B) Leg IV. Scale 40 µm.

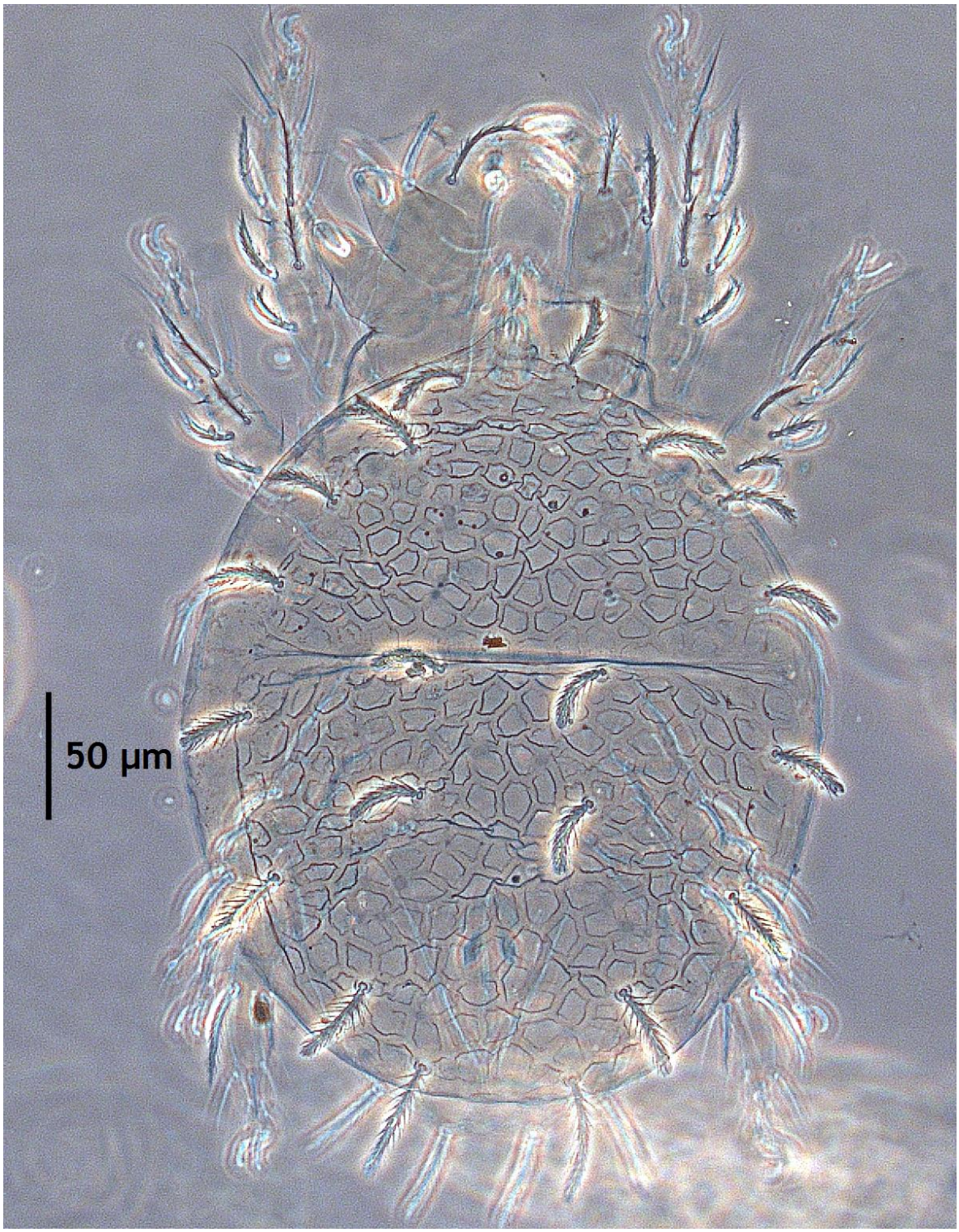


Figure 5. Phase-contrast micrograph of *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). Idiosoma, dorsal view.

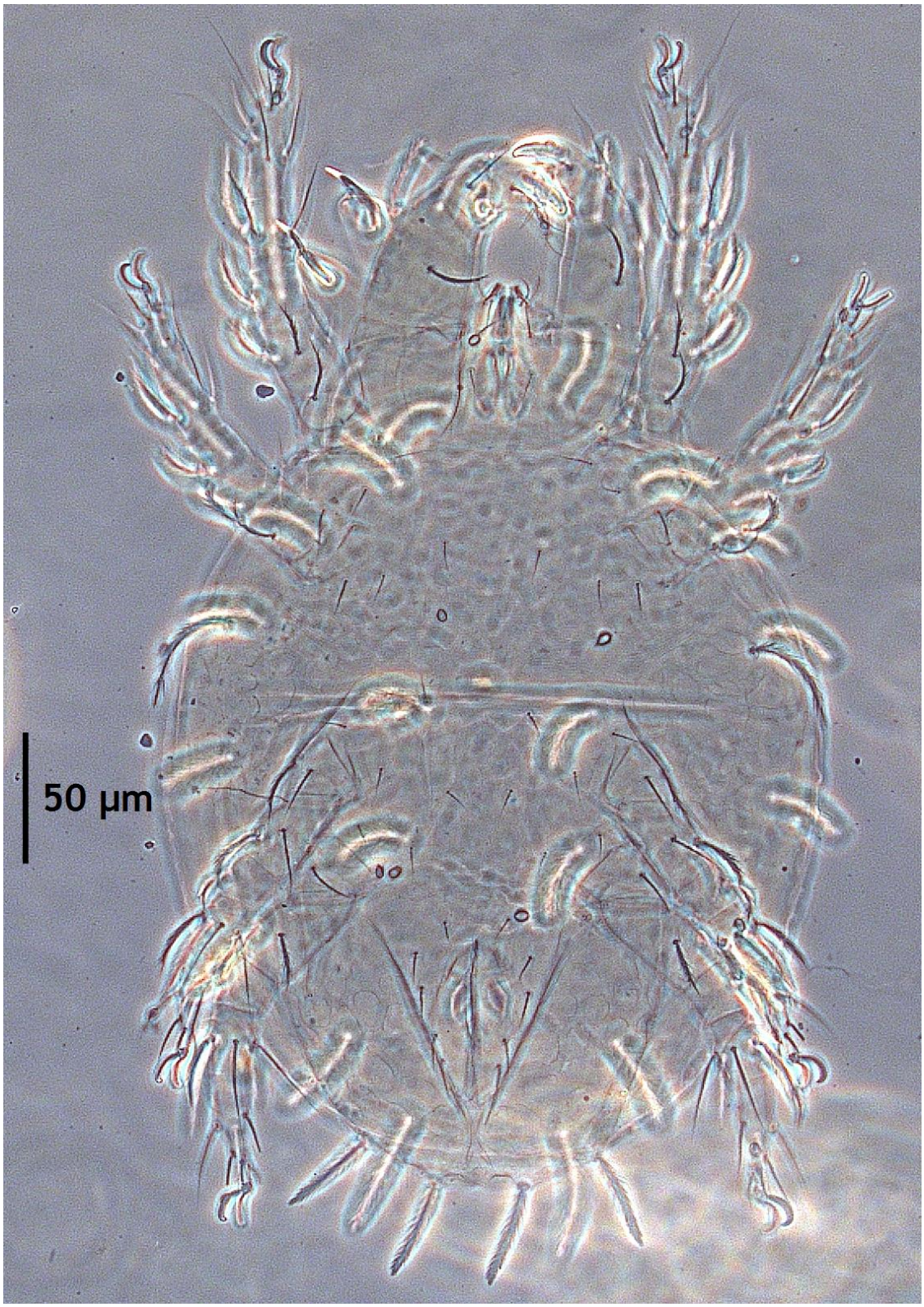


Figure 6. Phase-contrast micrograph of *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). Idiosoma, ventral view.

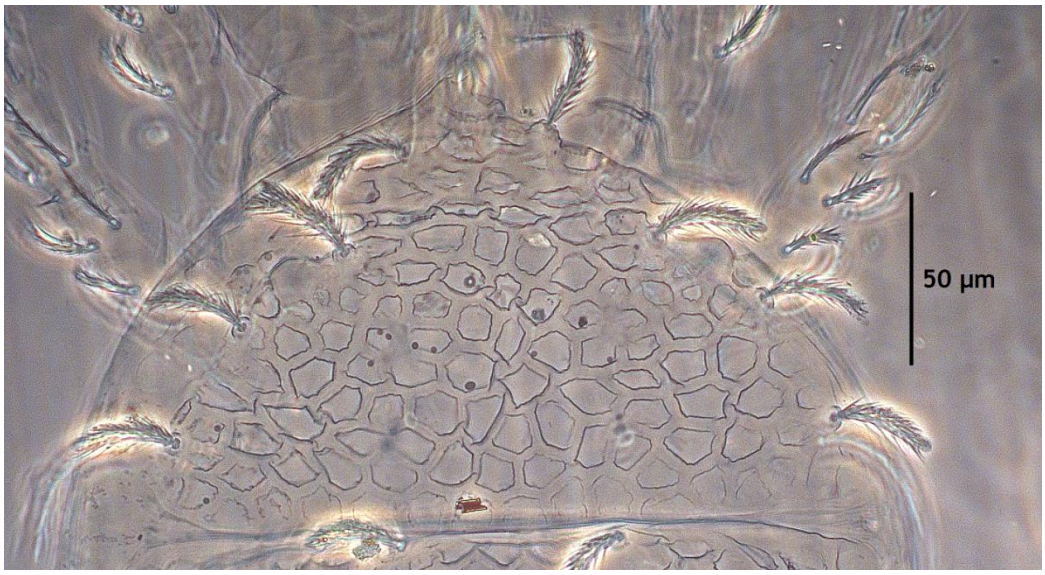


Figure 7. Phase-contrast micrograph of *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). Propodosomal shield.

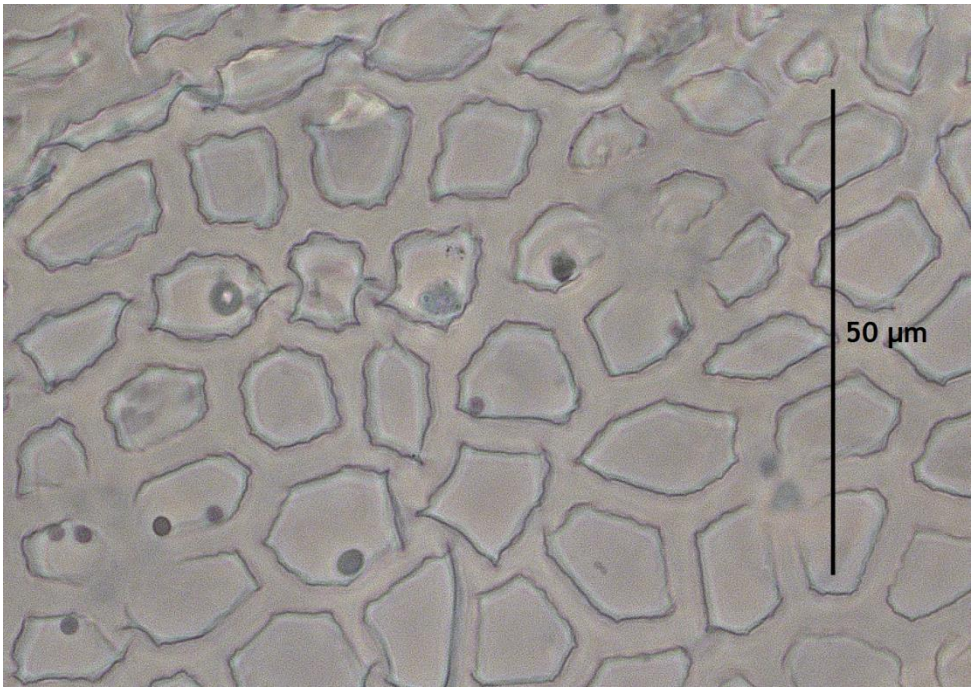


Figure 8. Phase-contrast micrograph of *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). Dorsal pattern.

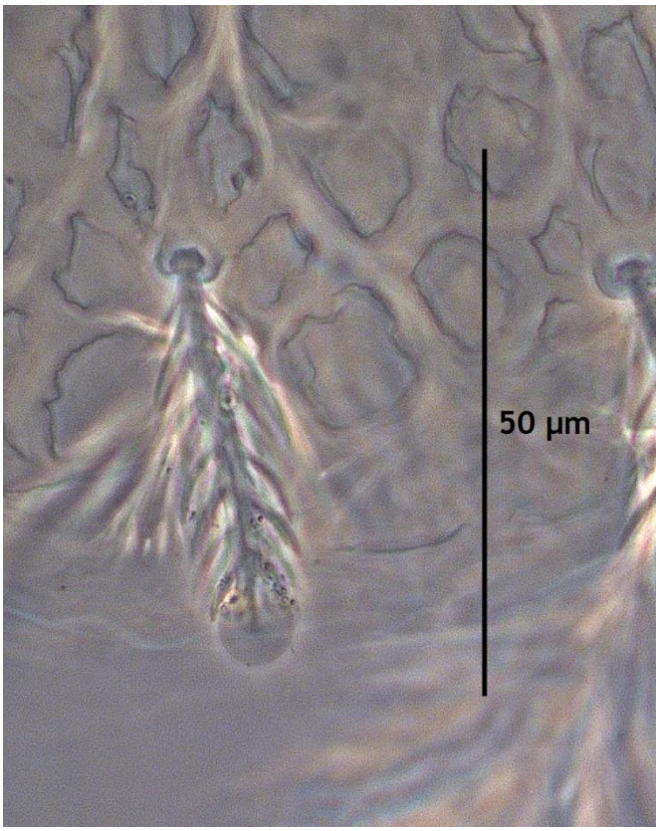


Figure 9. Phase-contrast micrograph of *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). Dorsal body setae.

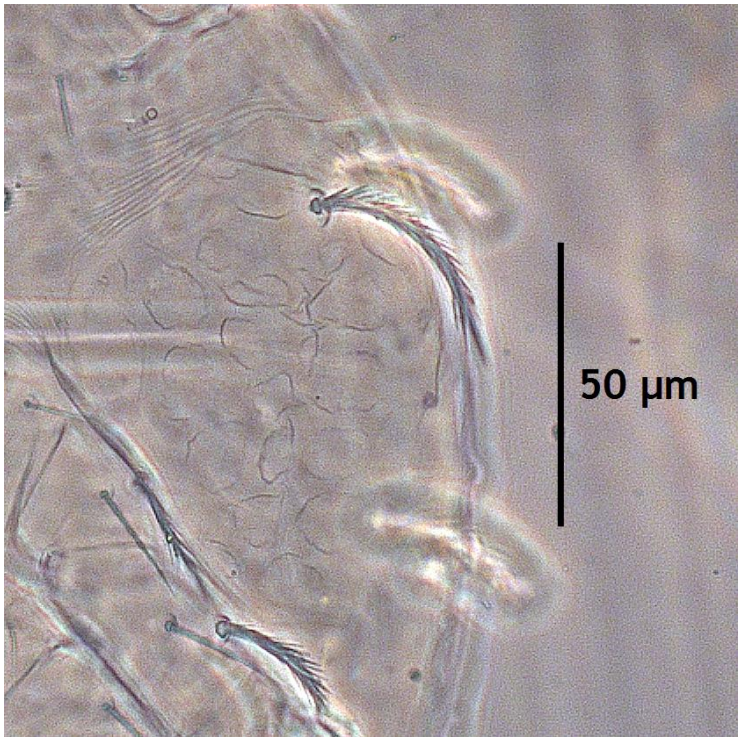


Figure 10. Phase-contrast micrograph of *Eustigmaeus setiferus* Bagheri, Saber, Ueckermann, Ghorbani & Bonab (Female). Humeral shield and humeral seta.

KURU İNCİRLERDE AFLATOKSİN ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ
METHODS OF MEASUREMENT OF AFLATOXIN IN DRIED FIGS

Senem ÖZTÜRK KÖSE
Adnan Menderes Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı
H. Halil BIYIK
Prof. Dr., Adnan Menderes Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı

ÖZET
Aflatoksinler *Aspergilllus* türü fungusların bazıları tarafından üretilen sekonder metabolitlerdir. Aflatoksinlerin insan ve hayvan sağlığı üzerine kanserojen, mutajenik, teratojenik ve immünosüpresif aktivite dahil olmak üzere çeşitli toksik etkileri bilinmektedir. *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus* tarafından üretilen aflatoksinler, en tehlikeli mikotoksinler olarak kabul edilmektedir. Karaciğer AF için birincil hedef organdır. Aflatoksin ile kontamine olmuş gıdaların uzun süreli alımı karaciğer hasarı gibi karaciğer üzerinde olumsuz etkilere neden olur. Türkiye kuru incir ihracatında dünyada ilk sırayı almaktadır. Ancak kuru incirlerde bulunan aflatoksinler kuru incir ihracatını olumsuz etkilemektedir. Her yıl yüksek tonlarda aflatoksinli incir gümrük kapılarından ya da yurtdışından geri dönmektedir Ülke ekonomisi açısından öneme sahip olan bu üründeki aflatoksin belirlemede kullanılan yöntemlerinin güvenilir olması büyük önem taşımaktadır.

Bu derlemede, aflatoksin belirleme yöntemleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemler ve metotlar hakkında bilgi verilmiştir. Şuan kullanılan geçerli yöntem kromotografik yöntemler olmakla birlikte Elisa metodu ve aflatoksin test kitleri uygulamaları da bulunmaktadır. Bu bağlamda ihraç edilecek ürünlerin doğru ve güvenilir analizlerinin yapılması önem taşır. Bugüne kadar birçok yöntem kullanılmıştır. Günümüzde yapılan çalışmalar farklı olmakla birlikte doğru, hızlı ve kaliteli sonuç alabilmek üzerine yoğunlaşmıştır.

Anahtar kelimeler: Aflatoksin, Kuru İncir, Analiz, Metot

ABSTRACT
Aflatoxins are secondary metabolites produced by fungi of the genus *Aspergilllus*. Various toxic effects of aflatoxins are known, including carcinogenic, mutagenic, teratogenic and immunosuppressive activity on human and animal health. Aflatoxins produced by *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus* are considered the most dangerous mycotoxins. The liver is the primary target organ for AF. Prolonged intake of aflatoxin-contaminated foods has adverse effects on the liver, such as liver damage. Turkey takes first place in the export of dried figs in the world. However, aflatoxins in dried figs negatively affect the export of dried figs. High tonnes of aflatoxin figs return every year at customs gates or from abroad.

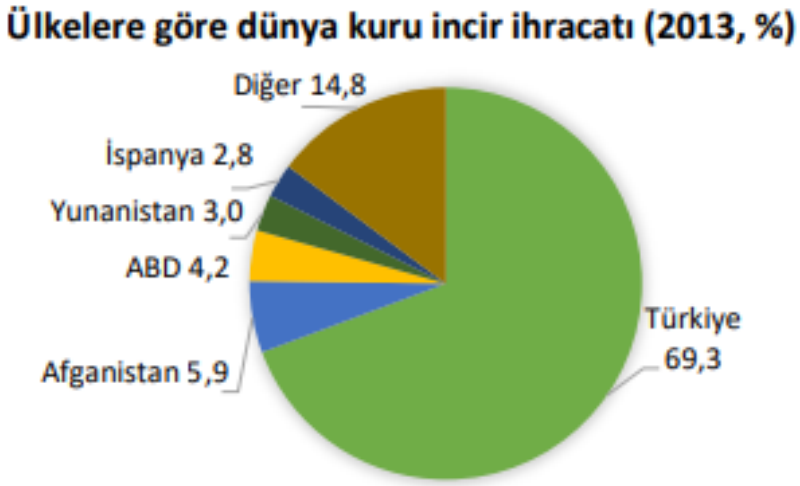
In this review, aflatoxin determination methods are examined comparatively. Information is given about commonly used methods and methods. Although the current method is chromotographic methods, Elisa method and aflatoxin test kits are also available. In this context, it is important to make accurate and reliable analysis of the products to be exported. Many methods have been used to date. Today, the studies are different but focused on getting accurate, fast and high quality results.

Key Words: Aflatoxin, Dry Fig, Analysis, Method

GİRİŞ
Kuru incir, kuru meyve ihracatında Türkiye'nin önemli tarımsal ürünleri arasında yer almaktadır. FAO verilerine göre dünyada (2012-2013 yılları) ortalama 102 bin ton kuru incir ihracatı yapılmakta olup, 2013 yılında bunun yaklaşık %64'ü Türkiye tarafından gerçekleştirilmiştir. İncir döviz girdisi sağlamasının yanında gelir ve istihdam sağlama açısından da Türkiye için önem arz eden bir üründür

(TAGEM) (Grafik 1). Tarım ve orman bakanlığının yayınladığı verilere göre 2018 yılında meyve veren toplam incir ağacı sayısı yaklaşık 10.000 adet civarındadır. 2018 yılı incir üretimi ise 300.000 ton olarak gösterilmiştir (Tablo 1). Son yıllara ait kuru incir ihracat raporlarına bakıldığında ise 2018 yılında 5000 ton kuru incir ihracatı yapılmış ve 21 milyon dolarlık kazanç elde edildiği görülmüştür (Ege İhr. Bir.) (Tablo 2).

Grafik 1: Ülkelere göre kuru incir ihracatı(TAGEM)



Tablo 1: Yıllara Göre İncir Ağaç ve Üretim Rakamları (Tarım ve Orman Bakanlığı)

Yıllar	İncir - Figs		
	Ağaç sayısı Number of trees (Bin-Thousand)		Üretim
	Meyve veren Bearing	Meyve vermeyen Non bearing	Ton Production (Tonnes)
2010	9 301	805	254 838
2011	9 391	984	260 508
2012	9 455	933	275 002
2013	9 647	859	298 914
2014	9 747	927	300 282
2015	9 747	938	300 600
2016	9 713	983	305 450
2017	9 730	1 019	305 689
2018	9 930	1 009	306 499

Tablo 2: Kuru İncir İhracatında İlk 5 Ülke (Ege İhracatçı Birlikleri)

ÜLKE ADI	**01.01.2018-31.01.2018** MİKTAR (KG)	**01.01.2018-31.01.2018 TUTAR($)**
ABD	1.027.419	4.017.497
FRANSA	487.454	2.437.499
ALMANYA	346.181	1.531.538
JAPONYA	106.375	728.412
BİR. ARAP EMİR.	119.806	701.671
DİĞER	2.639.116	11.092.435
TOPLAM	**4.726.351**	**20.509.052**

Kuru incirlerdeki aflatoksin sorunu ilk kez 1972 yılında Danimarka'ya ihraç edilen Türk kuru incirlerinde yüksek miktarda (938 ppb) aflatoksin saptanması ile başlamış, ancak ilgili ülke tarafından söz konusu incirlerin, Noel nedeniyle tüketilmiş olmalarından dolayı iade edilmedikleri ve Türkiye'den ihraç edilecek incirlede aflatoksin kontrolü yapılması gerektiği belirtilmiştir (Stroka, 2000).

Aflatoksinler, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus* ve *Aspergillus nomius* fungusları tarafından üretilen en baskın ve yüksek toksik mikotoksinlerdir (Bhat, Rai ve Karim, 2010). Aflatoksin B1, B2, G1, G2; M1 ve M2 en önemlileridir. Dört ana AF arasında, B1 toksisitesi arsenikten 60 kat daha yüksek olan en toksik bileşiktir (Geng ve ark.).Kanserojen, mutajenik ve teratojenik olduğu düşünülen aflatoksinlerin akut veya kronik karaciğer hastalıklarına yol açtığı bilinmektedir. Aflatoksinler arasında AFB1, doğada en baskın ve en güçlü kanserojen maddeler olarak kabul edilir (Murphy ve ark. 2006).

Bugüne kadar aflatoksinlerin kalitatif ve kantitatif analizleri için ince tabaka kromatografisi (TIC) enzim bağlı immün sorbent deneyi (ELISA), floresans detektörü ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC-FLD) ve tandem kütle spektrometresi (LC-MS ile birleştirilmiş sıvı kromatografisi) -MS) gibi birçok yöntem geliştirilmiştir (Geng ve ark.)

YÖNTEM

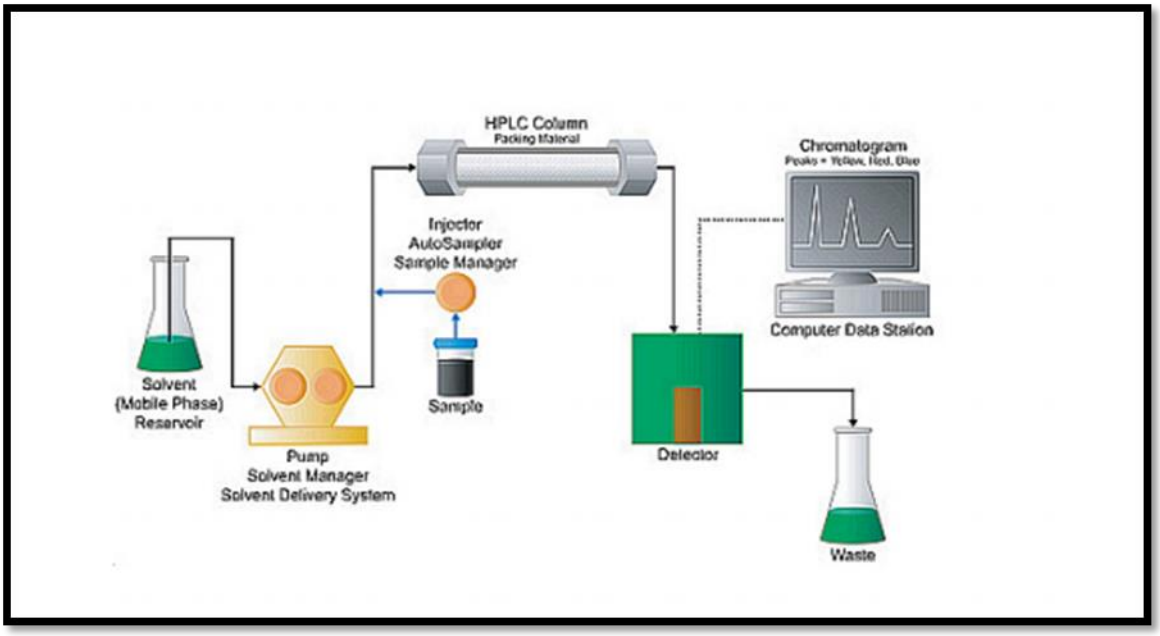
1. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Analizi

HPLC yöntemi kuru incirde aflatoksinin belirlenmesinde en sık kullanılan metottur. HPLC çalışma prensibi olarak yüksek basınç altında hareketli bir faz yardımıyla aranılan analitin (aflatoksin) ayırıcı bir kolondan geçerek tespit edilmesi prensibine dayanır. Mevcut tüm analitik stratejiler arasında, HPLC-FLD, yüksek duyarlılığı, tekrar üretilebilirliği, basitliği ve düşük işletme maliyeti nedeniyle en popüler yöntemlerden biridir (Geng ve ark.). Kuru incir aflatoksin analizlerinde genel olarak uluslararası kabul görmüş standart metotlar kullanılır.

HPLC ile aflatoksin analizi işlem basamakları şu şekildedir; ekstraksiyon, süzme,imunoaffiniti kolon ile ayırım, enjeksiyon ve ölçüm. AOAC 999.07 metoduna göre ekstraksiyon aşamasında 50 gr kuru incir örneği ve üzerine 150 ml teknik metanol, 100 ml distile su ve 5 g tuz ilave edilir ve blendırda, 3 dk yüksek hızda karıştırılır. Bu karışım ince ve kaba filtre kağıtlarından geçirilir. Elde edilen süzüntüden 10 ml alınarak immünoaffinity kolondan (IAC) geçirilir. IAC daha sonra 20 ml saf su ile yıkanır ve 3-4 kez hava geçirilir. Aflatoksinleri viale toplamak için 1 ml HPLC saflıkta metanol IAC'dan 1 damla/saniye olacak şekilde geçirilir. Son olarak IAC'den 1 ml ultrasaf su geçirilerek örnek HPLC enjeksiyonuna hazır hale getirilir. Vialler otomatik örnekleyiciye aktarılarak analiz başlatılır. Her örnek için 20 µl enjeksiyon yapılır. Kolon fırını sıcaklığı 40 ^{0}C'dir.

HPLC'de yapılan ölçüm bilgisayar ekranında özel bir yazılım sayesinde pikler halinde görülür. Bu piklerden yapılacak hesaplama cihazda daha önce standart aflatoksin çözeltileri ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi ile otomatik olarak hesaplanır.

Şekil 1: HPLC cihazı parçalarını gösteren şema (Sirard)



HPLC cihazının 4 önemli kısmı bulunmaktadır. Bu kısımlar pompa, enjektör, kolon, dedektördür.

1.1. Pompa

Ana pompalama sistemi, enjektör, kromatografik sütun ve dedektör (ler) içinden sabit bir çözücü akışı sağlayabilen pompa (lar) dan oluşur. Pompalar, esas olarak kromatografik kolon akışına karşı direncin üstesinden gelmek için gereken yüksek bir basınç üretebilmelidir. Bu akış, hacimsel akış hızı U ile karakterize edilir. Geleneksel HPLC sistemlerinde, pompalar genellikle 0,1 mL / dak ve 10 mL / dak arasında sıvı akışı ve 6000 psi'ye (yaklaşık 400 bar) kadar basınç üretebilir (Moldoveanu ve David).

1.2.Enjektörler

Enjektörün rolü, mobil fazda, numuneyi içeren bir çözeltinin küçük, kesin olarak ölçülmüş bir hacmini eklemektir. Enjeksiyon tekrarlanabilir ve doğru şekilde yapılmalıdır. Enjeksiyonun tekrar üretilebilirliği özel bir öneme sahiptir ve modern enjektörler tipik olarak enjekte edilen hacimde% 0,5'den az RSD gösterir. Geleneksel HPLC sistemleri, 1 mL'den 100 mL'ye kadar örnek çözeltisine enjekte edebilen enjektörlere (veya özellikle sistemler)sahiptir, tipik hacimler 2 mL ve 20 mL arasındadır. (Moldoveanu ve David).

1.3. Kolon

Kolon tipik olarak sabit bir faz ile doldurulmuş metal (paslanmaz çelik) veya plastikten (örneğin polietereterketon, PEEK) yapılmış bir tüpten oluşur. Kolonun içindeki iki uçta, sabit fazın hareket etmesini önleyen özel fritler vardır ve dışarıdaki ise yüksek basınçlı boru ile bağlantıya izin veren bağlantı parçalarıdır. Ortak analitik kromatografik kolonların fiziksel boyutları değişkendir ve uzunluk (iç) için değerler 30 mm ila 250 mm arasında olabilir (ortak uzunluk 50, 100, 150 veya 250 mm'dir) ve iç çapları 1 mm ila 10 mm arasında olabilir (ortak çaplar 2,1, 3,0 veya 4,6 mm'dir) Bazı kromatografik sütunlar, iyi bir ayırma gerçekleştirmek için belirli bir sıcaklık gerektirir ve bu amaç için özel sütun fırınlar kullanılır. Yaygın kolon fırınları, kolon sıcaklığını ortamın yaklaşık 10- 80 - 100 ° C arasında bir aralıkta kontrol etme kabiliyetine sahiptir. (Moldoveanu ve David).

1.4. Dedektör

Kromatografik kolondan ayrıştırılan moleküler türlerin tespiti, çeşitli prensipler ve teknikler kullanılarak yapılabilir. HPLC'de mobil faz, ölçüm yapabilen bir dedektörden geçer. Tespit, numunenin moleküllerinin mobil fazdan farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olması gerçeğine dayanmaktadır (Moldoveanu ve David). HPLC cihazında kullanılan dedektörler iki çeşittir.

Genel amaçlı dedektörler, hareketli fazın kırma indisini, dielektrik sabitini ve yoğunluğunu ölçen dedektörlerdir.

- Kırma İndisi Dedektörü,
- Işın Dağıtma Dedektörü,
- Elektrokimyasal Dedektörler vs.

Özel amaçlı dedektörler, bir maddenin UV absorpsiyonunu, floresansını veya diffüzlenme akımını ölçer.

- IR Absorbans Dedektörleri,
- Floresans Dedektörleri ,
- UV Absorbans Dedektörleri,
- Filtreli UV Absorbans Dedektörleri,
- Monokromatorlu UV Absorbans Dedektörleri (Özpala)

Dedektör hassasiyeti, HPLC analizinde çok önemli bir faktördür. Bu hassasiyet, analit özellikleri, örnek matrisi, mobil faz özellikleri, dedektör ayarları ve dedektör üreticisi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu nedenlerden dolayı, HPLC kullanan analitik yöntemlerde, tespit limiti (LOD) ve niceleme limiti (LOQ) gibi parametreler bildirilir. Global olarak yöntemin duyarlılığını karakterize ederler ve dedektör hassasiyeti de dahil olmak üzere birçok faktörü göz önünde bulundururlar (Sándy ve Szepesy).

2. Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay (ELİSA) Yöntemi

Enzimatik bir konjugat ve enzim substratı kullanılarak elde edilen renk değişikliği ile antijen-antikor reaksiyonlarını gösteren ve biyolojik sıvılarda moleküllerin varlığını ve konsantrasyonunu belirlemeye yarayan kantitatif analitik metotlara genellikle enzim immüno-enzimleri [enzim immünoassay (EIA), enzim- bağlı immünosorbent deneyi (ELISA)] olarak adlandırılır. bu yöntemi kullanarak belirli bir maddeye özgü olduğunu bildiğimiz antijene sahip olduğumuzda, antikorunun türünü ve miktarını tanımlayabiliriz ve antikoru elde ettiğimizde, spesifik antijeni ve antijen miktarını öğrenebiliriz. Antijen-antikor reaksiyonlarını göstermek için enzimlerin kullanıldığı tüm analiz teknikleri ve metotları genel olarak enzim immüno-testleri olarak adlandırılır (Aydin). Enzim bağlı immünosorbent analizi (ELISA) tekniği, 1971'de radyoimmünoassay yerine kullanılmıştır (Özpala).

ELISA yönteminde kullanılan antijen katı bir faza bağlanır. Katı faz olarak sert polistiren, polivinil ve polipropilenden yapılmış tüpler ve mikroplakalar kullanılır. Kullanılan mikroplakalar, antijeni ve antikoru uygun şekilde adsorbe edebilmeli, fakat diğer fazlardaki bileşenleri adsorbe etmemelidir. ELISA'da kullanılabilecek enzimler arasında beta galaktosidaz, glukoz oksidaz, peroksidaz ve alkalin fosfataz bulunur. Alkalin fosfataz, konjugat sodyum azit ile 4 ° C'de saklanabilir. Alkalin fosfataz ve P-nitro-fenil fosfat substratlar olarak kullanılır, güvenli tablet formlarında bulunur ve pozitif reaksiyonlarda sarı bir renk üretir. Peroksidaz konjugatı için substratlar olarak 5 amino salisilik asit ve ortofenilendiamin kullanılır ve kahverengi bir renk üretimi pozitif bir reaksiyon olarak kabul edilir. Beta galaktosidaz kullanılırsa, örnek bir florometrede okunmalıdır. Enzimlerin katabolik etkileri, enzim-substrat reaksiyonu sırasında hem ivmeyi hem de immünolojik reaksiyonun özgüllüğünü belirler. Enzim-substrat reaksiyonu genellikle 30-60 dakika içinde tamamlanır. Reaksiyon sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HC1) veya sülfürik asit (H2S04) kullanılarak durdurulabilir. Sonuçlar bir spektrofotometrede ve kullanılan konjugatın özelliklerine bağlı olarak 400-600 nm'de okunur (Aydin)
ELİSA yönteminin 3 farklı tipi vardır; direct, sandwich ve yarışmalı (competitive) ELİSA (Wu ve ark.). Bu derlemede ELİSA ile aflatoksin analizinde kullanılan standart metot AOAC Official Method 990.34 Aflatoxins B1, B2, and G1 in Corn, Cottonseed, Peanuts, and Peanut Butter göre tayin yöntemi anlatılmıştır.

Prensip

Afla B1, Afla B2 ve Afla G1 e özel antikorlar süzgece konulur ve toksin (Afla B1) enzim ile (horseradish peroksidaz) etiketlenir. Hareketsiz antikorlara, toksin-enzim konjugatı bağlanması eklenen numunedeki serbest toksinlerle inhibe edilir. Reaksiyon gerçekleştikten sonra enzim aktivitesi, bağlı toksin-enzim

konjugatı miktarı ile orantılıdır. Antikor-toksinenzim kompleksinin derişimi, eklenen serbest toksin derişimiyle ters orantılıdır. Bağlı enzim, substrat oksidasyonunu katalizleyerek kompleks rengini maviye çevirir. Renk değişimi numunelerin 20ng/g'dan küçük miktarda aflatoksin içerdiğini gösterir. Renk değişim olmaması, numunelerde 20 ng/g'dan büyük miktarda aflatoksin b lunduğunu gösterir.

Ekstraksiyon
50 g test örneği(mısır,çiğ yerfıstığı, pamuk tohumu), 100 ml metanol-su (8+2) ile blendırda 3 dakika yüksek hızda karıştırılır. Daha sonra karışım süzülür ve filtrat geri kazanılır.

Yerfıstığı yağı için ise, 50 g numune blendıra konur üzerine 100 ml hekzan ve 250 ml metanol-su (55+45) eklenerek yüksek hızda 3 dakika karıştırılır. Karışım süzülür ve ayırma hunisine aktarılır. Tabakaların ayrılması için 10 dakika beklenir ve alttaki fazın 20 ml si 150 ml lik behere alınır. Bu faz içine en az 15 adet kaynama çubuğu atılarak buhar banyosunda ısıtılır. 3 dakika kaynatılır ve soğutulur.

Enzim İmunoassay
A substratı: Tetrametilbenzidin (0.4g/l su) pH: 8.3
B substrat: Hidrojen peroksit(% 0.13 lük sitrik asit çözeltisinde % 0.02 lik H_2O_2)
pH : 3.0
Tampon çözelti : % 0.05 timerosal içeren PBS çözeltisinde % 0.1 albumin
Yıkama çözeltisi: PBS çözeltisi
Mısır ve pamuk tohumu için: Kullanılacak malzemelerin tümünün oda sıcaklığına gelmesi için 1 saat beklenir. Bir test tüpünün içine 500 µl (10 damla) A substratından, 500 µl B substratından konularak yeni substrat hazırlanır. A substratı ile B substratı karıştırıldıktan sonra 15 dk içinde kullanılmalıdır.

Daha sonra 400 µl lik tampona 200 µl lik test ekstraktı eklenir. İyice karıştırılır ve birinci 150µl lik bölüm alınarak kaba uygulanır. 1 dakika beklenir ve ikinci 150 µl lik bölüm uygulanır. 1 dakika daha beklenir. Ardından100 µl (2 damla) enzim çözeltisi kaba uygulanır ve 1 dakika beklenir. Daha sonra 1,5 ml lik (30 damla) yıkama çözeltisi eklenir. Eğer birden fazla kap kullanılıyorsa her kaba 3 sefer 500 µl lik yıkama çözeltisi katılır. Son olarak her kaba her test tüpündeki 1ml lik substrat çözeltisinin tamamı ilave edilir. 1 dakika beklenir ve bölmelerdeki renk gelişimi izlenir.

Yerfıstığı yağı için: Kullanılacak malzemelerin tümünün oda sıcaklığına gelmesi için 1 saat beklenir. Bir test tüpünün içine 500 µl (10 damla) A substratından, 500 µl B substratından konularak yeni substrat hazırlanır. A substratı ile B substratı karıştırıldıktan sonra 15 dk içinde kullanılmalıdır.

500 µl test ekstraktı 500 µl lik tampona eklenir. İyice karıştırıldıktan sonra test ekstraktının 200 µl si plaka bölmesine uygulanır. 1 dakika beklenir ve ikinci 200µl lik bölüm uygulanır.1 dakika daha beklenir. Üçüncü 200 µl lik bölüm uygulanır. 1 dakika daha beklenir. Daha sonrada yukarıdaki işlemler tekrarlanır.

Sonuçların Değerlendirilmesi
Eğer plakadaki bölmede renk açık mavi veya daha koyuysa, numuneler Afla B1, Afla B2 ve Afla G1 (< 20 ng/g) içeriyor demektir.

Eğer mavi renk yoksa ve 1dakika içinde rek değişimi gözlenmiyorsa, numune Afla B1, Afla B2 ve Afla G1 (> 20 ng/g) içeriyor demektir. (A0AC 990.34).

SONUÇ
Son yıllarda temiz ve güvenilir gıda temini herkes için önemli bir problem haline geldi. Yukarıda anlatılan aflatoksin analiz yöntemlerinin her birinin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Enstrümantal yöntemler doğru ve hassastır. Ancak, genellikle kapsamlı numune hazırlama ve pahalı araçlar gerektirir (Zhao ve ark.). Sıvı kromatografileri yüksek doğruluk ve hassasiyet ile analizleri gerçekleştirmektedir (Wu ve ark.).

Son 20 yılda immünoanalizlerin, özellikle enzim bağlı immünosorbent testinin (ELISA) önemi ve uygulaması önemli ölçüde artmıştır (Lee, Wang, Allan, & Kennedy, 2004). ELISA test kitleri son zamanlarda nispeten düşük maliyetli ve kolay uygulamalarından dolayı çok popüler oldu ve sonuçları TLC ve HPLC gibi diğer geleneksel yöntemlerle elde edilenlerle karşılaştırılabilir (Zheng ve ark.).

Geleneksel ELİSA'nın sık rastlanan sıkıntılarından bazıları esas olarak sıkıcı prosedürlere, nispeten düşük tespit sınırına ve yüksek örnek hacmine odaklanmaktadır. ELİSA'nın yüksek üretkenliğine rağmen, bu dezavantajlar testte klasik hatalara neden olabilir. Bu nedenle, operatörün gerekli becerileri geliştirmesi ve testi dikkatli bir şekilde yürütmesi için daha yüksek gereksinimler vardır. Ayrıca, geleneksel ELİSA'nın hassasiyeti nanomolar konsantrasyon seviyesini zorlukla elde edebilir, ancak biyolojik örneklerde, özellikle hastalıkların erken teşhisinde, biyolojik işaretleyicinin analizinin tanımını karşılayamaz. Yüksek örnek hacmide klinik tanı için uygun değildir (Wu ve ark.). Son zamanlarda, geleneksel ELISA'ya göre büyük avantajlar sergileyen mikotoksin tespiti için kaplama ve bloklama basamakları içermeyen bir seri hızlı manyetik boncuk bazlı ELISA (MB-ELISA) geliştirilmiştir (Zhao ve ark.).

Kaynaklar

Lee, N. A., Wang, S., Allan, R. D., & Kennedy, I. R. (2004). A rapid aflatoxin B1 ELISA: Development and validation with reduced matrix effects for peanuts, corn, pistachio, and soybeans. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 2746–2755.

Michalina Oplatowska-Stachowiak,Nermin Sajic, Ya Xu, Simon A. Haughey,Mark H. Mooney, Yun Yun Gong, Ron Verheijen, Christopher T. Elliott, 2015. Fast and sensitive aflatoxin B1 and total aflatoxins ELISAs for analysisof peanuts, maize and feed ingredients. Food Control 63 (2016) 239e245)

Zheng, Z., Hanneken, J., Houchins, D., King, R. S., Lee, P., & Richard, J. L. (2005).
Validation of an ELISA test kit for the detection of ochratoxin A in several food
commodities by comparison with HPLC. Mycopathologia, 159, 265–272.

Xuhui Geng a, 1, Nan Wang a, b, 1, Yan Gao a, Haijing Ning a, Yafeng Guan a, *, 2018. A novel HPLC flow cell integrated UV light emitting diode induced fluorescence detector as alternative for sensitive determination of aflatoxins. Analytica Chimica Acta 1033 (2018) 81e86.

Long Wu a> 1, Guanghui Lib, Xin Xua, Lin Zhu a, Riming Huangc-2, Xiaoqiang Chen Application of nano-ELISA in food analysis: Recent advances and challenges. *Trends in Analytical Chemistry 113 (2019) 141-156*

Suleyman Aydin. A short history, principles, and types of ELISA, and our laboratory experience with peptide/protein analyses using ELISA. Peptides 72 (2015) 4–15.

Akos Sandi, Laszlo Szepesy. Evaluation and modulation of selectivity in reversed-phase high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 845 (1999) 113–131.

Fengchun Zhaoa, Yuan Tianb, Qiang Shena, Ruxia Liua, Ruirui Shia, Huimin Wanga, Zhengyou Yanga. A novel nanobody and mimotope based immunoassay for rapid analysis of aflatoxin B1. Talanta 195 (2019) 55–61.

Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü (TAGEM). Tarım Ürünleri Piyasaları İncir raporu.Ocak 2018.

Ege İhracatçı Birlikleri.Kuru Meyve Ve Mamülleri İhracatçılar Birlikleri Sektör Değerlendirme Raporu. Ocak 2019.

STROKA J.Determination of aflatoxins in food and feed with simple and optimised methods.2000.

Rajeev Bhat, Ravishankar V. Rai, A.A. Karim. Mycotoxins in Food and Feed: Present Status and Future Concerns. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety Vol. 9, 2010.

Murphy, P. A., Hendrich, S., Landgren, C., & Bryant, C. M. (2006). Food mycotoxins: An update. Journal of Food Science, 71(5), 51e65.

AOAC Official Method 999.07. Aflatoxin B1 and Total Aflatoxins in Peanut Butter, Pistachio Paste, Fig Paste, and Paprika Powder.

AOAC Official Method 990.34. Aflatoxins B1, B2, and G1 in Corn, Cottonseed, Peanuts, and Peanut

Butter.
Tom Sirard. Fundamentals of HPLC. 2012 Waters Corporation.
Serban C. Moldoveanu,Vıctor Davıd. Essentıals In Modern HPLC Separatıons. Includes bibliographical references and index. ISBN 978-0-12-385013-3.
Ákos Sándi, László Szepesy. Evaluation and modulation of selectivity in reversed-phase high performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A Volume 845, Issues 1–2, 11 June 1999, Pages 113-131.
Ali ÖZPALA. Aydın Yöresi Kuru İncirlerinde Aflatoksin Tayini Ve Yöntemlerin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİM-YL-2006-001.

DETERMINATION OF SELECTED MINERAL (Mg, Ca) and TRACE ELEMENT (Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn) LEVELS IN THE LİVER OF COPPER AND ASTAXANTHIN APPLIED RATS

BAKIR VE ASTAKSANTİN UYGULANAN RATLARIN KARACİĞERİNDE SEÇİLMİŞ MİNERAL (Mg,Ca) VE İZ ELEMENT (Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn) DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ

Aydın Şükrü BENGÜ
Dr. Öğr. Üyesi, Bingöl Üniversitesi, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu
Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN
Dr. Öğr. Üyesi, Siirt Universitesi, Veteriner Fakültesi, Biyokimya

ABSTRACT

In the presented study; it was aimed to evaluate the effects of astaxanthin, a red carotenoid with strong antioxidant activity, on selected mineral (Mg,Ca) and trace element (Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn) levels against oxidative stress caused by a toxic substance copper which has important functions in the organism. In this study, 28 adult male Wistar albino rats weighing approximately 200-300 gr were used. Groups; Control group (n:7, 0.9% NaCl ip), Copper group (n:7, 3mg/kg ip), Astaxanthin (Ax) group (n:7, 100 mg/kg oral), Copper + Astaxanthin group (n:7, 3 mg/kg Copper i.p + 100 mg/kg Astaxanthin oral). At the end of the study, rats were anesthetized and liver tissue samples were taken according to ethical rule. Dry burning method was used for the determination of some minerals (Mg, Ca) and trace elements (Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn) in rat liver tissue samples. Analyzes were performed using Perkin Elmer Inc., USA NexION 2000 brand Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS). Results were expressed in ppb. When the study findings were evaluated; When compared to the control group, the amount of magnesium (Mg), chromium (Cr), and manganese (Mn) elements decreased in the copper treated group. It was found that calcium (Ca), aluminum (Al), iron (Fe) and zinc (Zn) content increased in the same groups. It was observed that magnesium (Mg), aluminum (Al), iron (Fe), manganese (Mn) and zinc (Zn) contents increased, calcium (Ca), chromium (Cr) levels decreased in copper + astaxanthin group compared to copper treated group. There was no statistical significance between the group. When the rat liver copper (Cu) level was examined, it was found that copper level was significantly increased ($p<0.01$) in the copper treated group compared to the control group. Increased copper content decreased in the group treated with copper + astaxanthin ($p<0.05$). Zn content was increased ($p<0.05$) in copper + astaxatin group when compared with astaxanthin group. Zn content was higher in the group treated with copper + astaxanthin compared to the control group($p<0.01$). This increase was statistically. As a result; In our study, it was determined that copper and astaxanthin application had an effect on rat liver mineral and trace element levels.

Key words: Astaxanthin, Mineral, Trace Element

ÖZET

Sunulan çalışmada; Toksik bir madde olmasının yanı sıra organizmada önemli fonksiyonları bulunan bakırın rat karaciğerinde neden olduğu oksidatif strese karşı, güçlü antioksidan aktiviteye sahip kırmızı renkli bir karotenoid olan astaksantinin, seçilmiş bazı mineral (Mg,Ca) ve iz element (Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn) düzeylerine etkisinin değerlendirilmesi amaçlandı. Çalışmada ağırlıkları yaklaşık 200-300 gr olan 28 adet yetişkin Wistar albino cinsi erkek ratlar kullanıldı. Gruplar; Kontrol grubu(n:7, %0.9 NaCI i.p), Bakır grubu (n:7, 3mg/kg i.p), Astaksantin(Ax) grubu (n:7 100 mg/kg oral), Bakır + Astaksantin grubu (n:7, 3mg/kg bakır i.p+100 mg/kg astaksantin oral) olacak şekilde belirlendi. Çalışma sonucunda ratlar anestezi altına alınarak karaciğer doku örnekleri etik kurallara uygun olarak alındı. Rat karaciğer doku örneklerinde bazı mineral (Mg,Ca) ve iz element (Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn) miktar tayinleri için kuru yakma metodu kullanıldı. Analizler Perkin Elmer Inc., USA NexION 2000 marka İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak gerçekleştirildi. Sonular ppb olarak ifade edildi. Çalışma bulguları değerlendirildiğinde; kontrol grubu ile karşılaştırıldığında bakır uygulaması yapılan grupta, magnezyum (Mg), krom (Cr), ve mangan (Mn) elementlerinin miktarlarının azaldığı belirlendi. Kalsiyum (Ca), aluminyum (Al), demir (Fe) ve çinko (Zn) içeriğinin ise aynı gruplarda arttığı tesbit

edildi. Yine bakır uygulaması yapılan gruba oranla bakır + astaksantin uygulanan grupta magnezyum (Mg), aluminyum (Al), mangan (Mn), demir (Fe) ve çinko (Zn) içeriklerinin arttığı, kalsiyum (Ca), krom (Cr), düzeylerinin ise azaldığı gözlemlendi. Fakat gruplar arasında istatistiksel bir anlam görülmedi. Rat karaciğer bakır (Cu) düzeyi incelendiğinde ise; kontrol grubuna oranla bakır uygulaması yapılan grupta bakır düzeyinin oldukça arttığı($p<0.01$) tesbit edildi. Artan bakır içeriğinin bakır+astaksantin uygulanan grupta azaldığı($p<0.05$) görüldü. Ayrıca astaksantin uygulaması yapılan grupla kıyaslandığında bakır + astaksatin uygulanan grupta Zn içeriğinin arttığı($p<0.05$) belirlendi. Yine Zn içeriğinin kontrol grubuna oranla bakır + astaksantin uygulanan grupta arttığı($p<0.01$) görüldü. Bu artışın istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlendi. Sonuç olarak; çalışmamızda bakır ve astaksantin uygulamasının rat karaciğer mineral ve iz element düzeyleri üzerine etkisinin olduğu tesbit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Astaksantin, Mineral, Iz Element

1.INTRODUCTION

Copper is the third most abundant trace element in the human body with a total amount of only 75-100 mg. Copper is found in almost every tissue of the body and is mainly stored in the liver with brain, heart, kidney and muscles [1]. Trace elements are micronutrients that are part of our daily diet, they are necessary in minute amounts, but they are very important in many different biological processes such as the function of structural nutrients, normal healing and metabolism of genetic materials. [2]. Cu is essential for survival and acts as an important catalytic cofactor in redox chemistry for proteins that perform essential mental biological functions necessary for growth and development [3]. Copper plays a role in the function of several cuproenzymes necessary for life. Copper-containing ceruloplasmin catalyzes the conversion of ferric ions to iron form, facilitating the absorption of iron from the gastro-intestinal tract. It also plays a role in mobilizing iron from tissue stores to plasma [4]. Astaxanthin (AST), a type of carotenoid found in many marine organisms such as salmon, trout, bream, shrimp, lobster and roe, can reduce the formation of reactive oxygen species (ROS) induced by biological molecule [5]. Astaxanthin exhibits potential pharmacological activity such as immunomodulation, antioxidants, anti-inflammatory, anti-cancer and, more importantly, antidiabetic actions [6]. Astaxanthin, a type of carotenoid pigment naturally produced by algae, bacteria and phytoplankton, contains conjugated double bonds, hydroxyl and ketone groups that play a role in electron transfer and has the activity of scavenging free radicals[7].In this study, the effects of copper and astaxanthin on mineral and trace elements in rat liver tissue were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Rat study and tissue samples

Ethical committee approved the experimental procedures and commenced the study. Twenty-eight wistar albino male rats (200-300 g) were used in the study. The rats were randomly divided into four groups as Control, copper, AST, copper + AST and administration was performed for 3 days. At the end of the 3rd day, rats (60 mg kg-1 Ketaminehydrochloride + 10 mg kg-1 dose Xylazinehydrochloride) were anesthetized and liver tissue was taken. Tissue was kept at -80 ° C until analysis.

2.2. Sample preparation and ICP-MS analysis

Elemental analysis of samples was performed using ICP-MS NexION® 2000 (PerkinElmer® Inc., USA). In the sample preparation, approximately 0.5 grams of rat liver tissue samples were weighed and transferred to the Teflon containers of the MARS 6 ONE TOUCH (USA) microwave oven. Concentrated 10 mL nitric acid was added to each sample and microwaved was burned. The ICP-MS calibration solutions were prepared at the concentrations indicated in table 1 by diluting them with commercially available multi-element standards of 1% (nitric acid-ultra-pure water). In addition, ICP-MS calibration was performed before each measurement. 100 ppb 45Sc internal standard was used to control element analyzes [8,9,10]. ICP-MS NexION instrument software was used to control the instrument, including calibration, interferences, data collection and data analysis. In addition to argon gas, helium gas was used to prevent interference. Results were expressed as ppb.

Table 1. Calibration standard

1.Standard 0,1 (ppb)	2.Standard 1 (ppb)	3.Standard 10 (ppb)	4.Standard 50 (ppb)	5.Standard 125 (ppb)	6.Standard 250 (ppb)	7.Standard 500(ppb)	Internal Standard
^{24}Mg, ^{27}Al,^{43}Ca, ^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{57} Fe, ^{63}Cu, ^{66}Zn,							^{45}Sc

2.3. Statistical analysis

Statistical analyzes were performed using SPSS software, Windows 20.0 version. Results were expressed as mean ± standard deviation. To compare the differences between the groups (ANOVA) and Tukey multiple comparison test was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The levels of Mg and Ca minerals in rat liver are given in Figure 1 and the levels of Al, Fe, Cu, Cr and Mn trace elements are given in Figure 2 and Figure 3.

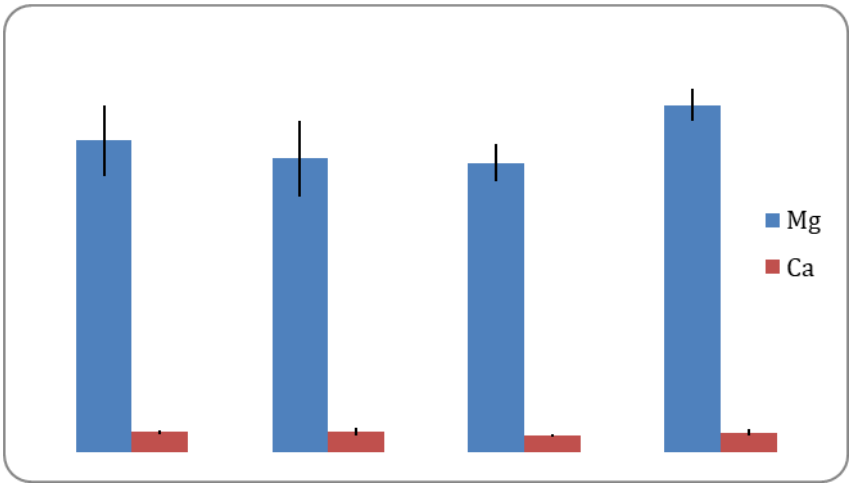


Figure 1. Mg and Ca content of rat liver

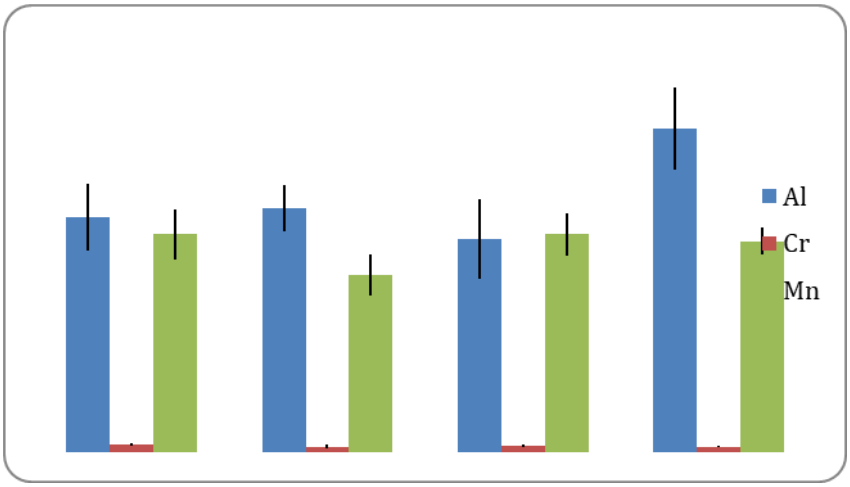


Figure 2. Al, Cr, Mn contents of rat liver (ppb)

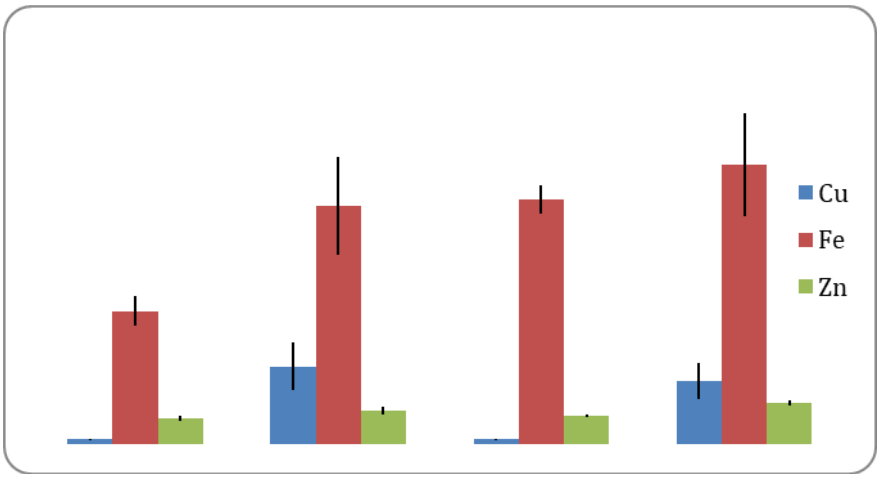


Figure 3. Cu, Fe, and Zn contents of rat liver (ppb)

Trace elements and minerals are essential for biological processes and also play a vital role in normal growth and development. Besides the protection of minerals, biological membrane lipids and cells, enzymatic reactions are very important in bone mineralization. Lack of these minerals may cause deterioration of body functions [11]. Trace elements are substances that are involved in catalytic, enzymatic and structural activities, especially those that need to be taken from outside by food and water [12]. Trace elements entering the organism are bound to blood proteins and are distributed to all tissues [13]. Trace elements play a very important role in many biological processes, particularly through enzyme activation or enzyme inhibition [14]. An important trace element, copper (Cu), oxidized Cu (II) and reduced Cu (I) forms are found in all living organisms. The average copper intake in the human diet ranges from 0.6 to 1.6 mg / day and its main sources are seeds, cereals, nuts and beans, shellfish and liver. Cu may have cytotoxic effect on cellular needs [15]. When the study findings were evaluated; When compared to the control group, the amount of magnesium (Mg), chromium (Cr), and manganese (Mn) elements decreased in the copper treated group. Calcium (Ca), aluminum (Al), iron (Fe) and zinc (Zn) content increased in the same groups. It was determined that magnesium (Mg), aluminum (Al), iron (Fe), manganese (Mn) and zinc (Zn) contents increased in copper + astaxanthin group compared to copper treated group. It was observed that calcium (Ca), chromium (Cr) levels decreased. But there was no statistical significance between the groups. When the rat liver copper (Cu) levels were examined; The copper level was significantly increased in the treated group compared to the control group ($p<0.01$). Increased copper content decreased in the group treated with copper + astaxanthin ($p<0.05$). In addition, Zn content was increased ($p<0.05$) in the copper + astaxatin group when compared with the astaxanthin group. Zn content was higher in the copper + astaxanthin treated group ($p<0.01$) compared to the control group. This increase was statistically significant

4. CONCLUSİON

As a result; In our study, it was determined that copper and astaxanthin application had an effect on rat liver mineral and trace element levels.

REFERANCES

[1] Bhattacharya, P. T., Misra, S. R., & Hussain, M. (2016). Nutritional aspects of essential trace elements in oral health and disease: an extensive review. Scientifica, 2016.
[2] Adeoti, M. L., Oguntola, A. S., Akanni, E. O., Agodirin, O. S., & Oyeyemi, G. M. (2015). Trace elements; copper, zinc and selenium, in breast cancer afflicted female patients in LAUTECH Osogbo, Nigeria. Indian journal of cancer, 52(1), 106.
[3] Tapiero, H., Townsend, D. M., Tew, K. D. (2003). Trace elements in human physiology and pathology. Copper. Biomedicine & pharmacotherapy, 57(9), 386-398.
[4] Pathak, P., & Kapil, U. (2004). Role of trace elements zinc, copper and magnesium during pregnancy and its outcome. The Indian Journal of Pediatrics, 71(11), 1003-1005.

[5] Liu X, Shibata T, Hisaka S, Osawa T. Astaxanthin inhibits reactive oxygen species-mediated cellular toxicity in dopaminergic SH-SY5Y cells via mitochondria-targeted protective mechanism. Brain Res 2009; 1254:18-27. [PMID: 19101523].
[6] Rahman, S. O., Panda, B. P., Parvez, S., Kaundal, M., Hussain, S., Akhtar, M., & Najmi, A. K. (2019). Neuroprotective role of astaxanthin in hippocampal insulin resistance induced by Aβ peptides in animal model of Alzheimer's disease. Biomedicine & Pharmacotherapy, 110, 47-58.
[7] Islam, M. A., Al Mamun, M. A., Faruk, M., Islam, M. T. U., Rahman, M. M., Alam, M. N., ... & Alam, M. A. (2017). Astaxanthin ameliorates hepatic damage and oxidative stress in carbon tetrachloride-administered rats. Pharmacognosy research, 9(Suppl 1), S84.
[8] Souza, S.O., Pereira, T.R.S., Ávila, D.V.L., Paixão, L.B., Soares, S.A.R., Queiroz, A.F. S., & Araujo, R. G. O. (2019). Optimization of sample preparation procedures for evaluation of the mineral composition of fish feeds using ICP-based methods. *Food chemistry*, *273*, 106-114.
[9] Djinovic-Stojanovic, J. M., Nikolic, D. M., Vranic, D. V., Babic, J. A., Milijasevic, M. P., Pezo, L. L., & Jankovic, S. D. (2017). Zinc and magnesium in different types of meat and meat products from the Serbian market. Journal of Food Composition and Analysis, 59, 50-54.
[10] Pardinho, R.B., Dalla Vecchia, P., Mendes, A.L., Bizzi, C.A., Mello, P.A., Duarte, F. A., & Flores, E.M. (2018). Determination of toxic elements in yerba mate by ICP-MS after diluted acid digestion under O2 pressure. Food chemistry, 263, 37-41.
[11] Melø, R., Gellein, K., Evje, L., & Syversen, T. (2008). Minerals and trace elements in commercial infant food. *Food and chemical toxicology*, *46*(10), 3339-3342.
[12] Türel, İ., Ertekin, A., Oto, G., Çelikezen, F. Ç., & Yaşar, S. (2009). Urtica dioica L.(Isırgan Otu)'nin metanol ve su ekstraktının 7, 12 dimetilbenz (a) antrasen uygulanan tavşan tüylerindeki iz element seviyeleri üzerine etkileri.
[13] Kılıçalp, D., Fatmagül, Y. U. R., Değer, Y.(2008). Elektromanyetik radyasyona maruz bırakılan kobayların serum bakır ve çinko seviyelerine yeşil çayın etkisi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 19(2), 53-56.
[14] Kuo, H. W., Chen, S. F., Wu, C. C., Chen, D. R., & Lee, J. H. (2002). Serum and tissue trace elements in patients with breast cancer in Taiwan. *Biological Trace Element Research*, *89*(1), 1-11.
[15] Tapiero, H., Townsend, D. M., & Tew, K. D. (2003). Trace elements in human physiology and pathology. Copper. *Biomedicine & pharmacotherapy*, *57*(9), 386-398.

ALPAGUT – DODURGA LİNYİTLERİ KAYNAK KESTİRİMİ
RESOURCE ESTIMATION OF THE ALPAGUT-DODURGA COAL FIELD

Oğuzhan KÜÇÜKKARASU
Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Yavuz GÜL
Dr. Öğr. Üyesi, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

ÖZET
İnsanoğlunun hayatında kömürün önemli bir yeri vardır. Kömür, elektrik üretmede, demir-çelik ve çimento imalatında, endüstriyel proseslerde buhar üretmede ve evsel yakıt olarak ısınma amacıyla gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu ülkemizin artan enerji ihtiyacının karşılanması dışında, evsel yakıt olarak ısınma amaçlı ihtiyaçların karşılanması amacıyla da faaliyet göstermektedir. Bu sebeple TKİ Kurumu için mevcut sahalarının değerlendirilerek kalite açısından çeşitliliğinin tespiti önem arz eder hale gelmektedir. Ülkemizin linyit rezervlerinin yaklaşık %25'i (3,7 milyar ton) Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu'na aittir. Bu rezervlerin hemen hemen tamamı görünür rezerv kategorisine alınmıştır. Ancak bu rezervlerin değerlendirilmesi aşamasında büyük öneme sahip olan kalori, kül, nem içeriği gibi kalite değişkenlerinin linyit yataklarında nasıl dağılım gösterdiği ile alakalı pek çalışma yapılmamıştır. İşte bu noktada etkin bir üretim planlaması yapılabilmesi için linyit yataklarının nicelik ve nitelik özelliklerinin belirlenmesi ve bu hedef doğrultusunda madencilik faaliyetlerine yön verilmesi ancak planlı ve uluslararası standartlara uygun bir şekilde hazırlanan projelerle mümkün olacaktır.

Bu çalışmada, Çorum ili sınırları içerisinde yer alan Alpagut – Dodurga linyit sahalarının kaynak miktarının kestirimi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda sahada yapılmış olan sondajlardan, jeolojik harita ve raporlardan yararlanılarak veri tabanı oluşturulmuştur. Oluşturulan veri tabanının doğruluğu sınandıktan sonra alınan jeolojik kesitlerden jeolojik katı model elde edilmiştir. Daha sonra katı model bloklanarak her bir bloğa ait kalite öznitelik değerleri (kalori, kül, nem) jeoistatistiksel metotla kestirilmiştir. Kestirim yöntemi olarak Kriging metodu kullanılmıştır. Ayrıca kestirimin doğruluğunu sınamak için çapraz doğrulama yapılmıştır.

Çalışmanın sonucunda linyit damarları 3 boyutlu olarak modellenmiş ve kaynak miktarı yaklaşık 19,5 milyon m^3 olarak hesaplanmıştır. Kestirilen bu kaynak miktarı söz konusu bölgeye ait olan 1955-1989 yılları arasında MTA tarafından yapılmış sondaj verilerine dayalıdır. Kaynak miktarının yeni yapılacak sondajlarla güncellenmesi hem doğruluğun sınanması açısından hem de rezervin geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Kaynak Kestirimi, Jeoistatistik, Kriging Yöntemi

ABSTRACT
Coal takes an important place in human life. Coal is used in many fields such as electricity generation, iron-steel and cement manufacturing, steam generation in industrial processes and heating as a domestic fuel. In addition to meeting the increasing energy needs of our country, the Turkish Coal Enterprises Establishment also carries out its operations in order to meet the heating needs as a domestic fuel. For this reason, it becomes important for the TCE Establishment to evaluate the existing fields and to determine the diversity in terms of quality. About 25% (3.7 billion tons) of our country's lignite reserves belong to the Turkish Coal Enterprises. Almost all of these reserves have been categorized as proved reserves. However, there has not been much research on how quality variables such as calorie, ash, moisture content, which are of great importance during the evaluation of these reserves, are distributed in lignite deposits. At this point, determination of the quantity and quality characteristics of the lignite deposits and direction of the mining activities in line with this objective in order to make an efficient production planning will only be possible with projects that are planned and prepared in accordance

with international standards.

The aim of this study was to estimate the amount of resources in Alpagut-Dodurga lignite fields located within the borders of Çorum province. For this purpose, a database was created by making use of drillings, geological maps, and reports. After testing the accuracy of the created database, a geological solid model was obtained from the geological sections. Then, the solid model was constructed and the quality feature values (calorie, ash, moisture) of each block were estimated by the geostatistical method. The kriging method was used as the estimation method. Furthermore, cross-validation was performed to test the accuracy of the estimation.

As a result of the study, lignite veins were modeled in three dimensions and the amount of resources was calculated to be 19.5 million m^3. The estimated amount of resources is based on the drilling data that belong to the region in question obtained by MTA between 1955-1989. Updating the amount of resources with new drillings to be performed is very important both in terms of testing the accuracy and developing the reserve.

Keywords: Resource Estimation, Geostatistics, Kriging Method

1. GİRİŞ

Alpagut-Dodurga Linyit sahanın ruhsatı ve işletme izni 1964 yılından itibaren Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) Kurumu Alpagut-Dodurga Linyitleri İşletmesinde iken TKİ Yönetim Kurulu'nun 19.06.2002 tarih ve 28/201 sayılı kararı ile faaliyetlerin durdurulması ve yine TKİ Yönetim Kurulu'nun 09.08.2002 tarih ve 37/255 sayılı kararı ile sahanın ihale edilmesi kararlaştırılmıştır. Bu tarihten sonra saha mevcut haliyle Çelikler A.Ş ve Kömür İşletmeleri A.Ş.'ye rödovans usulüyle ihale edilmiştir.

Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü tarafından yapılmış olan "Çorum-Osmancık-Dodurga-Alpagut Linyit Sahasını Jeolojik Raporları" (Kara vd., 1990; Uğur, 1994) incelendiğinde bu sahadaki kömür kaynak miktarlarının poligon yöntemiyle hesaplandığı ve buna göre işletme projelerinin gerçekleştiği görülmüştür. Sahaya yönelik ilk rezerv değerlendirmesi Pekmezciler (1955-1956) tarafından yapılmış olup sahada izopak harita yöntemiyle muhtemel 30,5 milyon ton linyit rezervi tespiti olmuştur (Kara vd., 1990).

Maden kaynağı, onu bulduğumuz koşullarda yararlı ve değerli olan her şeydir. Yer kabuğunda doğal halde bulunan ve ekonomik işletilebilirliği günün koşullarında veya ileride mümkün görünen katı, sıvı veya gaz konsantrasyonlarıdır (Demirci ve Gül, 2011).

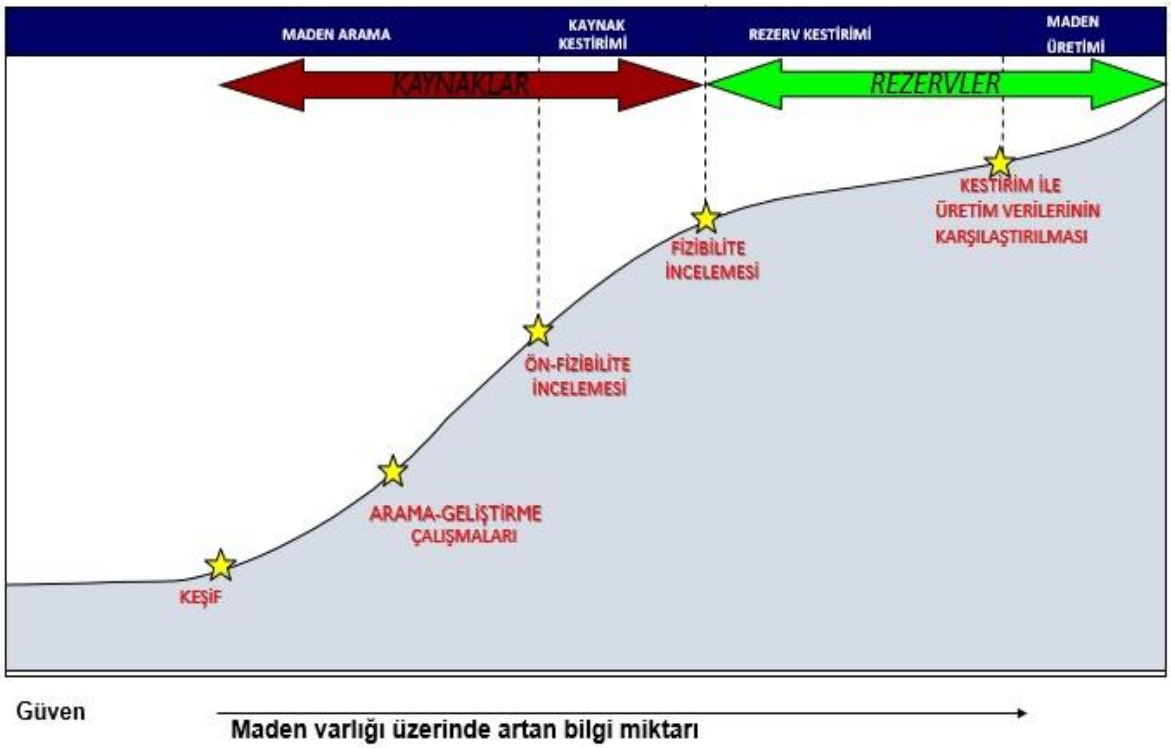
Bu çalışmada ADL sahası sınırları içerisinde yer alan linyit kaynakları jeoistatistiksel yöntemlerle kestirilmiştir.

Bu amaç doğrultusunda sahada yapılmış olan sondajlardan, jeolojik harita ve raporlardan yararlanılarak veri tabanı oluşturulmuş, oluşturulan veri tabanının doğruluğu kontrol edildikten sonra gerekli görülen düzeltmeler yapılmıştır. Daha sonra sondajlardan farklı yönlerde kesitler alınarak cevherin jeolojik katı modeli oluşturulmuş ve bu katı model blok modellere ayrılmıştır. Her bir bloğa ait kalite öz nitelik (kalori, kül, nem) değerleri Kriging yöntemiyle ile kestirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Maden kaynağı; madencilik boyutu, lokasyonu, sürekliliği ve sınır tenörüne bakılmaksızın yalnızca sondaj ile belirlenen bir cevherleşme değildir. Bununla birlikte günün şartlarında ekonomik bir şekilde üretime izin vermeyen bir maden sahası da maden kaynağı olarak kabul edilmemektedir. Ancak varsayılan, kanıtlanabilen, teknik ve ekonomik olarak işletilebilirlik gösteren bir cevherleşme kaynak içinde yer alır.

Bir madenin arama kısmından üretim kısmına kadar geçen süreçleri Şekil 1'de verilmiştir.

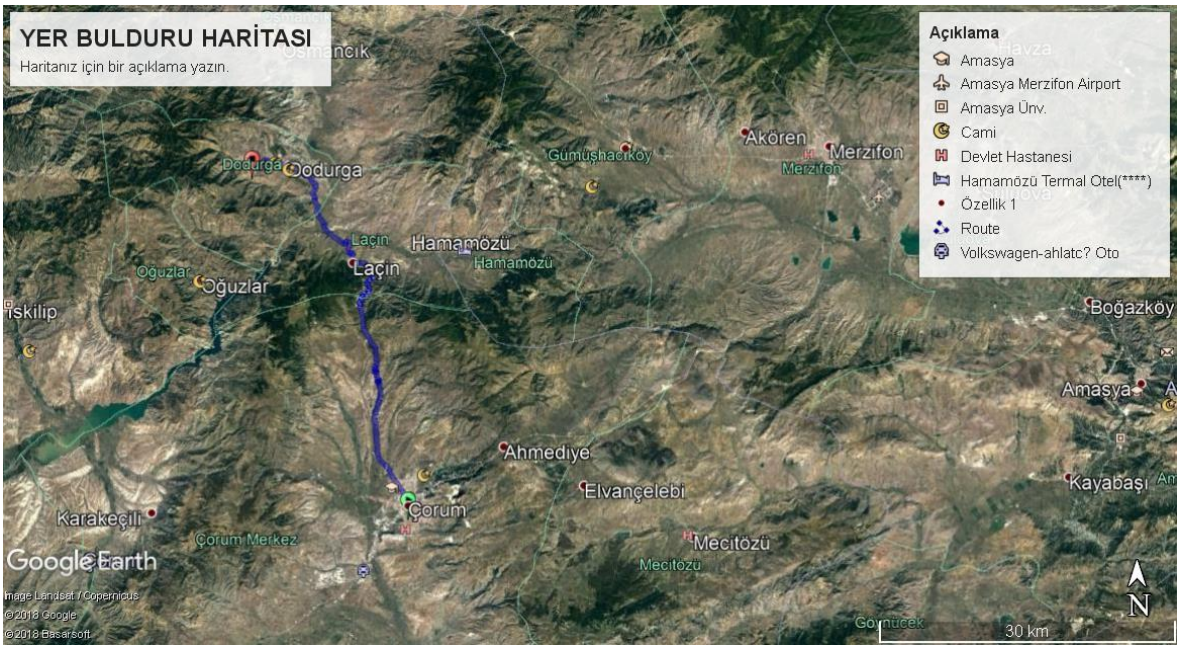


Şekil 1. Kaynak ve rezervin madencilikteki süreçleri

Maden kaynak kestirimi sürecindeki işlem adımları (Kürkçü vd., 1993; Ersoy ve Yünsel, 2008; Erel, 2011; Aktan, 2015) aşağıda verildiği gibidir.

i. Sondaj verilerinin derlenmesi ve veri tabanının oluşturulması
ii. Veri tabanının istatistiksel değerlendirmesi (öz nitelik histogram grafikleri ve saçılma diyagramları)
iii. Üç boyutlu jeolojik katı modelin oluşturulması
iv. Blok modelin üretilmesi
v. Kaynak kestirimi

Yukarıda işaret edilen bilgiler ışığında yürütülen bu çalışma, Çorum'a 49 km, Osmancık İlçesine 20 km mesafede olan ve Çiftlikköy, Tutuş ve Alpagut köyleri arasında yer alan Alpagut-Dodurga Linyitleri (ADL) sahasında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sahası yer bulduru haritası Şekil 2'de görülmektedir.

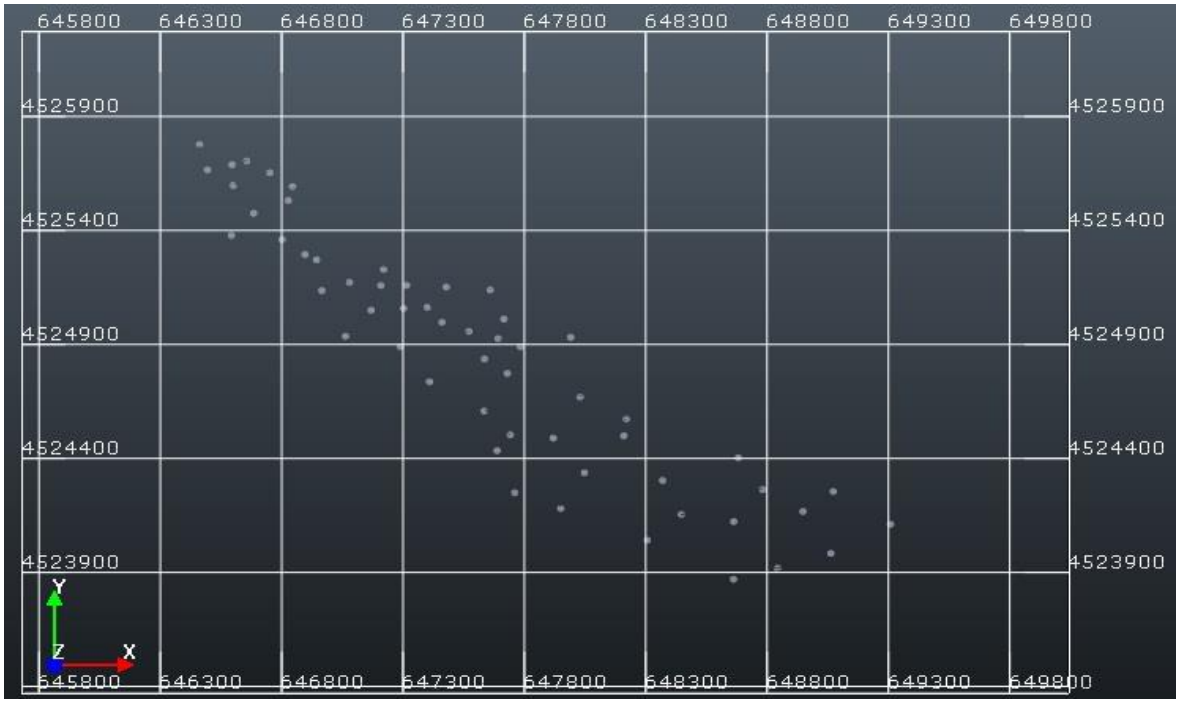


Şekil 2. Çalışma sahası yer bulduru haritası

Kaynak kestiriminde ilk aşama amaca uygun bir veri tabanının oluşturulmasıdır. Maden kaynağını tespit etmek için toplanan bilgilerin saklandığı veri tabanında, jeolojik veriler, jeofiziksel ve jeokimyasal veriler, sondaj verileri, analiz değerleri, yoğunluk ve kayaç kalitesi gibi veriler yer almaktadır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen modelleme ve kaynak kestirimine esas teşkil eden veri tabanının oluşturulmasında MTA tarafından sahada yapılmış olan 60 adet sondaj verisinden faydalanılmıştır. Bu 60 adet sondajın 55 tanesinde kömür kesilmiştir. Sondajların uydu haritası üzerindeki görünümü Şekil 3'de, lokasyon haritasına ilişkin görsel ise Şekil 4'de verilmiştir. Sondajlarda kesilen kömür kalınlıkları 2,05 m – 47,45 m arasında değişmekte olup ortalama kömür kalınlığı 13 m'dir.



Şekil 3. ADL sahasının uydu görüntüsü ve sondajların konumu

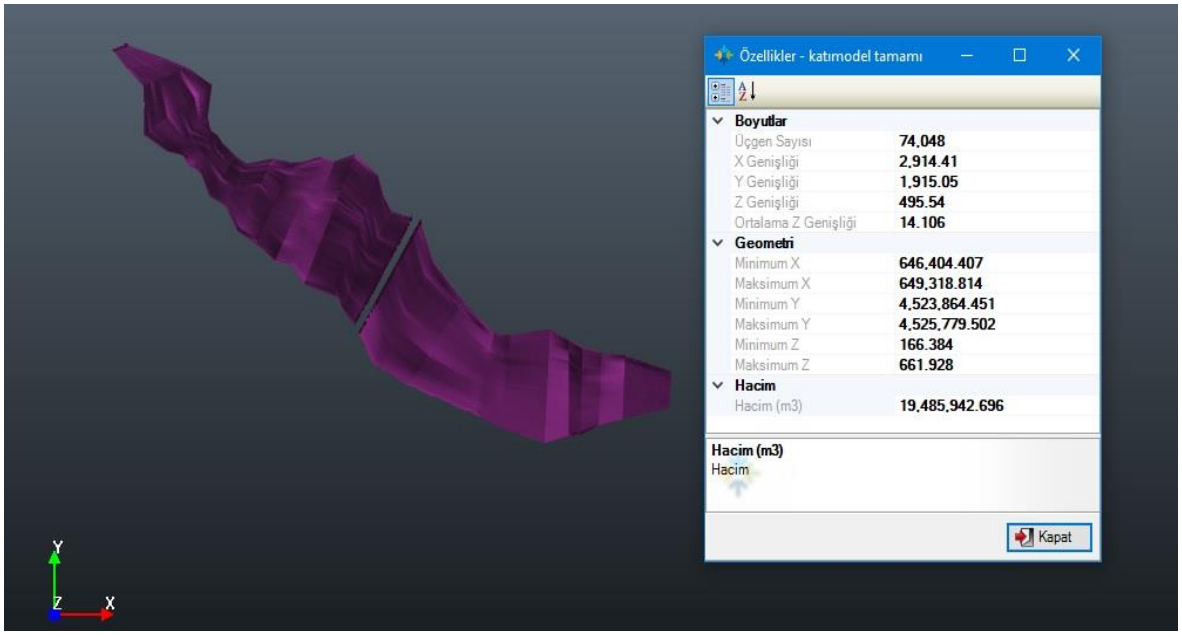


Şekil 4. ADL sahası sondaj lokasyonu

Oluşturulan veri tabanındaki sayısal büyüklükler 3 boyutlu bir madencilik yazılımı olan NETPRO MINE programında (Url-1) değerlendirilerek nihai veri tabanı elde edilmiştir. Bu aşamada sondajlara ait kalori, kül ve nem gibi öznitelik değerlerinin histogram grafikleri oluşturularak en düşük, en yüksek, ortalama, standart sapma ve örnek sayısı gibi basit istatistik değerleri hesaplanmış ve uyumsuz değerler incelenmiştir. Bu şekilde hatalı girilmiş veya hatalı olduğu tespit edilmiş veriler düzeltilmiştir.

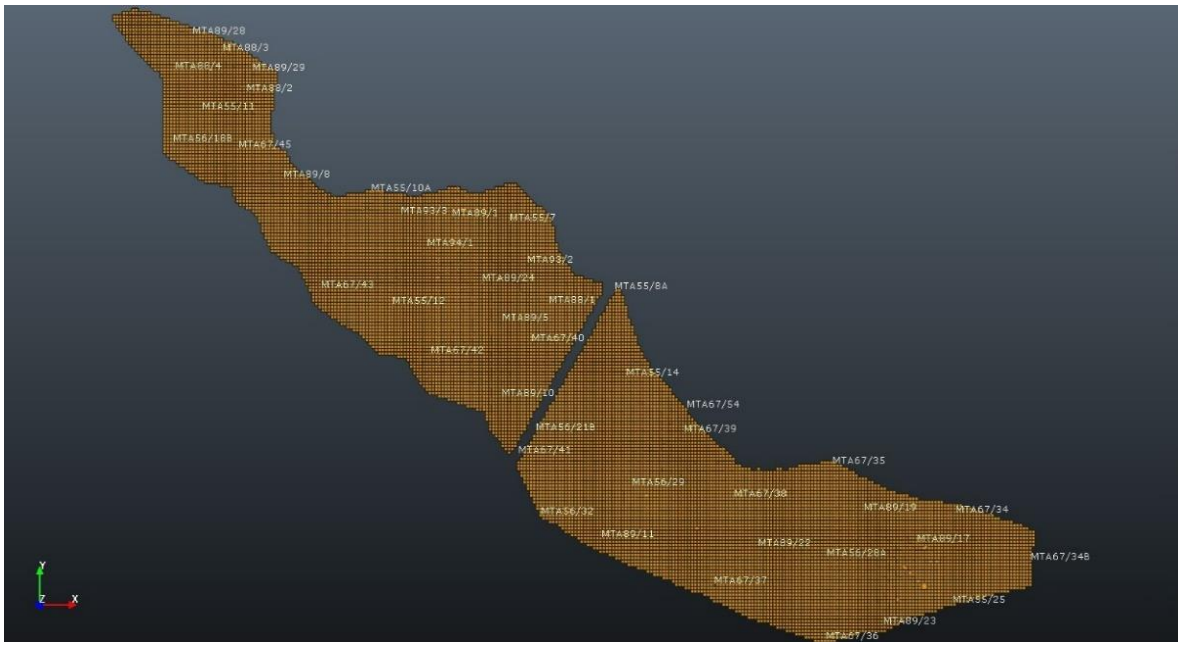
Nihai veri tabanının oluşturulmasından sonra jeolojik yorumlama ve modelleme aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada cevher sınırını belirlemek amacıyla litoloji, yapısal jeoloji, topoğrafya, yoğunluk ve analiz

sonuçları gibi verilerden yararlanılmıştır. Böylece birbirinden farklı yönlerde alınan kesitler aracılığıyla cevherin jeolojik katı modeli elde edilmiştir (Şekil 5). Şekil 5'te görüldüğü gibi sahadaki linyit damarı kuzey-güney uzanımlı ve ~55 m düşey atımlı bir fay nedeniyle ikiye bölündüğünden jeolojik katı model iki blok halinde oluşturulmuş olup katı model toplam hacmi yaklaşık 19,5 milyon m^3 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. Linyit damarı jeolojik katı modeli

Cevherin jeolojik katı modeli oluşturulduktan sonra son aşamada kalite öznitelik değerlerinin sahadaki değişimini ifade edebilmek için belirli şekil ve boyutlarda üretim blokları oluşturulmuştur. Blok boyutları belirlenirken linyit damar kalınlığı, sondaj veri sayısı ve yayılımı ve açık ocak olması durumunda basamak yüksekliği gibi hususlar göz önünde bulundurulmaktadır. Blok boyutlarının küçük olması oluşturulacak modelin hassasiyetini arttırırken bir yandan da kriging tahmin hatasını azaltacaktır. Bu çerçevede en uygun blok boyutu 20x20x10 m olarak belirlenmiştir. Bu süreçte eldeki verilerin cevherleşmeyi temsil durumunu ortaya koymak için jeoistatistiksel değerlendirmelerden (kompozitleştirme, variogram analizleri ve çapraz doğrulama) ve kriging kestirim tekniğinden (Kim ve Knudsen, 1977; Royle, 1982; Brooker, 1986; Chaoudai ve Fytas, 1991; Knotters vd., 2010; Tercan, 2011; Heuvelink, 2014; Bostan, 2017) faydalanılarak her bir bloğa ait linyit kalite öz nitelik değerleri (kalori, kül, nem vb.) atanmıştır. Yukarıdaki koşullar çerçevesinde oluşturulan blok modele ait plan görünüm Şekil 6'da verilmiştir. Modeldeki blok miktarı 56988 adet olup kestirilen kaynak miktarı 19,1 milyon m^3, ortalama alt ısıl değer ise ~2885 kCal/kg'dır. Blok model hacminin katı model hacmine (19,5 milyon m^3) göre biraz daha az olmasının nedeni veri azlığı ve sondaj lokasyon düzensizliğinden kaynaklı program tarafından oluşturulan cevher model sınırlarıdır. Öz nitelikleri kestirilemeyen bloklar hesaplamalara dahil edilmemektedir.



Şekil 6. Linyit blok modeli plan görünümü

3. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında; Alpagut – Dodurga Linyit sahasına ait sondaj verilerinden yararlanılarak NETPRO MINE programı ile sondaj verilerinin değerlendirilmesi ve düzenlenmesi, sondajlardan kesit alınması, jeolojik katı model ve blok model oluşturulması ve bu modellerin tematiklendirilmesi çalışmaları yapılmıştır.

Çalışma sonucunda jeolojik katı model hacmi 19,5 milyon m^3 olarak belirlenirken blok model hacmi ise beklenildiği gibi biraz daha düşük olmak üzere 19,1 milyon m^3 olarak bulunmuştur. Bu durum veri azlığı ve sondaj lokasyon düzensizliğinden ve bunlara bağlı program tarafından oluşturulan cevher blok modeli sınırlarından kaynaklanmaktadır. Hesaplamalara esas teşkil eden model alanına, öz nitelik değeri kestirilemeyen bloklar dahil edilmemektedir.

Kaynak kestiriminin yeni yapılacak sondajlarla güncellenmesi, rezervin geliştirilmesi ve böylelikle üretim sürekliliğinin sağlanması açısından oldukça önemlidir.

KAYNAKLAR

1. Aktan, M. (2015). Sağırlar ve Çivili kömür sahaları kaynak kestirimi. *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 4s, Ankara.
2. Bostan, P. A. (2017). Basic kriging methods in geostatistics. *Yüzüncü Yıl Üniversity,* s11, Van.
3. Brooker, P. I. (1986). A parametric study of robustness of kriging variance as a function of range and relative nugget effect for spherical semivariograms. *Math. Geol.* Vol. 18, No 5, s. 447-488.
4. Chaoudai, N. E. ve Fytas, K. (1991). A sensiuvity analysis of search distance and number of samples in indicator kriging. *CIM Bulletin,* Vol. 84, No 948, s. 37-43.
5. Demirci, A., Gül, Y. (2011). Maden Arama ve Değerlendirme Ders Notu, Sivas.
6. Erel, Z. (2011). Balya polimetalik maden yatağı rezervinin jeoistatistik yöntemle analizi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), Adana.
7. Ersoy, A., Yünsel, T. Y. (2008). Maden Rezerv Hesapları Klasik ve Jeoistatistik Yöntemler. *Nobel Kitabevi,* Adana.
8. Heuvelink G. B. M. (2014). Geostatistics Lecture Notes, *Wageningen University*, Netherlands.

9. Kara, H., Erten, H., Karaosmanoğlu, A., Gürsoy, B., Güçlüer, N. ve Polat, N. (1990). Çorum-Osmancık-Dodurga-Alpagut Linyit Sahasının Jeoloji Raporu, *Maden Tetkik ve Arama Müdürlüğü,* Ankara.
10. Kim, Y. C. ve Knudsen, H. P. (1977). Geostatistical ore reserve estimation for a roll-front type uranium deposit. (Practitioner's Guide), GJBX-3(77). U.S.Dep. of Energy Res. and Dev. Administration, 51s.
11. Knotters, M., Heuvelink, G. B. M., Hoogland, T., Walvoort, D. J. J. (2010). A comparison of kriging, co-kriging and kriging combined with regression for spatial interpolation of horizon deppth with censored observations, *Geoderma,* 67: 227-246.
12. Kürkçü, S.N., Ersoy, M., Dursun, E. (1993). Jeoistatistiksel yöntem kullanarak afşin Elbistan havzası çöllolar b-sektörü rezerv belirleme çalışması. *Türkiye 13. Madencilik Kongresi,* 10-14 Mayıs, 29-42, İstanbul.
13. Royle, A. G. (1982). Using geostatistics to estimate coal reserves. *World Coal,* Vol. 8, May, 93-94.
14. Tercan, A. E. (2011). Jeoistatistiksel Yöntemlere Giriş. *Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü.*
15. Uğur, Y. (1994). Çorum-Osmancık-Dodurga-Alpagut Linyit Sahasının Jeoloji Raporu, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü,* Ankara.
16. Url-1 <https://www.netpromine.com/tr/anasayfa>, alındığı tarih: 21.06.2019

LİNYİT KÖMÜRÜNÜN AGLOFLOTASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ
ENRICHMENT OF LIGNITE COAL WITH AGGLOFLOTATION

Özlem KAYA
Dr. Öğr. Üyesi Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Sivas
Neriman TAŞDÖĞEN
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Sivas

ÖZET
Kömür üretim teknolojisindeki gelişmeler, kömür üretimi sonucunda oluşan ince boyutlu kömür miktarının artması, artan çevresel kaygılar, klasik metotlarla istenilen verim ve kül oranlarına ulaşılamaması birçok fizikokimyasal metodun ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu yöntemlerden biri olan flotasyon, ince kömürden piritik kükürt ve külün uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan metottur. Linyit kömürünün flotasyonu diğer kömürlerin flotasyonundan daha zor ve flotasyon etkinliği daha düşüktür. Flotasyona alternatif olarak geliştirilen ve ince boyutlu kömürlerin zenginleştirilmesinde kullanılan diğer bir yöntem ise yağ aglomerasyonudur. Yağ aglomerasyonu yüksek verim, düşük kül içeriği, basit uygulanabilirlik ve yüksek seçimlilik gibi avantajlara sahip olan bir yöntemdir. Yağ aglomerasyonun en büyük dezavantajı kullanılan bağlayıcı sıvı miktarının fazla olmasıdır. Flotasyon ve aglomerasyon yöntemlerinin dezavantajlarını gidermek amacıyla geliştirilen ve ince boyutlu kömürlerin zenginleştirilmesinde kullanılan yeni bir yöntem ise agloflotasyon yöntemidir. Yağ aglomerasyonu sonrasında flotasyonun yapılmasının (agloflotasyon) geleneksel flotasyon uygulamalarından en önemli farkı, mineral taneleri yerine mineral tanelerinin bir araya gelerek oluşturdukları aglomeratların yüzdürülmesidir. Agloflotasyonun çok daha ince boyutlarda zenginleştirme yapabilmesi ve daha az miktarda bağlayıcı sıvı tüketimini mümkün kılması en önemli avantajlarıdır. Agloflotasyonda; reaktiflerin cinsi ve miktarı, katı oranı, pülp pH'ı ve tane boyutu önemli proses parametreleridir. Bu çalışmada, Samsun/Havza linyit kömürünün agloflotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Agloflotasyonda; bastırıcı (sodyum silikat) miktarı, toplayıcı (gazyağı) miktarı, köpürtücü (metil isobütil karbinol) miktarı, pülp pH'ı ve katı oranı proses parametrelerinin linyit kömürünün agloflotasyon performansına etkisi incelenmiş ve sonuçlar ağırlık verimi, yanabilir kısım verimi ve kül açısından değerlendirilmiştir. Samsun/Havza linyiti optimum agloflotasyon koşulları; 250 g/t sodyum silikat (Na_2SiO_3) miktarı, 250 g/t gazyağı miktarı, 250 g/t metil isobütil karbinol (MIBC) miktarı, pülp pH'ı 2 ve katı oranı %10 olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda, linyit kömürünün kül içeriği %77.10 ağırlık verimi ve %92.60 yanabilir kısım verim ile %37.81'den %25.29'a düşürülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Linyit, Agloflotasyon, Ağırlık Verimi, Yanabilir Kısım Verim, Kül

ABSTRACT
Developments in coal production technology, increased amount of fine coal produced as a result of coal production, increasing environmental concerns, failure to reach the desired yield and ash ratios with classical methods have led to emergence of many physicochemical methods. Flotation, one of these methods, is the most widely used method for removing pyritic sulfur and ash from fine coal. Flotation of lignite coal is more difficult, and flotation efficiency is lower than those of other coals. Oil agglomeration is another method developed as an alternative to flotation and used in enrichment of fine coals. Oil agglomeration is a method with advantages such as high yield, low ash content, simple applicability and high selectivity. The biggest disadvantage of oil agglomeration is the high amount of bridging liquid used. A new method, which was developed to eliminate the disadvantages of flotation and agglomeration methods, is aggloflotation used in enrichment of fine coals. The most important difference of flotation after oil agglomeration from traditional flotation practices is that the agglomerates formed by the mineral particles come together instead of the mineral particles. The most important advantages of aggloflotation are that these processes can enrich much finer particles and enable consumption of less bridging liquid. In aggloflotation, the type and amounts of reagents, solids ratio, pulp pH and particle size are important process parameters. In this study, enrichment of Samsun/Havza

lignite coal by the aggloflotation method was investigated. In aggloflotation, depressant (sodium silicate) amount, collector (kerosene) amount, frother (methyl isobutyl carbinol) amount, pulp pH and solid ratio among parameters of lignite coal aggloflotation performance were evaluated in terms of their effects, and the results were analyzed in terms of yield, combustible recovery and ash. The optimum aggloflotation conditions for Samsun/Havza lignite optimum were determined as 250 g/t of sodium silicate (Na_2SiO_3), 250 g/t of kerosene, 250 g/t of methyl isobutyl carbinol (MIBC), pulp pH of 2 and solid content of 10%. In these optimum conditions, the ash content of lignite coal was reduced from 37.81% to 25.29% with a yield of 77.10% and combustible recovery of 92.60%.

Keywords: Lignite, Aggloflotation, Yield, Combustible Recovery, Ash

1. GİRİŞ

Kömür; yüzyıllarca endüstriyel gelişmenin temelini oluşturan önemli bir enerji hammaddesidir. Kömürün gerek ısıtma, sanayi ve enerjide gerekse diğer alanlarda kullanımında çevre ve hava kirliliği açısından büyük problemler yaşanmaktadır. Gelişen yeni enerji teknolojileri ve çevre ile ilgili kaygılar, kömürün daha temiz bir yakıt olarak üretimini zorlamakta; klasik metotlarla zenginleştirilemeyen düşük ranklı kömürlerin de ekonomik olarak kazanımı için araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca, gelişen teknolojiye paralel olarak artan ince kömür oranı, ince kömürün de temizlenmesine ilginin artmasına neden olmaktadır.

Kömürün içerdiği ve gerek kullanım gerekse kömür temizlemede önem taşıyan safsızlıklar üç grupta toplanmaktadır: nem, kül ve kükürt. İnce kömürlerin (-500 μm) temizlenmesinde klasik metotlarla istenilen verim ve kül oranlarına ulaşılamaması birçok yeni metodun ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu yöntemlerden yağ aglomerasyonu; yüksek verim, düşük kül, basit uygulanabilirlik ve yüksek seçimlilik gibi avantajlara sahip bir yöntemdir. Yağ aglomerasyonunda, ince kömürden kül yapıcı mineral maddeler ve inorganik kükürt uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntem, hidrofobik (organik) ve hidrofilik (inorganik) partiküllerin yüzey özelliklerindeki farklılıklara dayanmaktadır. Yağ aglomerasyonunda; ince kömürün sudaki süspansiyonuna suda çözünmeyen bağlayıcı sıvı eklenip karıştırıldığında, hidrofobik (organik) kömür tanecikleri çarpışarak ve yüzeylerindeki bağlayıcı sıvının etkisiyle birbirlerine tutunarak aglomeratları oluştururlar. Hidrofilik (inorganik) malzemeler ise dağılmış halde su fazında kalırlar. Dağılmaya karşı dayanıklı aglomeratlar, eleme ile süspansiyondan uzaklaştırılırlar (Drzymala, 2007).

Kömür, doğal olarak yüzebilen bir mineral olduğu halde; bu durum karbon miktarı, kül içeriği ve bünye rutubetine göre değişir. En iyi yüzen kömür az uçucu madde içeren bitümlü kömür olup, daha yüksek karbonlu antrasite ve daha düşük dereceli linyite gidildikçe doğal flotasyon yeteneği azalmaktadır. Kül ve rutubet oranı arttıkça da hidrofobluk azalmaktadır. Linyit kömürü, düşük kalorifik değeri ve yüksek uçucu madde içeriği, yüksek nem ve yüksek kül içeriğine sahip en düşük dereceli kömürdür. Bu nedenle, diğer kömür türlerine göre flotasyon etkinliği düşük ve daha zordur (Kemal ve Arslan, 2010; Laskowski, 2001; Önal ve ark., 2014). Flotasyon, mineralleri uygun reaktiflerle muamele ettikten sonra; bazı mineral yüzeylerinin havaya karşı, bazılarının ise suya karşı selektif yakınlaşmalarından yararlanılarak mineralleri birbirinden ayıran bir zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntemde kömür ve gang minerallerinin yüzey hidrofobisite farklılığına bağlı olarak ayırma işlemi gerçekleştirilir (Tan ve ark., 2015). Kömür doğal hidrofobik (suyu sevmeyen) özellikte olduğundan pülpe ilave edilecek hidrokarbon yağı ve köpürtücü sayesinde kömür partikülleri yüzeyindeki atomların yüzeyleri ince bir hidrokarbon tabakası ile kaplanır ve hava kabarcıklarına yapışarak köpükle birlikte konsantre olarak alınırlar. Kömür flotasyonunda; kömür petrografisi, bileşimi, yapısı, türü ve kömürleşme derecesi ana faktörlerdir (Glembotskii ve ark., 1972).

Flotasyon ve aglomerasyon yöntemlerinin dezavantajlarını gidermek amacıyla geliştirilen ve ince boyutlu kömürlerin zenginleştirilmesinde kullanılan yeni bir yöntem ise agloflotasyon yöntemidir. Flotasyon yönteminin başarısı; çok ince kömürlerin zenginleştirilmesinde, oksitlenmiş kömürün ve killi şlamın varlığında azalmaktadır. Yağ aglomerasyonu prosesinin en önemli dezavantajı ise bağlayıcı sıvı

tüketiminin fazla olmasıdır. Yağ aglomerasyonu sonrasında flotasyonun yapılmasının (agloflotasyon) geleneksel flotasyon uygulamalarından en önemli farkı, mineral taneleri yerine mineral tanelerinin bir araya gelerek oluşturdukları aglomeratların yüzdürülmesidir. Agloflotasyonun çok daha ince boyutlarda zenginleştirme yapabilmesi ve daha az miktarda bağlayıcı sıvı tüketimini mümkün kılması en önemli avantajlarıdır.

Bu çalışmada linyit kömürünün agloflotasyonunda; bastırıcı (sodyum silikat) miktarı, toplayıcı (gazyağı) miktarı, köpürtücü (metil isobütil karbinol) miktarı, pülp pH'ı ve katı oranı proses parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan linyit kömürü numunesi Samsun/Havza'dan temin edilmiştir. Kömür numunesinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Mineralojik bileşimini belirlemek amacıyla XRD analizleri, Rigaku DMAX IIIC model X-ray diffractometer ile CuKά radiation 35 kV ve 15 mV'de yapılmıştır. XRD analizine göre kömür numunesi; kil minerallerinden kaolinit, sülfür minerallerinden pirit, silikat minerallerinden kuvars ve feldispat içermektedir.

Çizelge 1. Samsun/Havza linyit kömürünün kimyasal analiz sonuçları

Orjinal Kömürde Nem (%)	Havada Kuru Kömürde Nem (%)	Kuru Kömürde Kül (%)	Kuru Kömürde Üst Kalori (kcal/kg)
40.72	10.97	37.81	2768

2.2. Metod

Aglomerasyon, flotasyon ve agloflotasyon deneylerinde aynı tane boyutunda kömür numunesi kullanılmıştır. -500 µm tane boyutundaki Samsun/Havza linyit kömür numunesine aglomerasyon ve flotasyon uygulanmış; daha sonra aglomerasyon ve flotasyonda belirlenen koşullarda agloflotasyon yapılmıştır. Linyit kömür numunesi önce aglomerasyon koşullarında aglomera edildikten sonra hiçbir işleme (eleme, ayırma) tabi tutulmadan beher içerisindeki malzeme direk flotasyon selülüne beslenmiş ve flotasyon yapılmıştır.

Aglomerasyon deneyleri; 100 mL'lik behere üçayaklı türbülans oluşturucu metal aparat yerleştirilerek Heidolph RZR tipi hızı ayarlanabilen dijital göstergeli mekanik karıştırıcıda saf su kullanılarak yapılmıştır.

Flotasyon deneyleri; Denver tipi hızı ayarlanabilen dijital göstergeli flotasyon makinesinde 1.5 L hacimli flotasyon selülünde saf su kullanılarak yapılmıştır.

Agloflotasyonda uygulanan metod aynı olmakla birlikte, değişik proses parametrelerinin agloflotasyon performansına etkileri araştırılmıştır. Agloflotasyon işlemi tamamlandıktan sonra kömür konsantreleri susuzlandırılmış, 105 ^{0}C'de etüvde kurutulmuş ve ağırlık verimi değerleri hesaplanmıştır. Temiz kömür konsantrelerinin kül değerleri ise kül analizi yapılarak hesaplanmıştır. Ağırlık verimi, yanabilir kısım verimi ve kül içeriğinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$\%\ \text{Ağırlık Verimi} = \frac{\text{Temiz kömür ağırlığı (g)}}{\text{Beslenen kömür ağırlığı (g)}} \times 100$$

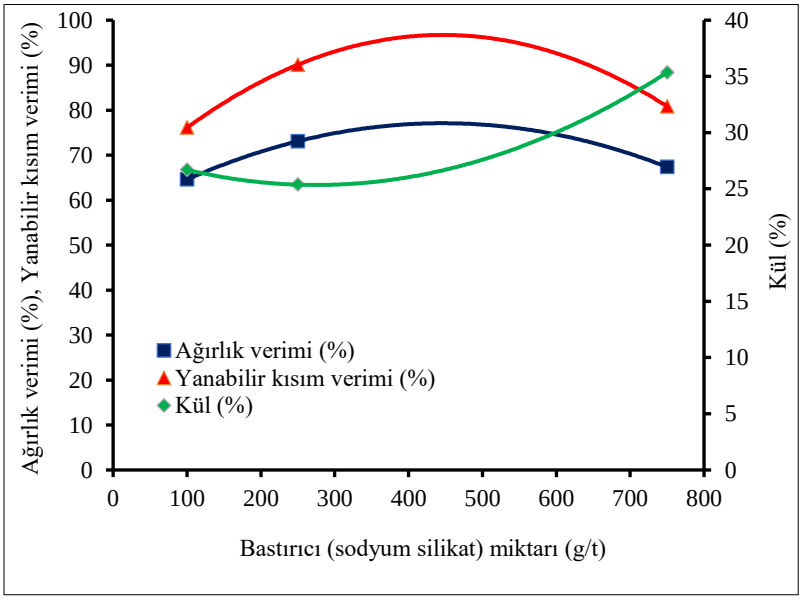
$$\%\ \text{Yanabilir Kısım Verimi} = \frac{\%\ \text{Ağırlık verimi} \times (100 - \text{Temiz kömürün külü})}{100 \times (100 - \text{Beslenen kömürün külü})} \times 100$$

$$\%\ \text{Kül} = \frac{\text{Kül analizi sonrası kalan artığın ağırlığı (g)}}{\text{Beslenen kömür ağırlığı (g)}} \times 100$$

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Bastırıcı (sodyum silikat) Miktarının Etkisi

Bastırıcı reaktifler, kömür içerisinde bulunan gang minerallerini bastırmak ve konsantredeki gang minarelerinin miktarını azaltmak amacıyla kullanılan reaktiflerdir. Linyit kömür numunesinin agloflotasyonunda kil ve şisti bastırmak için kullanılan sodyum silikat (Na_2SiO_3), aglomerasyon aşamasında ilave edilmiştir. Deneylerde sodyum silikat (Na_2SiO_3) miktarının etkisi 100, 250 ve 750 g/t miktarlarında incelenmiştir. Sodyum silikat (Na_2SiO_3) miktarının agloflotasyon performansına etkisi Şekil 1' de verilmiştir.



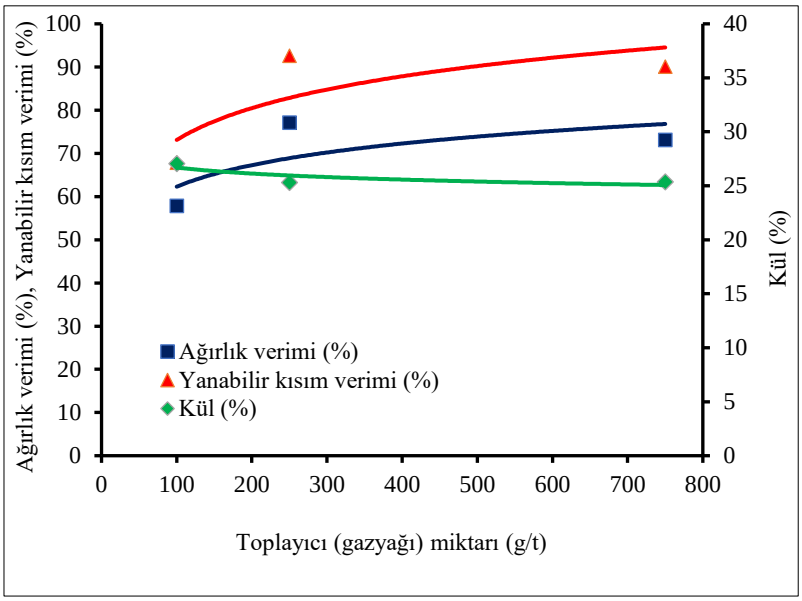
Şekil 1. Samsun/Havza linyiti sodyum silikat (Na_2SiO_3) miktarının agloflotasyon performansına etkisi

(Bağlayıcı sıvı cinsi: motor yağı (0w-30); bağlayıcı sıvı konsantrasyonu: %30; pülp pH'ı: 6.65; aglomerasyon süresi: 15 dakika; tane boyutu: -500 µm
Gazyağı miktarı: 750 g/t; MIBC miktarı: 250 g/t; pülp pH'ı: 2; katı oranı:%10; flotasyon süresi: 5 dakika; tane boyutu: -500 µm)

Sodyum silikat (Na_2SiO_3) miktarına bağlı olarak ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi değerleri incelendiğinde; 250 g/t miktarına kadar ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi değerlerinin arttığı bu değerden sonra azaldığı; kül içeriğinin de önce azaldığı bu değerden sonra arttığı görülmektedir. En yüksek %73.08 ağırlık verimi ve %90.09 yanabilir kısım verimi değerlerinin ve en düşük %25.37 kül içeriğinin elde edildiği 250 g/t sodyum silikat (Na_2SiO_3) miktarı optimum olarak seçilmiştir.

3.2. Toplayıcı (gazyağı) Miktarının Etkisi

Toplayıcı reaktifler, mineral yüzeyine bağlanarak yüzeyi hidrokarbon tabakası ile kaplayan ve mineralin hava kabarcığına yapışmasın sağlayan kimyasal maddelerdir. Kömürün hidrofobisitesini (parcacık- hava kabarcığı temasını) arttırmak için kullanılır. Linyit kömürünün agloflotasyon deneylerinde toplayıcı reaktif olarak düşük yüzey gerilimine sahip, saf parafin içeren ticari bir yağ olan gazyağı kullanılmıştır. Deneylerde gazyağı miktarının etkisi 100, 250 ve 750 g/t miktarlarında incelenmiştir. Gazyağının agloflotasyon performansına etkisi Şekil 2' de verilmiştir.



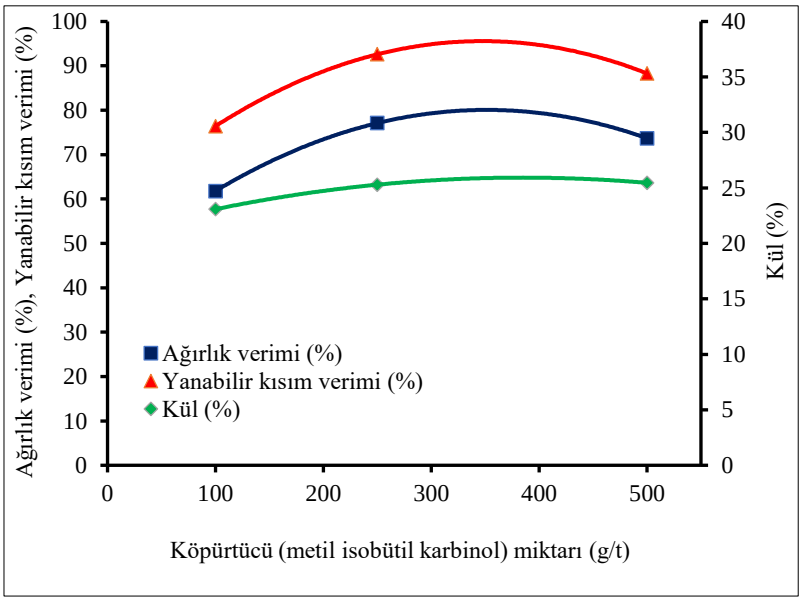
Şekil 2. Samsun/Havza linyiti gazyağı miktarının agloflotasyon performansına etkisi

(Bağlayıcı sıvı cinsi: motor yağı (0w-30); bağlayıcı sıvı konsantrasyonu:%30; pülp pH'ı: 6.65; aglomerasyon süresi: 15 dakika; tane boyutu: -500 µm
Na_2SiO_3 miktarı: 250 g/t; MIBC miktarı: 250 g/t; pülp pH'ı: 2; katı oranı: %10; flotasyon süresi: 5 dakika; tane boyutu: -500 µm)

Gazyağı miktarına bağlı olarak ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi değerleri ve kül içeriği incelendiğinde; 250 g/t gazyağı miktarına kadar ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi değerlerinin arttığı, 750 g/t miktarında azaldığı; kül içeriğinin ise 250 g/t miktarına kadar azaldığı, bu değerden sonra arttığı görülmüştür. Bu nedenle en yüksek %77.10 ağırlık verimi ve %92.60 yanabilir kısım verimi değerlerinin ve en düşük %25.29 kül içeriğinin elde edildiği 250 g/t gazyağı miktarı optimum olarak seçilmiştir.

3.3. Köpürtücü (metil isobütil karbinol) Miktarının Etkisi

Köpürtücü reaktifler; suyun yüzey gerilimini azaltır, kabarcık-tanecik temas olasılığını ve kabarcık-tanecik tutunmasından sonraki verimi ve flotasyon hızını arttırır. Aynı zamanda yağ-su yüzeyine absorbe olarak yağ-su ara yüzey gerilimini düşürürler. Kömürün agloflotasyonunda kabarcıkların daha uzun süre stabil kalması için köpürtücü reaktif olarak, alifatik alkol olan, aynı zamanda toplayıcı özelliğe de sahip metil isobütil karbinol (MIBC) kullanılmıştır. Deneylerde metil isobütil karbinol miktarının etkisi (MIBC) 100, 250 ve 500 g/t miktarlarında incelenmiştir. Metil isobütil karbinol (MIBC) miktarının agloflotasyon performansına etkisi Şekil 3'de verilmiştir.



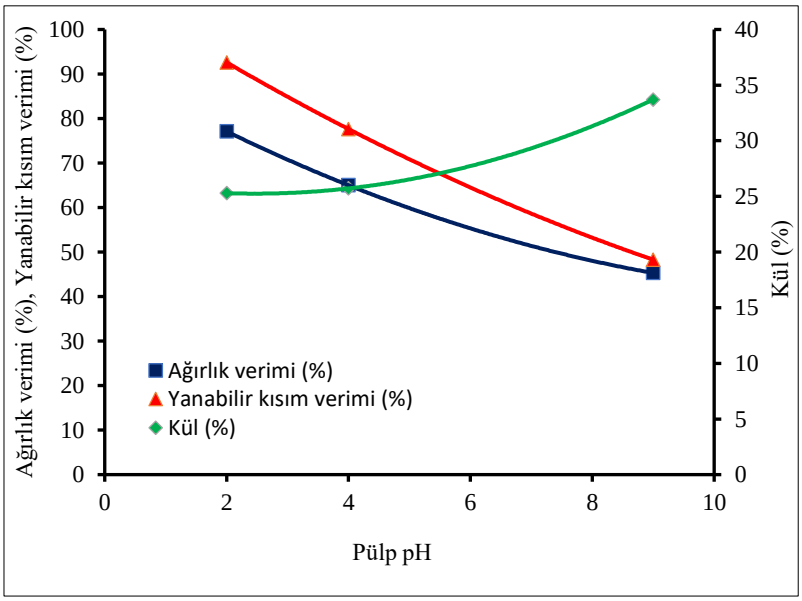
Şekil 3. Samsun/Havza linyiti metil isobütil karbinol (MIBC) miktarının agloflotasyon performansına etkisi

(Bağlayıcı sıvı cinsi: motor yağı (0w-30); bağlayıcı sıvı konsantrasyonu: %30; pülp pH'ı: 6.65; aglomerasyon süresi: 15 dakika; tane boyutu: -500 µm
Na_2SiO_3 miktarı: 250 g/t; gazyağı miktarı: 250 g/t; pülp pH'ı: 2; katı oranı: %10; flotasyon süresi: 5 dakika; tane boyutu: -500 µm)

Metil isobütil karbinol (MIBC) miktarına bağlı olarak ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi değerleri incelendiğinde; MIBC miktarı arttıkça ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi değerlerinin arttığı daha sonra azaldığı; kül içeriğinin ise dar bir aralıkta artma eğiliminde olduğu görülmektedir. En yüksek ağırlık verimi ve yanabilir kısım verim değerleri göz önüne alındığında optimum sonuçlar 250 g/t metil isobütil karbinol (MIBC) miktarında elde edilmiştir. 250 g/t miktarında en yüksek %77.10 ağırlık verimi ve %92.60 yanabilir kısım verimi değerleri ve en uygun %25.29 kül içeriği elde edilmiştir.

3.4. Pülp pH'ının Etkisi

Pülp pH'ı, seçimliliği arttıran en önemli parametrelerden biridir. Her mineralin kendi karakteristiğine bağlı yüzme koşulu vardır ve bu koşullardan biride pH'dır. pH değerlerini ayarlamak için sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Pülpün ortam pH'ı 6.65 olarak ölçülmüştür. Pülp pH 'ının etkisi 2, 4 ve 9' da incelenmiştir. Pülp pH' ının agloflotasyon performansına etkisi Şekil 4' de verilmiştir.



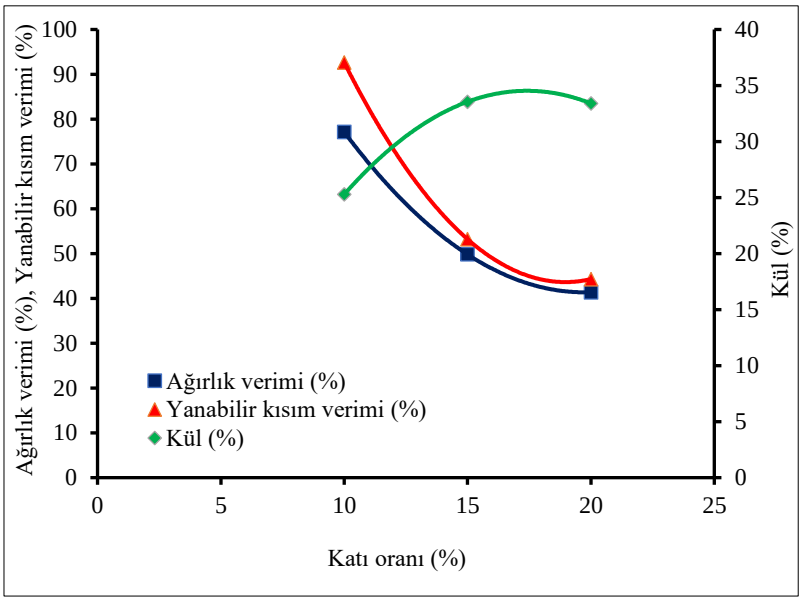
Şekil 4. Samsun/Havza linyiti pülp pH'ının agloflotasyon performansına etkisi

(Bağlayıcı sıvı türü: motor yağ (0w-30); bağlayıcı sıvı konsantrasyonu: %30; pülp pH'ı: 6.65; aglomerasyon süresi: 15 dakika; tane boyutu: -500 µm
Na_2SiO_3 miktarı: 250 g/t; gazyağı miktarı: 250 g/t; MIBC miktarı: 250 g/t; katı oranı: %10; flotasyon süresi: 5 dakika; tane boyutu: -500 µm)

Pülp pH'ına bağlı olarak ağırlık verimi, yanabilir kısım verimi değerleri ve kül içeriği incelendiğinde; pülp pH'ı 2 den sonra ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi değerleri azalmakta; kül içeriği ise artmaktadır. En yüksek %77.10 ağırlık verimi ve %92.60 yanabilir kısım verimi değerlerinin ve en düşük %25.29 kül içeriğinin elde edildiği optimum pülp pH'ı 2 olarak seçilmiştir.

3.5. Katı Oranının Etkisi

Katı oranının belirlenmesi, katı tanecikleri ile yağ damlacıkları arasındaki temasın ve yöntem mekanizmasına etkisinin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Katı oranına bağlı olarak ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi artarken seçimlilik azalır. Bu nedenle temiz kömür konsantrelerini elde etmek için katı oranının mümkün olduğunca düşük seçilmesi gerekir. Katı oranının etkisi %10, %15 ve %20 katı oranlarında incelenmiştir. Katı oranının agloflotasyon performansına etkisi Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Samsun/Havza linyiti katı oranının agloflotasyon performansına etkisi

(Bağlayıcı sıvı türü: motor yağı (0w-30); bağlayıcı sıvı konsantrasyonu: %30; pülp pH'ı: 6.65; aglomerasyon süresi: 15 dakika; tane boyutu: -500 µm
Na_2SiO_3 miktarı: 250 g/t; gazyağı miktarı: 250 g/t; MIBC miktarı: 250 g/t; pülp pH'ı: 2; flotasyon süresi:15 dakika; tane boyutu: -500 µm)

Katı oranına bağlı olarak ağırlık verimi ve yanabilir kısım verim değerleri incelendiğinde; katı oranı arttıkça ağırlık verimi ve yanabilir kısım verimi değerleri azalmakta; kül içeriği ise artmaktadır. En yüksek %77.10 ağırlık verimi ve %92.60 yanabilir kısım verimi değerlerinin ve en düşük %25.29 kül içeriğinin elde edildiği %10 katı oranı optimum olarak seçilmiştir.

4. SONUÇ

Samsun/Havza linyit kömürünün agloflotasyonunda, en yüksek verim ve yanabilir verim ve en düşük kül içeriğinin elde edildiği optimum proses parametreleri aşağıdaki gibidir:
- Bastırıcı (sodyum silikat) miktarı: 250 g/t
- Toplayıcı (gazyağı) miktarı: 250 g/t
- Köpürtücü (metil isobütil karbinol) miktarı: 250 g/t
- Pülp pH'ı: 2
- Katı oranı: %10

İncelenen agloflotasyon proses parametreleri sonucunda Samsun/Havza ince kömürünün kül içeriği; %77.10 ağırlık verimi, %92.60 yanabilir kısım verimi ile, %37.81'den %25.29'a düşürülmüştür. Bu çalışma, Samsun/Havza linyit kömürünün agloflotasyon ile başarılı olarak temizlenebileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Drzymala, J. 2007. *Mineral Processing, Foundations of theory and practice of minerallurgy*. 1 st English edition. Wroclaw University Technology Wroclaw, Poland. pp: 270-397.
Glembotskii, V. A., Klassen V. I., Plaksin I. N. 1972. *Flotation*. Primary Sources, New York.
Kemal, M., Arslan, V. 2010. *Kömür Teknolojisi, Genişletilmiş 5. Baskı*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.
Laskowski, J. S. 2001. *Coal Flotation and Fine Coal Utilization*. Elsevier Science B.V.
Önal, G., Ateşok, G., Perek, K. T. 2014. *Cevher Hazırlama El Kitabı*. Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayınları, İstanbul. Sayfa: 185-236.
Tan, J., Liang, L., Peng Y., Xie G. 2015. Grinding flotation of bituminous coal of different oxidation degrees. *International Journal of Mineral Processing.* 142: 30-34.

A NEW ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION PROCEDURE FOR DETERMINATION OF Cd IN CORNS

Nail ALTUNAY
Assoc. Prof. Dr. Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Turkey
Ahmet DEMIRBAŞ
Assistant prof. Dr. Sivas Vocational School of Higher Education, Department of Organic Agriculture, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Turkey

ABSTRACT
In this study, a simple and sensitive ultrasound-assisted extraction (UAE) procedure for the determination of cadmium in corn samples was proposed. The method is based on the colored complex of cadmium with promethazine in the presence of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a cationic surfactant at pH 6.5. The resulting complex was separated and pre-concentrated from the aqueous phase by means of PONPE 7.5 and ultrasonic effect. The optimal conditions were determined by optimizing the experimental variables that would affect the extraction method. Under optimum conditions, the selection limit for the Cd and the pre-concentration factor were 10.8 μg L^{-1} and 50, respectively. The accuracy of the method was evaluated as the relative standard deviation (BSS%) obtained from repeated experiments for a solution containing 100 μg L^{-1} Cd and was found to be 2.4% (n: 5). The accuracy of the method was evaluated by standard reference materials (SRMs) analysis and recovery rates after standard addition. The results obtained were in good agreement with the reference values at the 95% confidence limit. Finally, the proposed method was successfully applied to the determination of cadmium in corn samples.

Keywords: Ultrasound-Assisted Extraction, Cadmium, Prometazine, Corn

I. INTRODUCTION
Today, with the pressure of the increasing population, modern agriculture and rapid industrialization, environmental pollution problems have started to emerge. Feeding the rapidly growing world population is still increasingly important today as a result of developing industries and urbanization. Soil pollution has emerged with increasing environmental pollution due to industrialization and urbanization, and has reached a level that can be dangerous to living things. Cadmium (Cd) is a moving element in the soil and can be easily taken by plants. The possibility of entering the food chain as a result of being taken by the plants or reaching the water environment by washing away from the soil creates an important environmental problem. In addition, it is accelerated to move down from the soil with chelating agents in Cd soil, and it causes pollution in drinking and irrigation waters by mixing to groundwater. On the other hand, the half-life of the Cd is long, which makes it necessary to take the prevention or minimization of the Cd pollution.

Some analytical methods such as flame atomic absorption spectrometric (FAAS) [5], anodic stripping voltammetry (ASV) [6], source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS) [7] and hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) [8] have been developed for the determination of Cd in different samples. Flame atomic absorption spectrometry is still widely used in analytical chemistry. Moreover, the device has advantages such as convenience, selectivity, speed, precision and accuracy. The most important problem encountered when analyzing at work levels is the interference effect. In order to overcome this problem, an appropriate pre-concentration and separation step should be applied before the analysis. In this study, ultrasonic assisted cloud point extraction method (UA-CPE) was applied for separating and concentrating [9]. The reason for this interest have "green chemistry" properties such as relatively non-toxic nature of surfactants, the use of dilute solutions in experiments, inexpensive compared to organic solvents and not volatile. Also, UA-CPE enables higher recovery efficiency and a large pre-concentration factor [10,11]. Micelles-assisted extraction method are a wide range of applications in several different matrixes.

In the present work, we describe a new and sensitive method for extraction and determination of total Cd in plants with promethazine in the presence of CTAB and PONPE 7.5 at pH 6.5 by UA-CPE combined with a flame atomic absorption spectrometric (UA-CPE/FAAS). Also, the UA-CPE is an efficient extraction technique for determination in plant, with high preconcentration factor, increased sensitivity and low detection limit. The method is simple and quick so that the overall time of determination for each sample is 10 min.

II. MATERIALS AND METHOD

2.1. Instrumentation

AAS-6300 atomic absorption spectrometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipped with D2-background correction, a Cd hollow cathode lamp and an air-acetylene flame atomiser was used for the determination of lead in the honeys. A centrifuge (Universal-320, England) was used to accelerate the phase separation process. The ultrasonic effect was provided by the UCS-10 model (Seoul, Korea) brand device. The pH of the solutions was checked by the digital pH meter (pH-2005, JP Selecta, Barcelona, Spain).

2.2. Reagents

Ultra-pure water with a resistivity of 18.2 MΩ cm was prepared using a Labconco (USA) water purification system. All solutions were prepared using this ultra-pure water. Stock solution (1000 mg L^{-1}) of Cd(II) ions was prepared by dissolving their nitrate salts (Sigma, St. Louis, MO. USA) in water. Working solutions were prepared by stepwise dilution of stock solution. Solution (5.0 %, w/v) of PONPE 7.5 (Sigma, USA) was prepared by dissolving 5 g of surfactant in water. A 1.0×10^{-4} mol L^{-1} of promethazine (Sigma) solution was prepared fresh daily by dissolving the reagents in water. A 0.04 mol L−1 of Britton-Robinson (BR) buffer was used to keep pH of the solutions. The solutions of 1.0×10^{-3} mol L^{-1} cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was prepared by dissolving an appropriate amount of chemical (Sigma) in the water. The vessels and pipettes used for trace analysis were kept in 10.0% (w/v) HNO3 for at least 24 h and subsequently washed five times with doubly distilled water.

2.3. Sample preparation

The study was carried out with 3 replications in plastic pots with a capacity of 3 kg in the greenhouse in the Plant and Animal Production Department of Sivas Cumhuriyet University. Corns were used in this study. The maize samples were washed first with tap water and then with distilled water. The samples were then dried at 70 °C for 48 hours in the oven and milled in the agate mill. The powdered samples were wet-burned with an acid mixture of H_2O_2-HNO_3 (Milestone Ethos Easy Advanced Microwave System, Italy) in Microwave.

2.4. Recommended procedure

In the method, aliquots of sample or pretreated-sample containing (50 mL) Cd(II) in the range of 35–750 µg L^{-1}, 1.0 mL of 0.04 mol L^{-1} pH 6.5 Britton-Robinson buffer, 1.5 mL of 1 mmol L^{-1} CTAB, 2.5 mL of 10 mmol L^{-1} promethazine, 1.0 mL of 5.0% (w/v) PONPE 7.5, respectively, were added and kept in an ultrasonic-bath at 35 ◦C for 5 min. The phase separation was expedited by centrifuging at 4000 rpm for 5 min. The upper aqueous phase was separated by decantation. The surfactant-rich phase was dissolved and diluted to 1.0 mL with ethanol and transferred into the atomization portion of FAAS. Finally, the amounts of Cd in corn samples and CRM were determined by using either the direct calibration curve or calibration curve approaches based on spiked samples.

III. RESULTS

3.1. Effect of pH

In extrusion studies, the priority target is to form high complexes of the appropriate hydrophobic character of the analyte. For the formation of this complex, electrochemical or other chemical interactions between the analyte and the selected chemical species must be intensive. The most important factor affecting this phenomenon is the pH of the sample solution. Depending on the pH of the solution medium, interactions between chemical species may increase or decrease. In order to better understand this effect, the effect of pH on the analytical signal of cadmium was investigated using

different buffer systems. The results are given in Figure 1. As can be seen from the results, the analytical signal up to pH 6.5 increased and then partially reduced. Since the highest analytical signal was obtained with a pH 6.5 Britton Robinson buffer system, this value was used in subsequent studies.

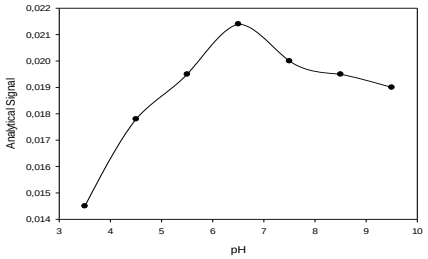


Figure 1. Effect of pH

3.2. Effect of promethazine amount

Promethazine for cadmium complexing was selected as a complexing agent. The efficiency of the complex formed between cadmium and promethazine is directly related to the concentration of promethazine used. if the concentration of promethazine used is low, complexation for cadmium is insufficient. if the presence of excess promethazine in the solution medium may cause accumulation in the analyte phase after centrifugation. For these reasons promethazine concentration should be optimized. The effect of promethazine amount (at 10 mmol L^{-1} fixed concentration) on the analytical signal of cadmium was investigated in the volume range of 0.5-3.5 mL. When the analytical results of Figure 2 were examined, the analytical signal showed a sharp increase with the increase in promethazine from 1.5 mL to 2.5 mL. At higher volumes, there was no significant change in the analytic signal. Therefore, the optimum volume of promethazine was chosen as 2.5 mL for subsequent studies.

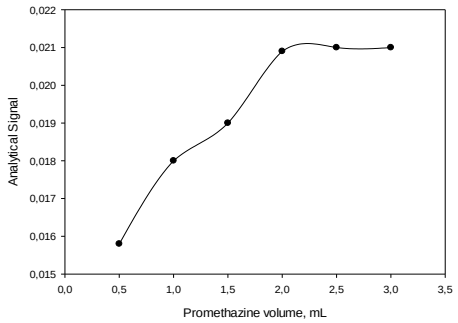


Figure 2. Effect of Promethazine amount

3.3. Effect of CTAB amount

It is necessary to increase the hydrophobicity of the compound formed at pH 6.5 between promethazine and cadmium. The reason for this is that the complex hydrophobic character formed will be taken into the high phase. Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) was used as the sensitizing agent. As a result of the literature review, the promethazine-cadmium complex is anionic. Therefore, the CTAB was added to the sample solution, and this complex was hydrophobic. The effect of the amount of CTAB on the analytic signal was investigated in the range of 0.0-3.0 mL at constant CTAB concentration. Figure 3 shows that the highest analytical signal is obtained in the presence of 1.5 mL CTAB. therefore, 1.5 mL of CTAB was optimally selected for further studies.

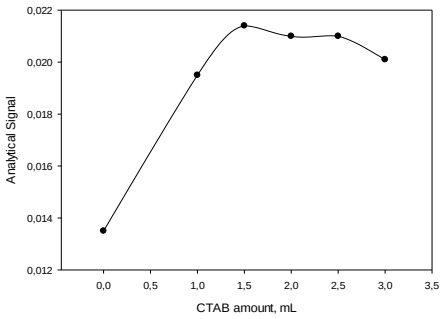


Figure 3. Effect of CTAB amount

3.4. Effect of amount of PONPE 7.5

Extraction solvent is required for the separation and pre-concentration of the resulting hydrophobic complex from the aqueous phase. In this study, PONPE7.5 with low cloud temperature was chosen as the extraction solvent. The amount of extraction solvent must be optimized to ensure full phase separation. therefore, studies were conducted in PONPE 7.5 for different volume ranges. When the result in Figure 4 is examined, the quantitative phase separation when using 1.0 mL of 5.0% (w/v) PONPE 7.5. Therefore, the optimum volume of PONPE 7.5 was chosen as 1.0 mL for subsequent studies.

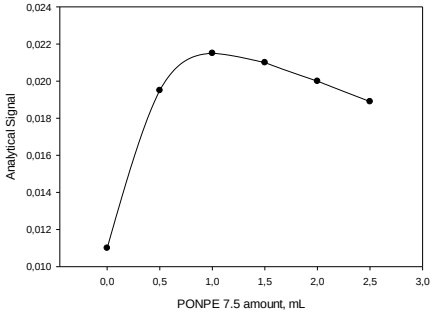


Figure 4. Effect of PONPE 7.5 amount

3.5. Effects of temperature and incubation time

In this study, the phase separation event, the extraction solvent used due to the temperature of the micellarisation and different hydrophobic and hydrophilic centre's are formed. therefore, if the temperature of the solution medium does not reach the temperature required for PONPE 7.5 to cloud, there will be no micelleisation. and consequently no phase separation. If the solution medium is removed to an extreme temperature, the resulting complex is broken down as a reversal. In the light of this information, the best phase separation was obtained at 35 oC for 5 min as a result of repeated studies at different temperature and time intervals.

3.6. Selectivity study

The selectivity of an analytical method is a measure of the fact that the analyte can be identified by other components in the sample solution. Chemical species that may affect selectivity are those outside the analys, and these are expressed as entrepreneurial species. In this study, the formation of the interference may be due to the extraction step. Because the FAAS used in the determination step is very low due to the use of analyte specific beams and hollow cathode lamps. Tolerance limits were determined for each species by adding different amounts of entrepreneurial ions on the model solutions. When the analytic signal of ion causes a change of ± 5%, the concentration at the time is called the limit of tolerance. The results are detailed in Table 1.

Table 1 Tolerance limits of interfering species

Interference species	Tolerance limit	Recovery (%)
K^+	1500	97.9
Na^+	1000	98.8
Co^{2+}	750	97.5
Sr^{2+},	500	98.2
SCN^-	500	98.1
Zn^{2+}	500	97.4
As^{3+}	500	96.7
Sn^{4+}	500	95.8
SeO_3^{2-}	250	95.2
Mn^{2+}	250	94.7
Ni^{2+}	250	93.5
Cr^{3+}	100	93.7
Fe^{2+}	100	93.4
Al^{3+}	100	92.8
Pb^{2+}	100	92.7

3.7. Analytical properties

After the optimum conditions were determined, the analytical properties of the proposed method were determined by repeated studies on the model solutions. The determined analytical properties are linear range, calibration equation, limits of detection (LOD, 3σblank/m) quantification (LOQ, 10σblank/m), recovery, relative standard deviation (RSD%) and pre-concentration factor, respectively. The calibration equation of the method was Abs=0.00085[Cd, µg L^{-1}]-0.00011 with r:0.9978. The linear range, LOD and LOQ were 35-750 µg L^{-1}, 10.8 µg L^{-1} and 35 µg L^{-1}, respectively. The relative standard deviations (RSDs) and recovery for five replicate determinations of 50 and 400 µg L^{-1} of Cd(II) were 2.1-2.9%, and 93.7-96.9% respectively. Preconcentration factor was 50.

3.8. Validation and application

Before determination of cadmium in corns, validation of the method should be done and its validity tested. this step is essential for the reliability of the results. The most important for the validation of a method is the use of standard reference material (SRM). In this study, validation of the proposed method was tested by SRM analysis. When analyzing the SRM, a different amount of standard cadmium solution was added and recovery study was performed. In the results, it is seen that the experimental value is consistent with the certified value and it is not statistically significant. More comprehensive results are given in Table 2.

Table 2. Determination of total Cd in a SRM

SRM	Certified value, µg L^{-1}	Added, µg L^{-1}	Found, µg L^{-1}	RSD %	Recovery %
1571 (Orchard leaves)	60.7 ± 1.1	-	58.9	2.4	97.1
		100	159.6	2.7	98.9

After completion of the success in validation studies, the applicability of the method to corn samples was tested. The preparation of corns samples for analysis is given in section 2.3. 2 mL of these samples were taken and the recommended method was applied. To test the accuracy of the method, a different amount of standard cadmium was added on the sample and the recovery study was performed. The results are given in Table 3. The comparison was made in order to see the positive aspects of the proposed method for the literature. The advantages of the proposed method compared with the methods developed for cadmium and the method used in the literature [12-16] can be listed as selectivity, cheapness, simplicity, wide working range and low detection limit, respectively.

Table 3. Application results of the method in corn

Corns	Added, µg L^{-1}	Found, µg L^{-1}	RSD %	Recovery %
In presence of biocar	-	142.8	2.7	-
	100	240.6	2.5	97.8
In the absence ofbiocar	-	204.9	2.4	-
	100	303.0	2.8	98.1

IV. CONCLUSION

IN THIS STUDY, A SIMPLE, GREEN AND RELIABLE EXTRACTION METHOD WAS DEVELOPED FOR PRE-CONCENTRATION AND DETERMINATION OF TOTAL CD FROM CORNS BY COUPLING UA-CPE TO FAAS. THE PROPOSED METHOD HAS GOOD REPEATABILITY, AND REPRODUCIBILITY WITH LOW LOD (10.8 MG L^{-1}) AND PRECONCENTRATION FACTOR (50) AND COULD BE APPLIED FOR ROUTINE ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF CD IN REAL SAMPLES. IN ADDITION, SONICATION WAS SUCCESSFULLY USED TO ASSIST THE FAST AND EFFICIENT EXTRACTION OF THE ANALYTE FROM THE SAMPLE SOLUTION. THE PROPOSED METHOD IS GREEN BECAUSE PONPE 7.5 IS HAVING LOWER TOXICITY THAN THOSE USING ORGANIC SOLVENTS. THE METHOD HAS BEEN SUCCESSFULLY APPLIED TO THE PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF TOTAL CD IN BOTH CORN AND SRM, AND STATISTICALLY VERIFIED AND VALIDATED BY COMPARING THE RESULTS OBTAINED WITH CERTIFIED VALUES AS WELL AS RECOVERIES OLD SPIKED SAMPLES.

REFERENCES

[1] Maine, M. A., Duarte, M. V., & Suñé, N. L. (2001). Cadmium uptake by floating macrophytes. Water research, 35(11), 2629-2634.
[2] Lorenz, S. E., Hamon, R. E., Holm, P. E., Domingues, H. C., Sequeira, E. M., Christensen, T. H., & McGrath, S. P. (1997). Cadmium and zinc in plants and soil solutions from contaminated soils. Plant and Soil, 189(1), 21-31.
[3] Kashiwagi, T., Shindoh, K., Hirotsu, N., & Ishimaru, K. (2009). Evidence for separate translocation pathways in determining cadmium accumulation in grain and aerial plant parts in rice. BMC Plant Biology, 9(1), 8.
[4] Krishnamurti, G. S. R., Huang, P. M., Van Rees, K. C. J., Kozak, L. M., & Rostad, H. P. W. (1995). A new soil test method for the determination of plant-available cadmium in soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 26(17-18), 2857-2867.
[5] Bakirdere, S., & Yaman, M. (2008). Determination of lead, cadmium and copper in roadside soil and plants in Elazig, Turkey. Environmental monitoring and assessment, 136(1-3), 401-410.
[6] Mamani, M. C. V., Aleixo, L. M., de Abreu, M. F., & Rath, S. (2005). Simultaneous determination of cadmium and lead in medicinal plants by anodic stripping voltammetry. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 37(4), 709-713.
[7] Zhong, W. S., Ren, T., & Zhao, L. J. (2016). Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. journal of food and drug analysis, 24(1), 46-55.
[8] Kasa, N. A., Chormey, D. S., Büyükpınar, Ç., Turak, F., Budak, T. B., & Bakırdere, S. (2017). Determination of cadmium at ultratrace levels by dispersive liquid-liquid microextraction and batch type hydride generation atomic absorption spectrometry. Microchemical Journal, 133, 144-148.
[9] Altunay, N., & Gürkan, R. (2015). A new cloud point extraction procedure for determination of inorganic antimony species in beverages and biological samples by flame atomic absorption spectrometry. Food chemistry, 175, 507-515.
[10] Gürkan, R., Kır, U., & Altunay, N. (2015). Development of a simple, sensitive and inexpensive ion-pairing cloud point extraction approach for the determination of trace inorganic arsenic species in spring water, beverage and rice samples by UV–Vis spectrophotometry. Food chemistry, 180, 32-41.
[11] Gürkan, R., Korkmaz, S., & Altunay, N. (2016). Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry. Talanta, 155, 38-46.

[12] Kasa, N. A., Chormey, D. S., Büyükpınar, Ç., Turak, F., Budak, T. B., & Bakırdere, S. (2017). Determination of cadmium at ultratrace levels by dispersive liquid-liquid microextraction and batch type hydride generation atomic absorption spectrometry. Microchemical Journal, 133, 144-148.
[13] Shirkhanloo, H., Ghazaghi, M., & Mousavi, H. Z. (2016). Cadmium determination in human biological samples based on trioctylmethyl ammonium thiosalicylate as a task-specific ionic liquid by dispersive liquid–liquid microextraction method. Journal of Molecular Liquids, 218, 478-483.
[14] Krepper, G., Resende de Cerqueira, P. B., Pistonesi, M. F., Di Nezio, M. S., & Centurión, M. E. (2016). Determination of cadmium residues in bee products using a 'lab-made'bismuth bulk electrode. International journal of environmental analytical chemistry, 96(14), 1331-1340.
[15] Cerovac, S., Guzsvány, V., Kónya, Z., Ashrafi, A. M., Švancara, I., Rončević, S., ... & Vytřas, K. (2015). Trace level voltammetric determination of lead and cadmium in sediment pore water by a bismuth-oxychloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode. Talanta, 134, 640-649.
[16] Rosolina, S. M., Chambers, J. Q., Lee, C. W., & Xue, Z. L. (2015). Direct determination of cadmium and lead in pharmaceutical ingredients using anodic stripping voltammetry in aqueous and DMSO/water solutions. Analytica chimica acta, 893, 25-33.

A GREEN AND INEXPENSIVE EXTRACTION PROCEDURE FOR DETERMINATION OF LEAD IN HONEYS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Nail ALTUNAY
Assooc. Prof. Dr, Faculty of Sciences, Department of Chemistry Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Turkey
Adil ELIK
Assooc. Prof. Dr, Faculty of Sciences, Department of Chemistry Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Turkey

ABSTRACT
In this study, a simple and inexpensive ultrasonic assisted cloud point extraction (UA-CPE) method was developed for the preconcentration of lead (Pb) in honeys prior to its flame atomic absorption spectrometric (FAAS) determination. The proposed method based on the fact that formation of a hydrophobic complex of Pb(II) with Sudan I at pH 5.0 in the presence of Triton X-114. Some variables that could affect the extraction method were investigated and optimized in detail. Following optimization, some analytical properties of the proposed method were as follows. the working range was 1.0-500 µg L^{-1}, the limits of detection was 0.3 µg L^{-1} and the preconcentration factor was 75. Following extensive validation studies using standard reference material (SRM), the method was successfully applied to determine the amount of lead dye that may be present in some food samples.

Keywords. Cloud Point Extraction, Lead, Sudan Dye, Honey, Analytical Method

V. INTRODUCTION
Honey is generally clean and healthy. honey interacts with the environment in which they are produced and are affected by different sources of pollution depending on the environment [1]. The most well-known examples; antibiotic residue in bee products, pesticide residues, radioactive isotopes and heavy metal accumulation. Publication of such information damages the good image of honey. For this reason, honey producers need to pay attention to the areas where bees are accommodated in order to obtain honey, but also to regulate the dose of the drugs they use and the time of drug administration [2]. Honey bees are fed by collecting nectar and pollen from plants. Therefore, they are in constant relationship with the environment. Waste and toxic substances that cause environmental pollution are absorbed by plants in the environment [3]. Honey bees are also affected by these toxic waste materials. Because the bees collect the pollen of different kinds of flowers, the heavy metal in the plant causes the heavy metal concentration in the contents of the honey produced by the nectars of these plants and in the body of the bees [4]. Analysis of heavy metals in honey samples is an important issue for both environmental pollution and human health.

Many analytical techniques such as flame atomic absorption spectrometric (FAAS) [5], differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) [6], electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) [7] and source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS) [8] have been proposed for the analysis of lead in different samples. Flame atomic absorption spectrometry is still widely used in analytical chemistry. Moreover, the device has advantages such as convenience, selectivity, speed, precision and accuracy. The most important problem encountered when analyzing at work levels is the interference effect. In order to overcome this problem, an appropriate pre-concentration and separation step should be applied before the analysis. In this study, ultrasonic assisted cloud point extravasation method (UA-CPE) was applied for separating and concentrating. The CPE based on separation / preconcentration method has started to attract intense attention. the reason for this interest have "green chemistry" properties such as low in toxicity of surfactants, the use of dilute solutions in experiments, inexpensive compared to organic solvents and not volatile. Micelles-assisted extraction method are a wide range of applications in several different matrixes.

In this study, the green and cheap ultrasonic assisted cloud point extrusion method (UA-CPE) was recommended before the determination of the lead in honey samples using flaming atomic absorption spectrometry (FAAS). The most important features of the method are that they have a wide working

range and a low selection limit. Compared to the previously reported analytical procedure, the UA-CPE/FAAS procedure was provided significantly better analytical characteristics. The selectivity of the method was tested by studies on matrix-matched solutions. Following the validation studies based on analysis of certified samples, the method was successfully applied to the extraction and determination of Pb(II) in honeys with good recovery results.

VI. MATERIALS AND METHOD

2.1. Instrumentation

AAS-6300 atomic absorption spectrometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipped with D2-background correction, a lead hollow cathode lamp and an air-acetylene flame atomiser was used for the determination of lead in the honeys. Phase separation provided using centrifuge (Universal-320, Hettich Centrifuges, England). The ultrasonic effect was provided by the UCS-10 model (Seoul, Korea) brand device. The pH of the solutions was checked by the digital pH meter (pH-2005, JP Selecta, Barcelona, Spain).

2.2. Reagents

Ultra-pure water with a resistivity of 18.2 MΩ cm was prepared using a Labconco (USA) water purification system. All solutions were prepared using this ultra-pure water. Before starting of experiment, the stock solution (1000 mg L-1) of Pb(II) ions was prepared by dissolving their nitrate salts (Sigma, St. Louis, MO. USA) in water. Calibration and standard working solutions were prepared by stepwise dilution of stock solution. Solution (5.0 %, w/v) of Triton X-114 (Sigma, USA) was prepared by dissolving 5 g of surfactant in 100 mL of the water. A 10^{-3} mol L^{-1} of Sudan I solution (Sigma) was prepared by dissolving the appropriate amount in water. Acetate buffer solution (0.1 M, pH 5.0) wasprepared by mixing an appropriate amount of acetic acid and sodium acetate.

2.3. Sample collection and preparation

Honey samples were collected from different provinces of Turkey from May 2017 to September of 2017. Turkey. The provinces, where honey samples were collected, were sequentially Sivas, Rize, Artvin, and Erzurum. For the preparation of honey samples for analysis, sample preparation method was used in the literature [9].

2.4. Recommended procedure

The proposed UA-CPE procedure was carried out as follows. First, 3.0 mL of prepared honey samples were added to a 50 mL centrifuge tube. The sample solution was then adjusted to pH 5.0, and added 1.5 mL of 1.0×10^{-3} mol L^{-1} sudan I. Waiting about 1 min at room temperature, complex formation between Pb(II) and Sudan I was achieved. To separate the resulting complex from the aqueous phase, add 2.0 mL of 5.0% (w/v) Triton x-114 solution onto the solution, and was completed to 50 mL with ultra-pure water. The solution was kept in a ultraonic bath at 40 °C for 5 min to ensure turbidity. Then, the tube was separated from the aqueous phase by centrifugation at 4000 rpm for 5 min. The upper aqueous phase was separated by decantation and the final volume of the surfactant rich phase was completed to 1.5 ml with acidic ethanaol. and then aspirated into the atomization portion of FAAS. Finally, the lead amount was determined by calibration curve obtained by FAAS or using standard additions approach.

VII. RESULTS

It is aimed to selectively and rapidly separate the analyte from the sample solution in which the analyte is developed. To achieve this goal, the experimental variables that may affect the method to be developed should be carefully optimized. In this study, the experimental parameters which are optimized are pH, amount of Sudan I, amount of Triton x-114, temperature and sample volume, respectively.

3.1. Effect of pH

pH is the most important parameter to be evaluated in extrusion studies. The chemical species can be found in different forms depending on the pH of the sample medium. and consequently the complex formation is affected. Therefore, the effect of pH on the recovery of the Pb(II) was tested at different

pH ranges. When the result in Figure 1 was examined, the recovery value was very low in strong acidic conditions. The highest recovery in the pH 5-7 range was obtained. and at higher pH values, the recovery was partially reduced. Therefore, high recovery and effective phase separation were taken as the optimum value at pH 5.0 for subsequent studies.

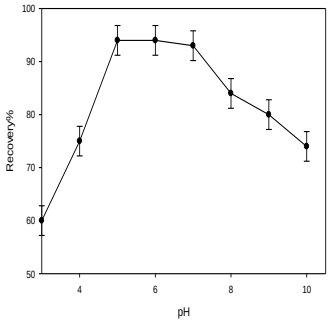


Figure 1. Effect of pH

3.2. Effect of amount of Sudan I

The basis of this extraction method is based on the separation of the analyte from the aqueous medium by forming a suitable complex. Therefore, it is aimed to form a complex of a suitable chemical species with lead. The azo group was chosen to form a complex of sudan I with a dye. the amount of complexing agent selected to achieve complex formation should be optimized. Hence, the volume of the sudan I at fixed concentration of 1.0×10^{-3} mol L^{-1} on the recovery of Pb(II) was tested in range of (0.5–3.0) mL, and the results were shown in Fig. 2. It could be seen that the recovery of Pb(II) increased rapidly as the amount of sudan I increased from 0.5 to 1.5 mL. After this volume, the recovery for Pb(II) was decreased. Thus, 1.5 mL of 1.0×10^{-3} mol L^{-1} sudan I was selected for subsequent studies.

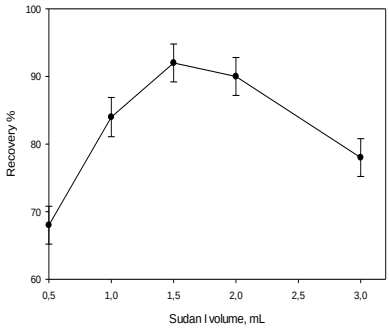


Figure 2. Effect of Sudan I volume

3.3. Effect of amount of Triton x-114

In order to remove the resulting complex from the aqueous phase, non-ionic surfactant (Triton x-114) was used as extraction solvent in this study. Surfactants are commercially available, high purity grade, stable, non-volatile, non-toxic and environmentally friendly reagents. Furthermore, when the surfactants reach a certain concentration in aqueous solution, micelleisation occurs. These micelles have different hydrophobic and hydrophilic centers. The complex formed into these centers is attached, and is separated from the aqueous phase. Therefore, the effect of Triton x-144 on the recovery of lead was investigated in different volume ranges. Figure 3 is obvious that the best best recovery was observed with 2.0 mL of 5.0% (w/v) Triton X-114. Therefore, 2.0 mL of 5.0% (v/v) Triton X-114 was selected as optimal value for subsequent studies.

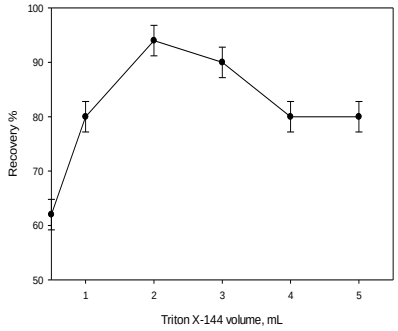


Figure 3. Effect of Triton x-114 volüme

3.4. Effects of temperature and incubation time

Another factor affecting the formation of micelles is temperature. The temperature of the solution medium should provide the critical temperature which allows the surfactant to become micelle. If the temperature of the solution medium is lower than the critical temperature, no micelleisation occurs and the phase separation cannot be achieved. if the temperature of the solution medium is too high from the critical temperature, the resulting complex can be reversibly dispersed into the solution. Therefore, the effect of temperature on the recovery of the lead was tested in the difference temperature range. As can be seen from the results in Fig. 4, the best recovery was achieved with a 5 min wait time at 40 °C.

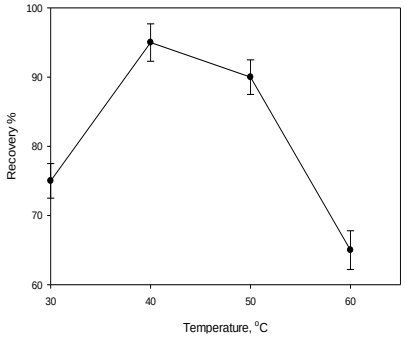


Figure 4. Effect of temperature

3.5. Effect of interfering ions

Since the proposed extraction method is developed using model solutions, different chemical species may have the effect of interference in the analysis of real samples. These reasons were determined. The results were shown in Table 1. The tolerance limit was identified as the concentration of added ion that caused greater than ± 5% relative error. The results show that there is no significant interference effect.

Table 1. Sensitivity and tolerance limit of the proposed method

Interference	Tolerance limit	RSD (%)
Na^{+}	1000	1.4
K^{+}	1000	1.7
Mg^{2+}	1000	1.8
Br^{-}	500	2.0
Cd^{2+}	500	2.1
Al^{3+}	500	2.0
Sn^{2+}	250	1.8
CO_3^{2-}	250	1.9
Ni^{2+}	250	2.2
Cu^{2+}	100	2.4
Fe^{3+}	100	2.5
Co^{2+}	100	2.7

3.6. Analytical characteristics

The analytical properties obtained for the proposed method under optimum conditions are given in Table 2. the working range and the preconcentration factor of the method were 1.0-500 µg L^{-1} and 75, respectively. The limits of detection (LOD, 3σblank/m) and quantification (LOQ, 10σblank/m) were found as 0.3 µg L^{-1} and 1.0 µg L^{-1}, respectively. The relative standard deviations (RSDs) and recovery for 10 replicate determinations of 25 and 300 µg L^{-1} of Pb(II) were 1.7-2.5%, and 95.8-97.2% respectively.

Table 2. Analytical characteristics.

Parameter	Value
Regression equation (µg L^{-1})	A=0.00312 [Pb]+0.00095
Working range (µg L^{-1})	1.0–500
Correlation coefficient (r)	0.9975
LOD(µg L^{-1})	0.3
LOQ(µg L^{-1})	1.0
RSD% (25 and 300 µg L^{-1}, n:5)	1.7-2.5
Recovery%	95.8-97.2
Preconcentration factor	75

3.7. Validation studies

Before the analysis of honey samples, validation study of the proposed method was performed. This study was carried out with stadart reference material (INCT-TL-1 Tea leaves). The preparation of the SRM for analysis was carried out with the sample preparation steps referenced in section 2.3. The results of the analysis are given in Table 3. As can be seen from the results, the results obtained with the method are meaningful with the certified value. There is no statistically significant difference.

Table 3 The validation results

**SRM	Pb(II)		
	*Found	Recovery (±SD) %	t_{exp}
INCT-TL-1 Tea leaves	1.82±0.07	102.2 (3.8)	1.24

* The measurement results, mg kg^{-1} or µg kg^{-1}, based on one way ANOVA analysis with a critical t-value of 2.78 for degree of freedom of 4 at probability level of 0.05

** The certified values were 1.78±0.24 mg kg^{-1} before dilution.

3.8. Determination of total lead in honey

In this study, the total amount of lead was determined. therefore, the reduction step was applied before extraction. The recommended method was then applied to 3.0 mL of the sample solution. Pb (II) solution was added to the honey samples at different concentrations and recovery was performed. The detailed results are given in Table 4. As can be seen from the results, the lead was not detected in some honey samples, but was detected in some. the main reason for this is that the honey obtained is closely related to the physical environment. The analytical properties of the recommended procedure have also been compared with those of preconcentration and dedection techniques reported in literature [10-15]. The proposed method has a comparable level of working range and low dedection limit to other methods. Also, the proposed method is safe, simple, accurate, and inexpensive. As a result, the proposed method can be considered as an alternative tool to more sensitive but expensive, time consuming and tedious the techniques.

Table 3. Analytical results of Pb determination in spiked honey

Honey and regions	Added (µg L^{-1})	[a]Detected (µg L^{-1})	Recovery (%)	RSD (%)
	-	125.1	-	2.3
S	50	172.5	94.8	2.1
	100	222.2	97.1	2.0
	-	n.d*	-	1.9
R	50	95.4	95.4	1.7
	100	97.9	97.9	1.8
A	-	n.d*	-	2.3
	50	96.6	96.6	2.7
	100	98.1	98.1	2.5
E	-	174.2	-	1.8
	50	220.8	93.2	2.1
	100	270.5	96.3	2.5

*could not be detected [a] Mean±standard deviation,
S: Sivas, R:Rize, A: Artvin, E: Erzurum.

VIII. CONCLUSION

IN CONCLUSION, INORGANIC THE STUDY WAS REPORTED BY USING THE UA-CPE METHODOLOGY IN COMBINATION WITH FAAS ARE HIGHLY EFFECTIVE COMPARED WITH OTHER TECHNIQUES. THE PRESENT STUDY OFFERS A NEW WAY OF IMPROVING CONVENTIONAL ANALYTICAL METHODS TOWARD EASY, SIMPLE, RAPID AND INEXPENSIVE ROUTINE ANALYSES. ADVANTAGES OF THE UA-CPE METHODOLOGY ARE EASY, SAFE, RAPID, ECO-FRIENDLY AND INEXPENSIVE. THE METHOD ALLOWS PB DETECTION AT 0.3 MG L-1 LEVELS IN A LINEAR RANGE OF 500-FOLD, THUS REPRESENTS A PROMISING APPROACH IN THE MONITORING OF LEAD IN HONEY. AS A RESULT, IT CAN BE SERVED AS AN ALTERNATIVE FOR DETERMINATION OF PB BY MEANS OF THE COMPLEX, TIME CONSUMING AND EXPENSIVE ANALYTICAL TECHNIQUES SUCH AS ICP-MS AND ETV-ICP OES.

ACKNOWLEDGMENT

THIS STUDY HAS BEEN SUPPORTED BY CUMHURIYET UNIVERSITY SCIENTIFIC RESEARCH PROJECTS COMMISSION AS THE RESEARCH PROJECTS WITH THE YMYO-006 CODE.

REFERENCES

[17] M. Solayman, M.A. Islam, S. Paul, Y. Ali, M.I. Khalil, N. Alam, and S.H. Gan, ‘’Physicochemical properties, minerals, trace elements, and heavy metals in honey of different origins: a comprehensive review,’’ Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 15(1), 219-233, 2016.
[18] S. Silici, O.D. Uluozlu, M. Tuzen, and M. Soylak, ‘’Honeybees and honey as monitors for heavy metal contamination near thermal power plants in Mugla, Turkey,’’ Toxicology and industrial health, 32(3), 507-516, 2016.
[19] G. Matin, N. Kargar, and H. B. Buyukisik, ‘’Bio-monitoring of cadmium, lead, arsenic and mercury in industrial districts of Izmir, Turkey by using honey bees, propolis and pine tree leaves,’’ Ecological Engineering, 90, 331-335, 2016.
[20] T. Pehlivan, and A. Gül, ‘’Determination of heavy metals contents of some monofloral honey produced in Turkey,’’ J. Appl. Pharmac. Sci, 5(8), 042-045, 2015.
[21] A.N. Anthemidis, and K.I.G. Ioannou, ‘’On-line sequential injection dispersive liquid–liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples,’’ Talanta, 79(1), 86-91, 2009.
[22] J. Vacek, J. Petřek, R. Kizek, L. Havel, B. Klejdus, L. Trnková, and F. Jelen, ‘’Electrochemical determination of lead and glutathione in a plant cell culture,’’ Bioelectrochemistry, 63(1-2), 347-351, 2004.
[23] É.C. Lima, F. Barbosa, F.J. Krug, M.M. Silva, and M.G. Vale, Comparison of ultrasound-assisted extraction, slurry sampling and microwave-assisted digestion for cadmium, copper and lead determination in biological and sediment samples by electrothermal atomic absorption spectrometry,’’ Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15(8), 995-1000, 2000.

[24] Á.T. Duarte, A.R. Borges, A.V. Zmozinski, M.B. Dessuy, B. Welz, J.B. Andrade, and M. G. R. Vale, ‘’Determination of lead in biomass and products of the pyrolysis process by direct solid or liquid sample analysis using HR-CS GF AAS,’’ Talanta, 146, 166-174, 2016.
[25] G. Sanna, M.I. Pilo, P.C. Piu, A. Tapparo, and R. Seeber, Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. Anal. Chim. Acta, 415, 165–173, 2000.
[26] T. Oymak, Ş. Tokalıoğlu, V. Yılmaz, Ş. Kartal, and D. Aydın, ‘’Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method,’’ Food Chemistry, 113(4), 1314-1317, 2009.
[27] P. Vinas, M. Pardo-Martınez, and M. Hernandez-Cordoba, ‘’Rapid determination of selenium, lead and cadmium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization,’’ Analytica Chimica Acta, 412(1-2), 121-130, 2000.
[28] P.C. Aleixo, D.S. Júnior, A.C. Tomazelli, I.A. Rufini, H. Berndt, and F.J. Krug, ‘’Cadmium and lead determination in foods by beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry after ultrasound-assisted sample preparation,’’ Analytica chimica acta, 512(2), 329-337, 2004
[29] S. Abbasi, K. Khodarahmiyan, and F. Abbasi, ‘’Simultaneous determination of ultra trace amounts of lead and cadmium in food samples by adsorptive stripping voltammetry,’’ Food chemistry, 128(1), 254-257, 2011.
[30] M.C. Talio, M. Alesso, M.G. Acosta, M. Acosta, and L.P. Fernández, ‘’Sequential determination of lead and cobalt in tap water and foods samples by fluorescence,’’ Talanta, 127, 244-249, 2014.
[31] A. Sorbo, A.C. Turco, M. Gregorio, and L. Ciaralli, ‘’Development and validation of an analytical method for the determination of arsenic, cadmium and lead content in powdered infant formula by means of quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,’’ Food Control, 44, 159-165, 2014.

GENETIK ALGORITMA ILE LEVY DAĞILIMININ PARAMETRELERININ TAHMIN EDILMESI: BIR SIMÜLASYON ÇALIŞMASI

ESTIMATION OF PARAMETERS OF LEVY DISTRIBUTION BY GENETIC ALGORITHM: A SIMULATION STUDY

Ecem DEMİR
Öğr. Gör., Cumhuriyet Üniversitesi, Rektörlük, Enformatik Bölümü,
(Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Öğrencisi)
Volkan Soner ÖZSOY
Arş. Gör., Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü
H. Hasan ÖRKCÜ
Doç. Dr., Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü

ÖZET

Piyasalardaki fiyat değişikliklerini modellemek için literatürde sıklıkla kullanılan dağılımlardan biri Fransız Matematikçi Paul Lévy'den ismini alan Lévy Dağılımıdır. Piyasalardaki fiyat değişikliklerini doğru bir şekilde modellemek için dağılımının parametrelerini hatasız tahmin etmek gerekmektedir. Levy dağılımının bilinmeyen parametrelerini tahmin edilmesi genellikle En Çok Olabilirlik yöntemi ile yapılmaktadır. Levy dağılımının En Çok Olabilirlik fonksiyonu karmaşık bir yapıda olduğundan klasik optimizasyon algoritmaları parametrelerin tahmininde başarılı sonuçlar vermemektedir. Klasik optimizasyon algoritmalarının bazı dezavantajlarını ortadan kaldırmak için sezgisel yöntemler geliştirilmiştir. Karmaşık ve zor yapıdaki problemlerinin çözümünde kullanılmak üzere çok sayıda sezgisel yöntem geliştirilmiştir. Problemlerin çözüm zorluğu sezgisel optimizasyon algoritmalarına olan ilgiyi artırmıştır. Son yıllarda canlıların gelişiminden, beynin çalışma yapısından, çeşitli kimyasal işlemlerden ve biyolojik sistemlerden esinlenilerek geliştirilmiş çok sayıda sezgisel algoritma optimizasyon problemlerinin çözümünde başarı ile kullanılmaktadır. Bu alanda Genetik Algoritma bir ilk olup, canlıların gelişiminin matematiksel bir benzetimi olarak ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada, Levy dağılımının bilinmeyen parametrelerini tahmin etmek için Genetik Algoritma kullanılmıştır. Genetik algoritmalar, canlıların gelişimi ve hayatta kalma süreçlerini modelleyerek fonksiyonların en iyi değerini bulmaya çalışan stokastik tabanlı bir arama algoritmasıdır. Genetik Algoritmada kullanılan çeşitli kodlama yolları ile çözümleri temsil eden kromozomlar oluşturulmaktadır. Bu kromozomlar bir araya gelerek popülasyonu oluştururlar. Popülasyon genetik algoritmadaki çeşitli operatörler ile en iyi çözüme doğru yönlendirilir ve uygunluk fonksiyonu adı verilen optimize edilmek istenen amaç fonksiyonu belirli kurallar dâhilinde maksimize veya minimize edilir. Her kromozomun hayatta kalması ya da bir sonraki nesile aktarılması gen takası ve kromozomların seçilmesinde kullanılan çeşitli seçim yöntemleri ile gerçekleştirilir. Genetik Algoritma gibi sezgisel yaklaşımlar özellikle matematiksel modellerle gösterilemeyen karmaşık problemlerin optimizasyon uygulamalarında tercih edilir. Çalışmada uygunluk fonksiyonu olarak Lévy dağılımının en çok olabilirlik fonksiyonu alınmış ve bu fonksiyon Genetik Algoritma ile maksimize edilerek parametrelerin tahmini gerçekleştirilmiştir. Farklı örnek çaplarında Lévy dağılımından parametreler başlangıçta verilerek rasgele gözlem üreterek tahmin etme süreci tekrarlanmıştır. Başlangıçta verilen gerçek parametrelere ne derece doğrulukla yaklaşıldığı araştırılmıştır. Simülasyon çalışmasından elde edilen bulgular Genetik Algoritmanın Lévy dağılımının bilinmeyen parametrelerini tahmin etmede çok başarılı olduğunu ve olabilirlik fonksiyonunu kolaylıkla optimize edebildiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre tahmin edilen parametrelerin gerçek parametrelere çok yakın bir değerle tahmin edildiği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lévy Dağılımı, Parametre Tahmini, Genetik Algoritma

ABSTRACT

One of the distributions frequently used in the literature to model price changes in markets is the Lévy Distribution, which is named after the French mathematician Paul Lévy. In order to accurately model the price changes in the markets, it is necessary to accurately estimate the parameters of the distribution. Estimation of unknown parameters of Lévy distribution is generally performed by Maximum Likelihood

method. Since the Maximum Likelihood function of the Lévy distribution is complex, classical optimization algorithms do not yield successful results in the estimation of parameters. Heuristic methods have been developed to eliminate some of the disadvantages of classical optimization algorithms. Numerous heuristic methods have been developed to solve complex and difficult optimization problems. The difficulty of solving problems has increased the interest in heuristic optimization algorithms. In recent years, a number of heuristic algorithms have been developed with inspiration from the development of living things, the structure of the brain, various chemical processes and biological systems. Genetic Algorithm is a first in this field and emerged as a mathematical simulation of the development of living things. In this study, Genetic Algorithm is used to estimate unknown parameters of Lévy distribution. Genetic algorithms are a stochastic based search algorithm that tries to find the best value of functions by modeling the development and survival processes of living things. Chromosomes representing the solutions are formed with various coding paths used in Genetic Algorithm. These chromosomes come together to form the population. The population is directed to the best solution by various operators in the genetic algorithm and the objective function, called the conformity function, is maximized or minimized within certain rules. The survival or transfer of each chromosome to the next generation is accomplished by a variety of selection methods used for gene exchange and selection of chromosomes. Heuristic approaches such as Genetic Algorithm are especially preferred for optimization of complex problems that cannot be represented by mathematical models. In the study, the likelihood function of Lévy distribution was taken as the fitness function and this function was maximized with Genetic Algorithm and the parameters were estimated. The parameters from the Lévy distribution of different sample sizes were initially given and the estimation process was repeated by generating random observations. The accuracy of the initial parameters was investigated. The findings from the simulation study show that the Genetic Algorithm is very successful in predicting unknown parameters of the Lévy distribution and can easily optimize the likelihood function. According to the results, it was shown that the estimated parameters were obtained very close to the real parameters.

Key words: Lévy distribution, Parameter estimation, Genetic Algorithm

Giriş

Bu çalışmada Lévy dağılımının bilinmeyen parametrelerinin tahmininde Genetik Algoritmanın (GA) kullanımı gösterilmektedir. GA, doğal seçim kuramına dayanarak çalışan ve doğadaki yaşam mücadelesini modelleyerek problemlerin çözümünde günümüzde sıkça kullanılan bir algoritmadır. Bu algoritma, amaç fonksiyonunun minimum veya maksimumunu arayarak çözüme ulaşmaya çalışır ve amaç fonksiyonu durağan bir çözüm değerine ulaştığında veya çözüm için önceden belirlenen bir iterasyon sayısına ulaşıldığında sonlanır.

Bir dağılım için bilinmeyen parametrelerin tahmini istatistik biliminin en temel problemlerinden biridir (Ma ve Gui, 2019). İstatistik dağılım teorisinde parametre tahmini için başvurulan yöntemlerden biri olan En Çok Olabilirlik Yöntemi aşağıdaki gibi verilebilir (Örkcü, 2015).

$X_1, X_2, \ldots, X_n$ rasgele örneğinin olasılık yoğunluk fonksiyonu $f_X(x_i;\theta)$ olsun. Burada $X_1, X_2, \ldots, X_n$ rasgele değişkenleri birbirinden bağımsız ve aynı $f_X(x_i;\theta)$ dağılımına sahiptirler. $X_1, X_2, \ldots, X_n$ rasgele değişkenlerinin ortak olasılık yoğunluk fonksiyonu, bağımsızlık kuralından,

$$f_{X_1,X_2,\ldots,X_n}(x_1, x_2, \ldots, x_n;\theta) = f_{X_1}(x_1;\theta) f_{X_2}(x_2;\theta) \ldots f_{X_n}(x_n;\theta)$$

olarak ifade edilebilir. Genellikle gerçek uygulamalarda elimizde $X_1, X_2, \ldots, X_n$ örnekleminin gözlenmiş $x_1, x_2, \ldots, x_n$ değerleri mevcuttur ve bu durumda $X_1, X_2, \ldots, X_n$ rasgele değişkenlerinin ortak olasılık yoğunluk fonksiyonu θ'nın yani parametrenin bir fonksiyonuna dönüşmektedir. Buradan,

$$L = \prod_{i=1}^{n} f_{X_i}(x_i;\theta)$$

fonksiyonuna Olabilirlik Fonksiyonu denir. Bu olabilirlik fonksiyonunu maximum yapan değer $\hat{\theta}(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ olmak üzere, $\hat{\theta}(X_1, X_2, \ldots, X_n)$ istatistiğine θ parametresinin En Çok Olabilirlik Tahmin Edicisi denir. Lévy dağılımının parametrelerini tahmin etmek için genelleştirilmiş gama dağılımının olasılık yoğunluk fonksiyonu ve dağılım fonksiyonundan faydalanılması tercih edilmiştir.

$$f(x;p,a,v) = \frac{|p|x^{pv-1}e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^p}}{a^{pv}\Gamma(v)}, \qquad x > 0, a > 0, v > 0, p \in R \tag{1}$$

Burada $\Gamma(.)$gama fonksiyon olmak üzere, v, p ve a bilinmeyen parametrelerdir.

$$F(x) = \int_0^x f(x;p,a,v)dx = \begin{cases} \Gamma_w(v)/\Gamma(v) & ,p > 0 \\ 1 - \Gamma_w(v)/\Gamma(v) & ,p < 0 \end{cases} \tag{2}$$

Burada $w = \left(\frac{x}{a}\right)^p$, Γ ise gama fonksiyondur (Ma ve Gui, 2019).

Olabilirlik fonksiyonu dağılım fonksiyonundan farklı olarak, dağılımı bilinen bir örneklemin ilgili dağılımı hangi parametresine daha uygun olduğu şeklinde oluşturulan bir fonksiyondur. $\theta = (p, a, v)$ ile simgelenen parametre vektörüne göre olabilirlik fonksiyonu $L = \prod_{i=1}^{n} f_{X_i}(x_i; p, a, v)$ ile gösterilebilir (Nolan, 2003).

Genetik Algoritmalar

Genetik algoritmalar (GA) hakkındaki çalışmalar ilk olarak 1975 yılında, Michigan Üniversitesinde psikolog ve aynı zamanda bilgisayar uzmanı olan J.H. Holland tarafından yapılmıştır (Goldberg, 1989). Genetik algoritmalar uyarlanabilir sezgisel arama algoritmalarındandır ve canlıların hayatta kalma mücadelelerini modelleyerek çözüm uzayında arama yaparlar. GA, mümkün olabilecek çözümlerin kodlandığı bir çözüm ile başlar. Çözümlerin oluşturduğu topluluğa popülasyon, çözümlerin kodları da kromozom ismi verilmektedir. Popülasyon problemin tipine ya da karmaşıklığına göre kullanıcı tarafından belirlenir. Popülasyon probleme özgü kısıtlar ile beraber rasgele oluşturulur. Kromozomların iyi bir çözüme doğru yönlenmesini sağlayan fonksiyona uygunluk fonksiyonu denir. Her kromozomun ne kadar iyi olduğu (en büyükleme ya da en küçükleme durumuna göre) uygunluk fonksiyonu yardımı ile bulunur. Daha sonra uygunluk fonksiyonu iyi olan (problem en büyükleme ise uygunluk fonksiyon değeri büyük olan, problem en küçükleme ise uygunluk fonksiyon değeri küçük olan) kromozomlara kendi kopyalarını oluşturma işlemi uygulanır. Bu işlem gen takası olarak bilinir. Gen takasında işleminde hangi kromozomların hangi oranda eşlerinin bir sonraki nesile aktarılacağı kromozomların uygunluk değerlerine göre yapılır ve seçim işleminde genellikle rulet tekerleği ve turnuva seçimi gibi seçim yöntemleri kullanılır. Ayrıca hep benzer kromozomların yani çözümlerin üretilmesini de engellemek için mutasyon işlemi uygulanır. Mutasyon işlemi popülasyondaki az sayıda kromozomda değişiklik yaptırarak çözümün çözüm uzayının farklı yerlerinde aranmasını sağlamak ve bu sayede yerel bir çözüme takılmayı önlemek üzere yapılmaktadır. Gen takası ve mutasyon işlemlerinden sonra yeni bir popülasyona ulaşılır (Chambers, 1999).

Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, Lévy dağılımının parametrelerinin tahmin edilmesi GA algoritması kullanılarak olabilirlik fonksiyonunun maksimum yapılması yolu ile elde edilmektedir. Tablo 1'de Lévy dağılımının en çok olabilirlik fonksiyonunun maksimize edilmesinde kullanılan GA parametreleri verilmektedir.

Tablo 1: Kullanılan DE parametreleri

Çaprazlama oranı = 0.9
Çaprazlama yöntemi = rulet tekerleği
Mutasyon olasılığı = 0.1
Popülasyon büyüklüğü = 50
Maksimum iterasyon sayısı = 500

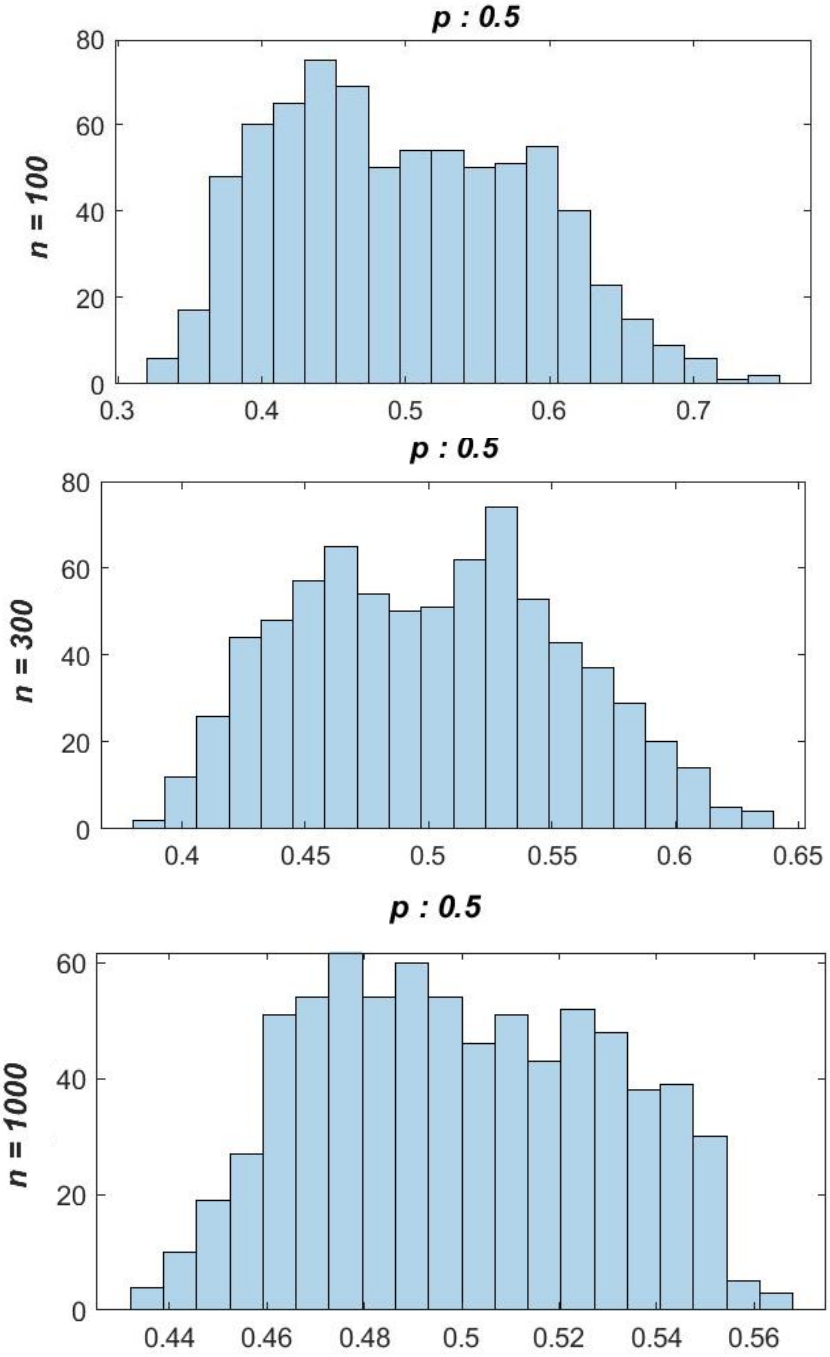
Lévy ($p = 0.5. a = 0.5. v = -1$) dağılımı GA'ların kullanımı için parametre tahmininde kullanılmak üzere örnek olarak alınmıştır. Ters dönüşüm tekniği ile, Lévy ($p = 0.5, a = 0.5, v = -1$) dağılımından rasgele gözlemler türetilmiştir. Bu amaçla (2) ile verilen dağılım fonksiyonunun tersi kullanılarak, verilen parametrelere uygun şekilde rasgele gözlemler elde edilmiştir. 100, 300 ve 1000 örnek çaplarında elde edilen tahmin değerlerine ilişkin istatistikler Tablo 2'de ve 1000 farklı Monte Carlo simülasyonundan elde edilen tahminlere ilişkin histogram grafikleri $p = 0.5$, $a = 0.5$ ve $v = -1$ parametreleri için sırasıyla ise Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'de yer almaktadır. Küçük örnek çapında simülasyonun her tekrarında gerçek parametre değerinden belli uzaklıklarda tahminler elde edilirken, büyük örnek çaplarında elde edilen tahminler gerçek parametreye daha yakın ve ayrıca daha az değişimle yani birbirlerine daha yakın olarak elde edilmişlerdir.

Tablo 2: Lévy ($p = 0.5, a = 0.5, v = -1$) parametrelerine ilişkin simülasyon sonuçları

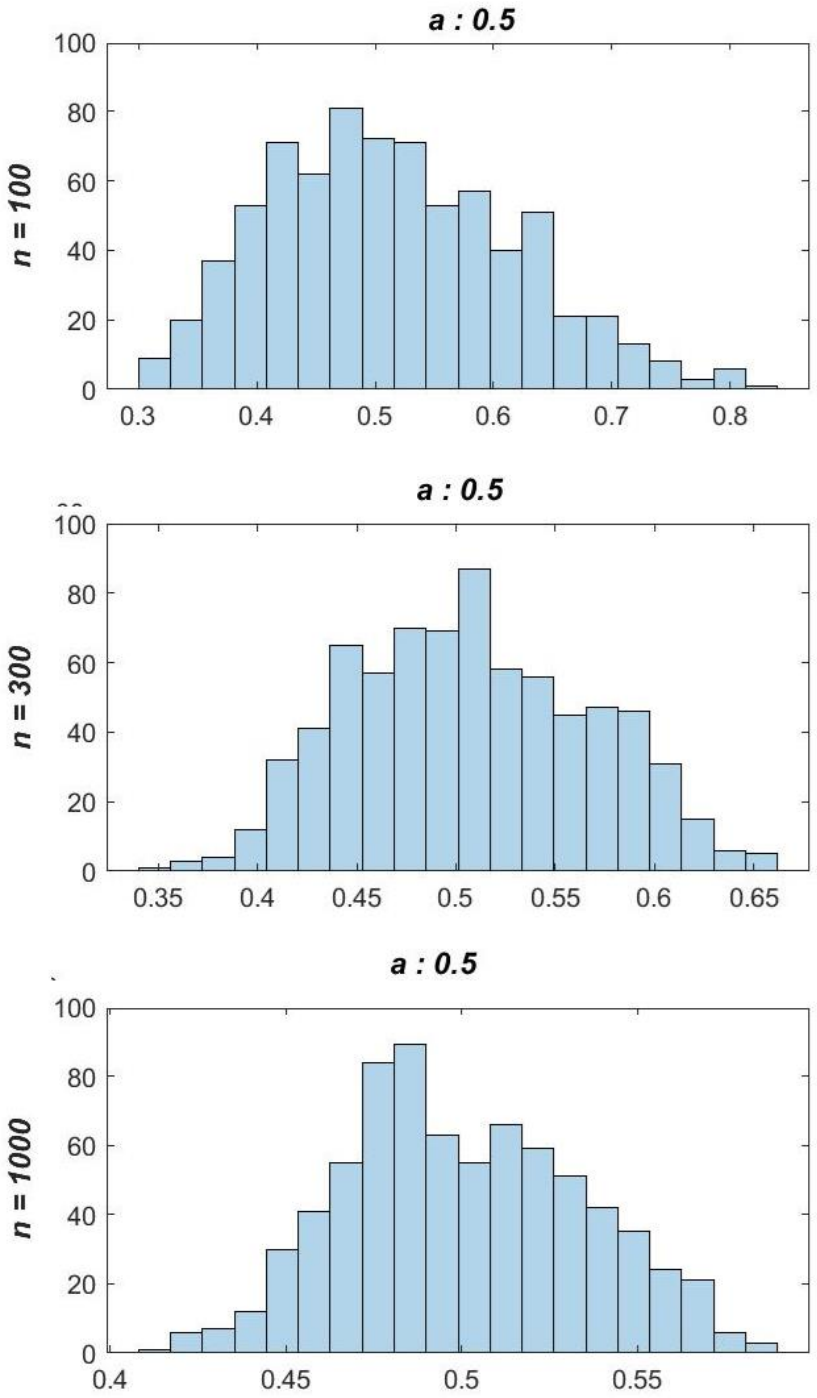
Örnek Çapı	Kriter	$p = 0.5$	$a = 0.5$	$v = -1$
100	Ortalama	0,546128	0,58523	-1,02352
	En iyi	0,497338	0,483507	-0,99002
	Varyans	0,020018	0,028327	0,044764
	MSE	0,022146	0,035591	0,044769
300	Ortalama	0,528594	0,549975	-0,99139
	En iyi	0,500848	0,501778	-0,99148
	Varyans	0,014183	0,02079	0,02327
	MSE	0,02036	0,032885	0,027189
1000	Ortalama	0,50621	0,504225	-0,99544
	En iyi	0,501602	0,500318	-0,99791
	Varyans	0,007304	0,01168	0,00945
	MSE	0,015459	0,024728	0,018391

Şekil 1'den de görülebileceği gibi $p = 0.5$ parametresi örnek çapı arttıkça daha yakın bir doğrulukla tahmin edilmektedir. Örneğin $n = 100$ iken elde edilen tahminler (0.3-0.7) aralığında değişirken, $n = 300$ ve $n = 1000$ iken tahminler (0.4-0.65) ve (0.44-0.56) aralığında dağılmıştır. Bu sonuçlar GA ile elde edilen tahminlerin Tablo 1'de de verilen varyans (elde edilen tahminlerin değişimi) ve MSE (elde edilen tahminlerin gerçek parametre değerine göre değişimi) ölçütleri ile beraber iyi olduğunun göstergeleridir.

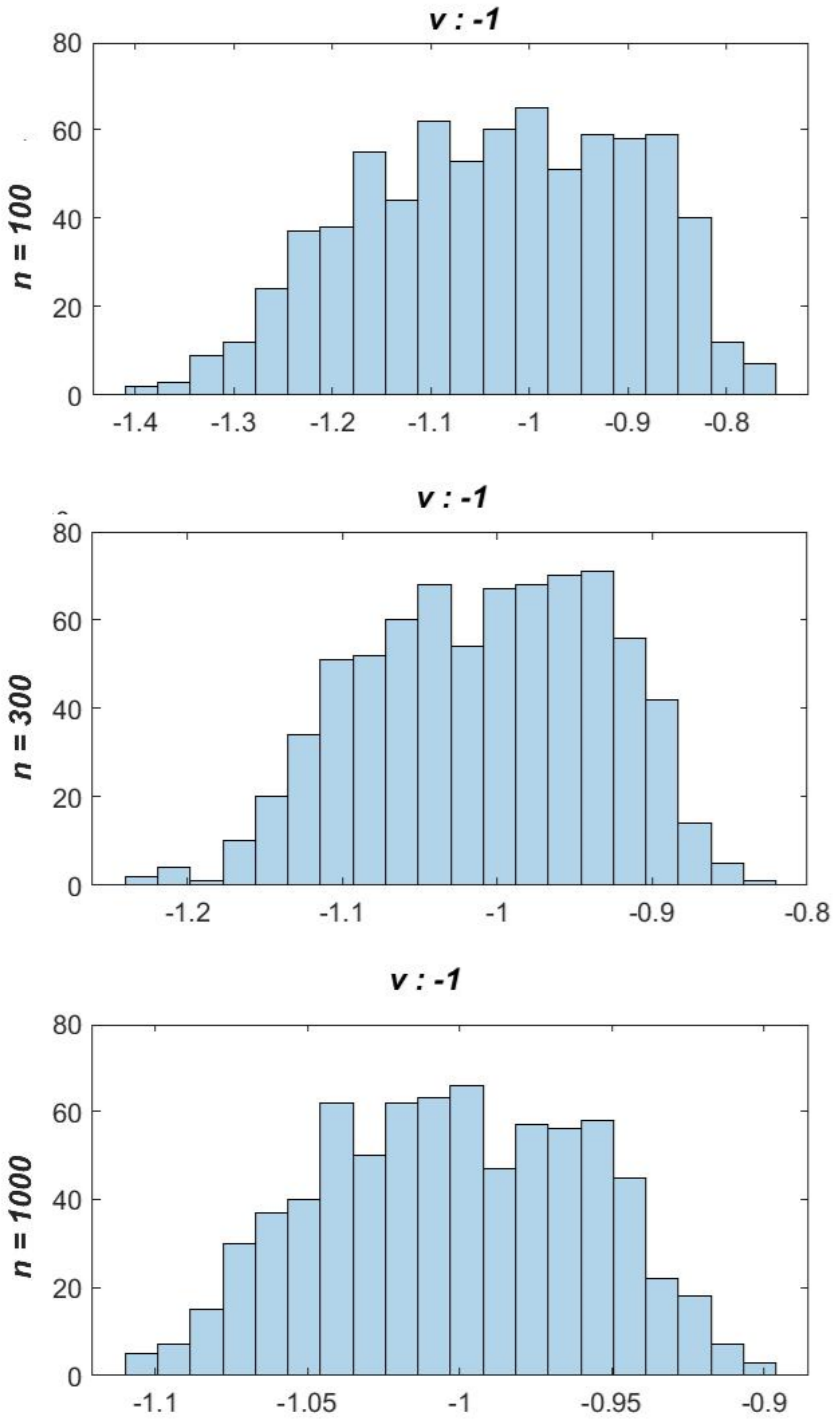
Benzeri yorumlar Şekil 2'de $a = 0.5$ parametresinin ve Şekil 3'de $v = -1$ parametresinin farklı örnek çaplarındaki histogram grafiklerinden de yapılabilir.



Şekil 1: Lévy ($p = 0.5, a = 0.5, v = -1$) dağılımında $p = 0.5$ parametresine ilişkin sonuçların histogram grafiği



Şekil 2: Lévy ($p = 0.5, a = 0.5, v = -1$) dağılımında $a = 0.5$ parametresine ilişkin sonuçların histogram grafiği



Şekil 3: Lévy ($p = 0.5, a = 0.5, v = -1$) dağılımında $v = -1$ parametresine ilişkin sonuçların histogram grafiği

Sonuçlar

Bu çalışmada Lévy dağılımında parametre tahmini probleminde genetik algoritmaların kullanımı gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre genetik algoritma ile elde edilen Lévy dağılımına ilişkin yapılan tahminler gerçek parametrelere çok yakın olarak elde edilmişlerdir. Bu çalışma piyasalardaki fiyat değişikliklerini modellemek ile uğraşan bilim insanlarına ve kullanıcılara ellerindeki verilerin Lévy dağılımı parametrelerini tahmin etmede genetik algoritmanın etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Kaynaklar

Chambers L.D (1999), Practical Handbook of Genetic Algorithms: Complex Coding Systems Volume III, CRC Press.

Goldberg D. E (1989), Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning Reading, MA: Addison-Wisley.

Ma Y, Wenhao Gui (2019), Pivotal inference for the inverse Rayleigh distribution based on general progressively Type-II censored samples, *Journal of Applied Statistics*, 46 (5), 771–797.

Örkcü H.H, Aksoy E, Dogan M.I (2015), Estimating the Parameters of 3-p Weibull Distribution through Differential Evolution, *Applied Mathematics and Computation*, 251, 211-224.

Nolan, J. (2003), Stable Distributions: Models for Heavy-tailed Data. Birkhauser.

NANOPARTİKÜLLERİN PÜRÜZLÜ YÜZEYLERDE YAPIŞMA MUKAVEMETİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF NANOPARTICULES ON THE STRENGTH OF THE ADHESION IN ROUGH

Sinan AYDIN
Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi Mekatronik Mühendisliği, Sivas
Ahmet FERTELLİ
Doç. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği, Sivas

ÖZET

Son yıllarda geleneksel birleştirme yöntemlerine ilave olarak yapıştırıcılar her alanda kullanılmaya başlanmıştır. Geniş yelpazede her amaç ve malzemeye göre yönelik yapıştırıcıların üretilmesi tasarımcılar için iyi bir alternatif olmuştur. Aynı veya farklı malzemelerin kısa sürede, kolay ve ekonomik olarak birleştirilmesi üretim alanında da maliyetin düşürülmesi adına oldukça önemli bir adım olarak görülmektedir. Üreticiler için önemli bir konu olan hafiflik yapıştırıcılar sayesinde büyük oranda sağlanmıştır. Yeni üretimin yanı sıra hasarlı ürünlerin tamirat işlemleri de yapıştırıcılar sayesinde kolaylıkla yapılmaktadır. Özellikle metalik dolgu amaçlı kullanılan yapıştırıcılar içerisindeki katkı maddeleri sayesinde ana malzeme ile hemen hemen aynı özelliklere sahip dolgular yapılarak tamirat işlemleri de hızlı ve ekonomik olarak yapılmaktadır. Günümüzde mevcut yapıştırıcıların özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetlerinin azaltılması için yeni çalışmalar yapılmaktadır. Çalışmalarda yapıştırıcı içerisine nanopartiküller katılarak oluşturulan bağlantıların mekanik ve elektriksel özelliklerindeki değişimler incelenmektedir. Yapıştırıcı içerisine az miktarda nanopartikül katılması durumunda mekanik, manyetik ve elektriksel özelliklerinde kayda değer iyileşmeler gözlenmektedir. Farklı tür, çap, oran ve özelliklerdeki nanopartiküllerin yapıştırıcı içerisinde davranışları geniş alanda incelenmektedir. Yaygın olarak karbon nanopartiküllerin etkileri farklı alanlarda incelenmektedir. Bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp eklenmiş epoksi metal yapıştırıcısı ile oluşturulan yapıştırma bağlantılarının pürüzlü yüzeylerdeki davranışını incelemek için adhezyon testleri yapılmıştır. Bu amaçla, çift bileşenli epoksi metal yapıştırıcı içerisine % 1, % 1,5 ve % 2 oranlarında çok duvarlı karbon nanopartiküller katılarak yapıştırıcının yapışma dirençleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda çift bileşenli epoksi metal yapıştırıcı, yüzeyi pürüzlü Alüminyum plaka, alüminyum dolly ve 9,5nm çapında çok duvarlı karbon nanopartikül kullanılmıştır. Yapışma mukavemetindeki artış % 2 nanopartikül oranında en fazla %23 civarında edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Yüzey Pürüzlülüğü, Epoksi yapıştırıcı, Nanopartikül, Adhezyon Test

ABSTRACT

In recent years, in addition to conventional bonding methods, adhesives have been used in all areas. A wide range of adhesives for every purpose and material is a good alternative for designers. The combination of the same or different materials in a short time, easily and economically, is seen as an important step in reducing the cost of production. Lightweight adhesives, which are an important issue for manufacturers, have been provided to a great extent. In addition to the new production, repair of damaged products can be done easily thanks to adhesives. Thanks to the additives in the adhesives used especially for metallic fillers, fillings with almost the same properties as the main material are made and the repairs are done quickly and economically. Nowadays, new studies are being carried out to improve the properties of adhesives and to reduce their costs. In the studies, changes in the mechanical and electrical properties of the connections formed by joining the nanoparticles into the adhesive are examined. Significant improvements in the mechanical, magnetic and electrical properties of the nanoparticle are observed in the adhesive. The behavior of nanoparticles in different types, diameters, ratios and properties in adhesive is investigated in a wide range. Commonly investigated the effects of carbon nanoparticles. In this study, adhesion tests were performed to investigate the behavior of bonding connections formed by epoxy metal glue with multi-walled carbon nanotubes on rough surfaces. For

this purpose, multi-walled carbon nanoparticles were added to the two-component epoxy metal adhesive in 1%, 1.5% and 2% adhesion strengths. In the experimental studies, two component epoxy metal adhesive, surface rough aluminum plate, aluminum dolly and multi-wall carbon nanoparticle with 9.5 nm diameter were used. The aluminum plate and dolly surfaces are roughened with # 60 sandy sandpaper to better hold the adhesive on the surfaces. Before the experiments, a number of surface cleaning and drying processes were carried out to remove the oil and dirt from the surfaces to be bonded. A series of mixing processes were carried out to mix the nanoparticles without agglomeration into the adhesive. With the addition of nanoparticles, proportional increase in adhesive strength was observed. The highest increase in adhesion strength was obtained as 2% nanoparticle ratio and 23%.

Keywords: Surface roughness Epoxy adhesive, Nanoparticle, Adhesion Test

1. GİRİŞ

Malzemelerin yapıştırıcı kullanılarak birleştirilmesi, mekanik bağlantı elemanları kullanılmasına kıyasla önemli avantajlar sağlar. Yapıştırıcı yük ve gerilimi tüm birleşim yüzeyine yayarak statik ve dinamik yüklerin düzgün dağılmasını sağlayarak gerilimin belli noktalarda yoğunlaşmasını engeller dolayısıyla yapıştırıcı ile gerçekleştirilmiş bir bağlantı, bükülme ve titreşime, mekanik yöntemle (örneğin perçin) yapılan bir bağlantıdan daha dayanıklıdır. Bir yapıştırıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri, onun kohezyon (iç-yapışma) ve adhezyon (yüzeylere tutunma) kuvvetini belirler [1].

Lanlan ve ark. [2] farklı nano parçacıklarının epoksi yapıştırıcı içerisine farklı oranlarda karıştırılması ile çelik plaka üzerinde oluşturulan bağlantının farklı yüzey pürüzlülük değerlerindeki mukavemetini incelemişlerdir. Çalışmalarında %2 Al_2O_3 nano parçacık içeren karışımın 150 kumluk zımpara ile parlatılan yüzeylerde elde edilen mukavemet değerinin nano parçacık kullanılmadığı durumlardakine oranla 5 kat daha fazla çıktığını tespit etmişlerdir.

Byung ve ark. [3] nano partikül ile güçlendirilmiş epoksi kompozitin kırılma tokluğunu araştırdıkları çalışmalarında, oda sıcaklığı (25°C) ve kriyojenik sıcaklıkta (-150°C) deneyler yapmışlar; oda sıcaklığında nano parçacıkların kırılma tokluğunu artırdığını ancak kriyojenik sıcaklıkta kırılma tokluğunu azalttığını belirlemişlerdir.

Wolf ve ark. [4] epoksi yapıştırıcı içerisine karbon nanotüp (CNT) ve SP1 adlı protein eklenerek elde edilen karışımın mekanik ve termal özelliklerini araştırmışlardır. CNT/SP1 karışımında ağırlıkça %1 den fazla miktarda soyulma dayanımının %50 ve kesme dayanımının ise %24 oranında artış olduğunu belirtmişlerdir. Deneylerinden elde ettikleri SEM görüntülerinde ise ağırlıkça %0,7 oranında CNT/SP1 karışımında etkili yük aktarımı ve çatlak tutulması olduğunu ifade etmişlerdir.

Long-Cheng ve ark. [5], grafen-epoksi kompozitlerde grafenin dağılımının mekanik özelliklere etkisini araştırmışlardır. İyi dağılım yapılmış karışımda yüksek cam geçiş sıcaklığı (Tg) ve dayanım elde etmişlerdir. Özellikle, epoksiye % 0,2 oranında iyi dağılmış bir grafen eklenmesi ile yaklaşık olarak Tg 11°C arttığını belirlemişlerdir. Kırılma tokluğunun grafenin iyi dağılım yapması ile %52, zayıf dağılımda ise %24 oranında artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

Florian ve ark. [6], tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT), çift duvarlı karbon nanotüp (DWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanılarak oluşturulan epoksi bazlı nano kompozitlerin mekanik özelliklerinin ve yüzey fonksiyonlarının değerlendirilmesini yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre ağırlıkça %0,5 oranında çift duvarlı karbon nanotüp (DWCNT) kullanılması ile sertlik artmış ve kırılma tokluğu %43 oranında artış göstermiştir.

Kuang-Ting ve ark. [7], Grafit fiber / epoksi kompozit malzemeleri yapıştırmak için çok duvarlı karbon nanotüplerin farklı ağırlıktaki miktarlarını kullanarak ve kompozit plakalara kayma dayanımı testi uygulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre kullanılan nanotüp miktarının artırılmasıyla birlikte ortalama kayma dayanımında da artış olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek kayma dayanımının

ağırlıkça %5 oranında karbon nanotüp kullanılmasıyla elde edildiğini ifade ederek bunun karbon nanotüp ilaveli yapıştırıcı bağlantılarında kompozit fiber grafit yüzeylerinde oluşan hasarlardan kaynaklandığını tespit etmişlerdir.

Sristava [8], çok duvarlı karbon nanotüp ilave edilmiş epoksi yapıştırıcı ile birleştirilmiş C/C ve C/C–SiC seramik fiber kompozitlerin mukavemet analizlerini yapmış ve nano tüp kullanılması ile tokluk ve mukavemetin arttığını belirlemiştir.

Bu çalışmada metal bağlantıların yapıştırılmasında yaygın olarak kullanılan epoksi Akfix E300 yapıştırıcısına 9,5 nm çapında çok duvarlı karbon nanopartiküllerin % 1, %1,5 % 2 oranında katılması durumunda pürüzlü yüzeylerdeki yapışma mukavemeti incelenmiştir.

2. YÖNTEM

Bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp eklenmiş epoksi metal yapıştırıcısı ile oluşturulan yapıştırma bağlantılarının pürüzlü yüzeylerdeki davranışını incelemek için adhezyon testleri yapılmıştır. Bu amaçla, çift bileşenli epoksi metal yapıştırıcı içerisine % 1, % 1,5 ve % 2 oranlarında çok duvarlı karbon nanopartiküller katılarak yapıştırıcının yapışma dirençleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda çift bileşenli epoksi metal yapıştırıcı, yüzeyi pürüzlü Alüminyum plaka, alüminyum dolly ve 9,5nm çapında çok duvarlı karbon nanopartikül kullanılmıştır.

Yapıştırıcı olarak çift bileşenli Akfix E300, suya dayanıklı plastik bir epoksi yapıştırıcı (sertlik 85 ± 5 Shore A) kullanılmıştır. Metal yüzeylerin yapıştırılmasında, alüminyum, cam, porselen, seramik vb. yüzeylerin yapıştırılmasında ve tamirinde, her türlü onarım gerektiren mobilya gibi ev eşyalarının tamirinde kullanılan bir yapıştırıcıdır. Seyreltik asitsi su ve alkali çözeltilere dayanıklıdır. Elektrik geçirmeyen ve sertleşme esnasında renk değişimi, çatlama, büzülme yapmayan bir yapıştırıcıdır. Kullanılan eloksallık alüminyum levha; çekme dayanımı 145-185 N/mm², akma dayanımı 110 N/mm olan 5005 alaşımında, H14/H24 sertliğinde ve 40mm x 40mm x 3mm boyutlarındadır.
Nanopartiküller; tek sıra karbon atomundan oluşan grafenin silindir şeklinde bükülmesiyle elde edilen yapılardır. Basit bir biçime sahip olmalarına rağmen uzunluk ve çap değerleri değiştikçe fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişmektedir. Deneylerde kullanılan nanopartiküller çok duvarlı yapıya sahiptir. Özellikleri; siyah renkte, ortalama çapı: 9.5 nm, boyu: 1.5 µm, özgül yüzey alanı: 250-300 m2/g, saflığı: ağırlıkça >% 90 dır.



Şekil 1. Deney malzemeleri

Şekil 1'de gösterilen Alüminyum levha ve dolly için yapıştırma işleminden önce yüzey hazırlık ve temizleme işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemlerde ilk olarak Al levha yüzeyi C-60 kumlu silikon karpit kalın zımpara ile pürüzlendirilmiştir. Bu işlemin ardından deney numuneleri, üzerinde bulunan kir, yağ

ve toz vs. gibi yabancı maddelerin temizlenmesi için aseton ile yıkama ve durulama yapılmıştır. En son işlem olarak etüv içerisinde 50 °C de 30 dakika kurutma işlemi yapılarak levhalar yapıştırma işlemine hazır hale gelmiştir.

Nanopartikül katkılı yapıştırıcıların hazırlanması için; temiz beher içerisine epoksi ve ağırlıkça (%1, %1,5 ve %2) oranında nanopartikül ve epoksi miktarının iki katı kadar aseton eklenerek ultrasonik karıştırıcıda 30 KHz frekansta 10 dakika karıştırma yapılmıştır. Karışım içindeki asetonun buharlaşması için 30°C etüv içerisinde bekletilmiştir. Son işlem olarak epoksi+ nanopartikül karışımı üzerine epoksi sertleştirici eklenerek mekanik karıştırıcıda 5 dakika düşük devirde karıştırma işlemi yapılmıştır.

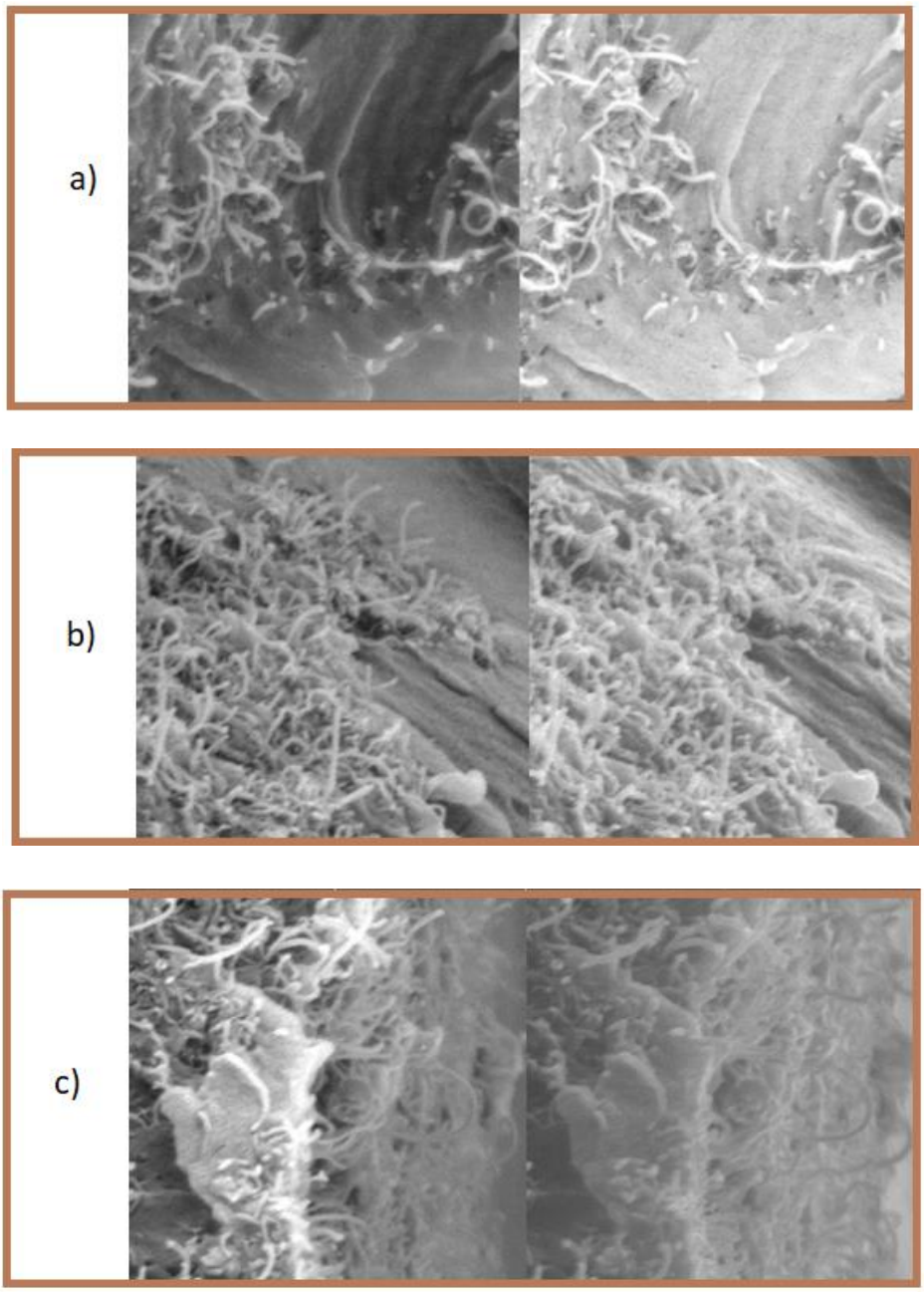
Yapıştırma direnci, ASTM D 4541 ve ISO 4624 standartlarına göre Positest Pull-off adhezyon cihazı (Şekil 2) ile adhezyon testlerinin yapılmasıyla ölçülmüştür. Ortalama bir değer elde edebilmek için her koşul için 5 numune test edilmiştir[9].



Şekil 2. Adhezyon Pull-off test cihazı

3. BULGULAR

Yapılan deney sonuçlarının SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Tüm oranlarda epoksi yapıştırıcı içerisine partiküllerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bu karıştırma işleminin olması gerektiği gibi topaklanma olmadan tam olarak yapıldığı anlamına gelmektedir. Test sonrası yapıştırma bağlantısı alüminyum levha ve dolly'den malzeme koparacak kadar güçlü olmadığından sadece yapıştırıcı tabakasından kopmalardan meydana gelen kohezyon hasarı oluşmuştur. Nanopartiküllerin katılmasıyla yapıştırıcı, pürüzlü yüzeyler üzerinde daha iyi tutunma sağlayarak alüminyum yüzeyle oluşan bağlardan dolayı saf hale kıyasla daha güçlü yapışma özelliği kazanmıştır.

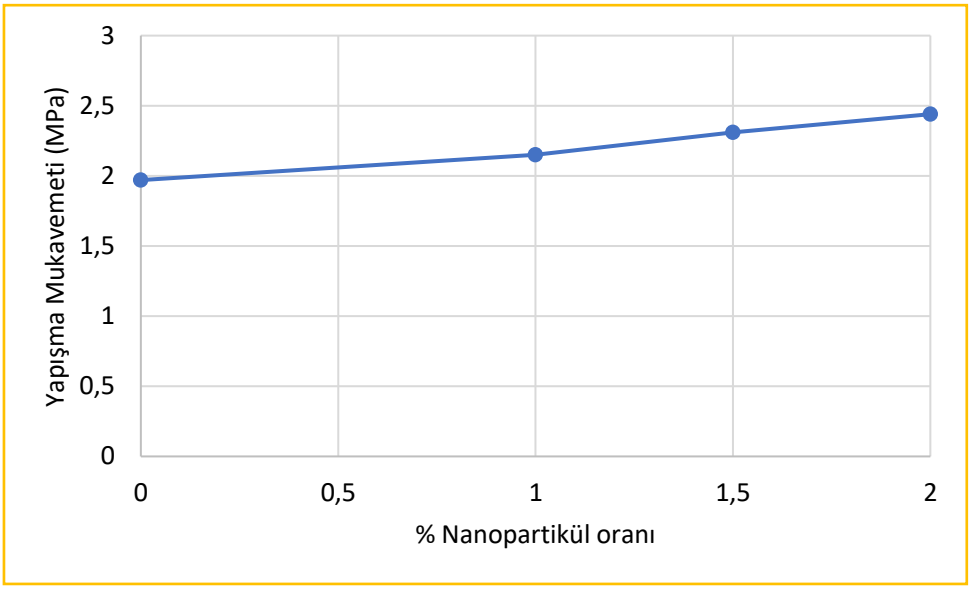


Şekil 3. Nanopartikül katkılı yapıştırma bağlantılarına ait SEM görüntüleri a)%1 oran b)%1,5oran c)%2 oran

Katkısız ve nanopartikül katkılı olarak yapıştırılmış dolly ve alüminyum levhalar ile yapılan testler sonucunda elde edilen değerler Çizelge 1 ve Şekil 4'de gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi karbon nanopartikül oranının %1'den %2'ye kadar 3 farklı oranda artırılmasıyla yapışma mukavemeti artmaktadır. Dolly ile levha katkısız epoksi ile yapıştırıldığında, yapışma mukavemeti 1,97MPa iken bu değer %1 nanopartikül ilaveli yapıştırıcı olduğunda 2,15MPa, %2 nanopartikül ilaveli yapıştırıcı olduğunda ise 2,44 MPa'a kadar artmaktadır (Şekil 4). %2 nanopartikül katılması ile yapışma mukavemeti % 23 artış sağlanmıştır.

Çizelge 1. Nanopartikül oranları ve yapışma mukavemet değerleri

Yüzde oranlar	Yapışma Mukavemeti (Mpa)
%0	1,97
%1	2,15
%1,5	2,31
%2	2,44



Şekil 4. Nanopartikül oranına bağlı olarak yapışma mukavemetinin değişimi

4. SONUÇ

Çalışmada, yüzeyi 60 kumluk (#60) zımpara ile pürüzlendirilmiş alüminyum levha ve dolly nanopartikül katılmadan ve 9,5 nm çapındaki çok duvarlı karbon nanopartikül katılarak yapıştırılmıştır. Epoksi çift bileşenli yapıştırıcı içerisine %1, %1,5 ve %2 oranlarında çok duvarlı karbon nanopartikül eklenerek oluşturulan bağlantıların yapışma dirençleri incelenmiştir. Deneyler sonucunda, yapıştırıcıya katılan ağırlıkça nanopartikül % oranlarının artırılmasıyla yapışma direncinin arttığı görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün fazla olması yapıştırıcının yüzeye daha iyi tutunmasını sağlayarak yapışma dayanımının artmasına sebep olmuştur. En yüksek yapışma dayanımı %2 oranında nanopartikül katılmış yapıştırıcı karışımı için elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) tarafından TEKNO-008 proje numarası ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

[1] Aydın, S., Yapıştırıcı İle Birleştirilmiş Prizmatik Geçmeli Bağlantıların Mekanik Analizleri. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
[2] Lanlan Z., Guoping L,, Jian Li., Youwen, W. The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive. Materials Letters 60, 3031–3033, 2006.
[3] Byung Chul K, Sang Wook P, Dai Gil L. Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite. Composite Structures 86, 69–77, 2008.
[4] Wolf A, Buchman A, Eıtan A, Fine T, Nevo Y, Heyman A, Shoseyov O. Improved Adhesives ContainingCNT/SP1 Nano Fillers. The Journal of Adhesion, 88, 435–451, 2012.
[5] Long-Cheng T, Yan-Jun W, Dong Y, Yong-Bing P, Li Z, Yi-Bao L, Lian-Bin W, Jian-Xiong J, Guo-

Qiao L. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. Carbon 60, 16–27, 2013.
[6] Florian H.G, Malte H.G.W, Bodo F, Karl S. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. Composites Science and Technology 65, 2300–2313, 2005.
[7] Kuang-Ting H, Justin A, Suresh G A. Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites. Nanotechnology 14, 791–793, 2003.
[8] V.K. Srivastava. Effect of carbon nanotubes on the strength of adhesive lap joints of C/C and C/C–SiC ceramic fibre composites. International Journal of Adhesion&Adhesives, 31, 486–489, 2011.
[9] Aydın, S., Fertelli, A. Nanopartikül ve Yüzey Pürüzlülüğünün Yapışma Mukavemetine Etkilerinin İncelenmesi. Academic Perspective Procedia, 1 (1), 1164-1170. 2018. DOI: 10.33793/acperpro.01.01.186

FARKLI KALINLIKLARDAKİ DUVARLARDA SES YALITIMININ ARAŞTIRILMASI
INVESTIGATION OF SOUND INSULATION ON WALLS OF DIFFERENT THICKNESSES

Ahmet FERTELLİ
Doç. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği, Sivas
Sinan AYDIN
Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi Mekatronik Mühendisliği, Sivas

ÖZET
İnsanların yaşam alanlarının ortak hale gelmesi ve teknolojinin gelişmesiyle ortaya çıkan çevre sorunlarından birisi de gürültüdür. Gürültü, kişiyi ruhsal ve fiziksel olarak etkileyen istenmeyen seslerdir. Gürültünün insan konforunu ve rahatlığını etkilememesi için yaşam alanlarının gürültü kaynaklarından ayrı tutulması gerekmektedir. Ayrıca binaların yapımında akustiğe önem verilmeli, imar yönetmeliklerindeki ses yalıtımı uygulanmalı ve gürültülü iş yerleri yaşam alanlarının yakınında olmamalıdır. 2.05.2007 tarihinde yayınlanan Enerji Verimliliği Kanunu ve bina enerji performansı yönetmeliğinde ısı yalıtımı ile ilgili kurallar belirlenmiş olup, günümüze kadar uygulanmaktadır. Her il için belirlenen dış ortam koşullarına göre bina enerji performansı sınıfları belirlenmektedir. Ülkemizde de ses yalıtımına dair yönetmelik ise Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 31 Mayıs 2017 tarihinde yayınlanmıştır. Yönetmelikte her türlü yapı ve binanın kullanımında insanların maruz kalacağı, binaların dışından veya içinden kaynaklanan gürültülerin, kişilerin huzur ve sükûnuna, beden ve ruh sağlığına olumsuz etkilerini en aza indirecek iyi işitme ve algılama koşullarının sağlanması için, uyulacak kuralların belirlenmesi ve gürültülerin kontrol edilmesi amacıyla alınacak önlemler ve tasarım değerleri belirtilmiştir. Artık bina yapımında hem ısı hem de ses yalıtımında etkin malzemelerin kullanılması önemli hale gelmiştir. Bina yapımında kullanılan tuğla, bims, çimento, sıva, iç duvar, dış duvar, döşeme, pencere ve ısı yalıtım malzemeleri seçiminde ses yalıtımına uygun tasarımların yapılması zorunludur. Bu çalışmada tuğla ve bims malzemelerinden yapılan yalıtımlı ve yalıtımsız 8 farklı duvarın ses yalıtım özellikleri incelenmiştir. Duvarlar tek ve çift tuğladan yapılmış olup, duvarlar arasına hem 20 mm,30 mm ve 50 mm kalınlığındaki EPS ısı yalıtım malzemesi hem de 50 mm kalınlığında taş yünü ısı yalıtım malzemesi yerleştirilmiştir. Tüm duvarlarda 20mm kalınlığında iç sıva, 30 mm kalınlığında dış sıva kullanılmıştır. Duvar dışında 110 dB şiddetinde gürültü oluşturularak iç taraftan ses ölçümleri yapılmıştır. Deneylerde Brüel&Kjaer Hand-Held ses ölçüm cihazı kullanılmış olup, ölçümlerde duvarın orta noktası kullanılmıştır. Deneyler sonucunda tüm duvar modellerinde % 49,4 - % 57,8 değerleri arasında ses şiddetinde azalma olduğu görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Duvar, EPS, Taş yünü, Ses yalıtımı

ABSTRACT
One of the environmental problems that arise with the development of technology and the common living spaces of people is noise. Noise is an unwanted sound that affects a person mentally and physically. In order to prevent noise from affecting human comfort and comfort, living spaces should be kept separate from noise sources. In addition, acoustics should be given importance in the construction of buildings, sound insulation in zoning regulations should be applied and noisy workplaces should not be near the living areas. The rules regarding thermal insulation have been determined in the Energy Efficiency Law and building energy performance regulation published on 2.05.2007 and are applied to the present day. Building energy performance classes are determined according to the outdoor conditions determined for each province. In Turkey, the regulation on sound insulation was published by the Ministry of Environment and Urbanization on May 31, 2017. Measures to be taken in order to determine the rules to be followed and to control the noise to ensure the good hearing and perception conditions that will minimize the negative effects of the noise coming from outside or inside the buildings to the peace and tranquility of the people and to the health of the people and mental health. design values are specified. Now it is important to use effective materials both in heat and sound insulation in building construction. In the selection of brick, pumice, cement, plaster, interior wall,

exterior wall, flooring, window and heat insulation materials used in building construction, designs suitable for sound insulation are obligatory. In this study, sound insulation properties of 8 different insulated and uninsulated walls made of brick and pumice materials were investigated. The walls are made of single and double bricks and between the walls, both 20 mm, 30 mm and 50 mm thick EPS thermal insulation material and 50 mm thick rock wool thermal insulation material are placed. 20mm thick inner plaster and 30 mm thick outer plaster were used on all walls. 110 dB noise was created outside the wall and sound measurements were made from the inside. Brüel & Kjaer Hand-Held sound meter was used in the experiments and the midpoint of the wall was used for the measurements. As a result of the experiments, it was observed that the sound intensity decreased between 49.4% - 57.8% in all wall models.

Key words: Wall, EPS, Rock wool, Sound insulation

1. Giriş

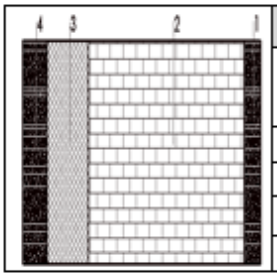
Günümüzde gürültü etkisi birçok ülkede önemli bir sosyal sorun olarak kabul edilerek, önlenmesi ve konutlardaki gürültü seviyesinin azaltılması için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Gürültü, insan sağlığı üzerinde fiziksel, fizyolojik ve psikolojik etkiler oluşturmaktadır. Fiziksel etkiler işitme duyarlılığındaki geçici kayıplar olarak belirtilirken, fizyolojik etkiler ise hipertansiyon, hızlı kap atışı, solunum hızlanması, adrenalin yükselmesi vb. değişimler olarak gösterilebilir [1]. Psikolojik etkiler arasında sürekli gerilim, sinir bozukluğu, ,korku, tedirginlik, şüphecilik, dil dolanması gibi rahatsızlıklar görülebilir [1]. Gürültünün azaltılması ile ilgili yapılan çalışmalarda, Binici ve ark. [1] endüstriyel gürültünün yalıtımı için daha iyi bir alternatif bulmak ve elyaf takviyeli çamur tuğlalarının mekanik özelliklerini iyileştirmek için çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları fiber takviyeli çamur tuğlaların ASTM ve Türk Standartları'nın basınç dayanımı ve ses yalıtım gereksinimlerini karşıladığı görülmüştür. Bazalt süngertaşının, elyaf takviyeli çamur tuğlaların ses yalıtım performansını iyileştirdiği ve içerik olarak bazalt süngertaşına sahip elyaf takviyeli kerpiç duvarların, endüstriyel binalarda ses yalıtımını iyileştirmek için kullanılabileceğini göstermiştir. Secchi ve ark. [2] özellikle trafik ve cephe ses yalıtımı nedeniyle iç mekân gürültü seviyesi ve sınıfta konuşma anlaşılırlığı üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında cephe ses yalıtımı ve her okulun yankılanma süresi ölçülmüştür. Ayrıca, dış ortamdan gelen gürültünün iç mekân gürültü seviyesi, konuşmanın anlaşılabilirliği ve konuşmanın gürültü oranı üzerindeki etkisi, cephelerin akustik performanslarını iyileştirmek için yapılan çalışmalardan önce ve sonraki durumlar analiz edilmiştir. Bulunan sonuçlarda, cephe gürültüsünün iyileştirilmesinden sonra trafik gürültüsünden kaynaklanan iç ses basıncı seviyesinin önemli ölçüde azaldığını, iç yankılama süresinin azaltılması ve konuşma anlaşılırlığının iyileştirilmesi için ise iç mekân yüzeylerine daha ileri işlemler yapılması gerektiğini göstermektedir. Julieta ve Diogo [3] düşük frekans bant ölçümlerinin Portekiz'deki tipik binalar için tanımlayıcı sonuçlar üzerindeki etkisini tespit etmek için havadan gelen sesin yalıtımı için yerinde ölçümlerin analizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında birkaç hafif duvar grubu incelenmiştir. Binalarda beton çerçeve yapıları vardır ve bölmeler esas olarak ağır duvarlar veya döşemelerdir. Havadaki ses yalıtım testleri üçte bir oktav bantlarında 50 Hz ila 5000 Hz arasında yapılmıştır. Darbeli ses yalıtım testleri de üçte biri oktav bantlarında 50 Hz ila 5000 Hz arasında yapılan ölçümlerle takip etmiştir.

Myung-Jun ve Ha-Geun [4] dokuz apartman bloğunun balkon pencereleri tarafından sağlanan cephe ses yalıtımının ölçülmesi ve değerlendirilmesini yapmışlardır. Bulunan sonuçlarda, balkon pencerelerindeki havadaki ses yalıtımının tek sayıdaki miktarlarının saha test yöntemlerine ve koşullarına göre değiştiğini göstermiştir. Ek olarak, tek sayı büyüklükleri, özellikle küresel karayolu trafik yöntemini kullanırken, dış yüzlerin iç ve dış kısımları arasındaki genel A ağırlıklı ses seviyesi farklarıyla tutarlı olduğu görülmüştür. Alonso ve ark. [5] darbe ses iletimini azaltmak için düzenlenen tasarımların akustik performansını araştırmak için laboratuvar testleri yapmıştır. Çalışmalarına göre her iki türdeki akustik performans, bazı durumlarda yüzer döşeme sisteminin homojen bir kat üzerindeki etkisinin dört katına kadar bir farkla önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Santoni ve ark. [6] çalışmalarında, kenevir lifli malzemelerin akustik performansını üretim sürecinde arttırma olasılığını vurgulayarak, her işlemin malzemenin fiziksel özelliklerini ve ses emme katsayısını nasıl etkilediğini araştırmıştır. Ayrıca, farklı

çözeltileri araştırmak ve karşılaştırmak amacıyla kenevir lifli malzemelerin akustik performansını yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak basitleştirilmiş bir model önerilmiştir. Değişken bir sıkıştırma oranı için nümerik olarak değerlendirilen fiziksel parametreler, farklı bir yoğunluk ve kalınlığa sahip numuneler üzerinde üretim işleminin her aşamasında ölçülen deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.
Bu çalışmada, farklı duvar yapılarında EPS ve taş yünü kullanılması durumunda, duvarların ses yalıtım özellikleri incelenmiştir.

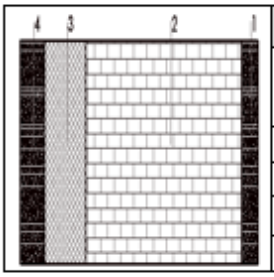
2. YÖNTEM

Çalışmada, tuğla ve bims malzemelerinden yapılan yalıtımsız duvar ile hem 20 mm,30 mm ve 50 mm kalınlığındaki EPS ısı yalıtım malzemesi hem de 50 mm kalınlığında taş yünü ısı malzemesi kullanarak yapılmış yalıtımlı duvarların ses yalıtım özellikleri incelenmiştir. 8 adet farklı duvar yapısında EPS hem tek tuğlalı duvarda hem de çift tuğlalı duvar arasına farklı sayıda ve farklı kalınlıklarda yerleştirildi. Duvar dışında 110 dB şiddetinde gürültü oluşturularak iç taraftan ses ölçümleri yapılmıştır. Deneylerde Brüel&Kjaer Hand-Held ses ölçüm cihazı kullanılmış olup, ölçümlerde duvarın orta noktası kullanılmıştır. Duvar özellikleri ile kullanılan malzemeler Şekil 1'de gösterilmektedir.



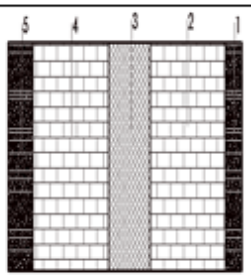
Duvar 1

	Malzeme Cinsi	Kalınlık (mm)
1	İç sıva	20
2	Tuğla	190
3	EPS	50
4	Dış sıva	30



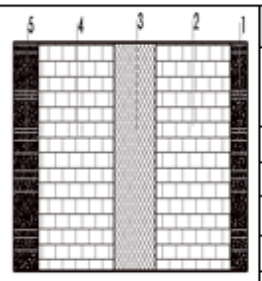
Duvar 2

	Malzeme Cinsi	Kalınlık (mm)
1	İç sıva	20
2	Bims	190
3	EPS	50
4	Dış sıva	30



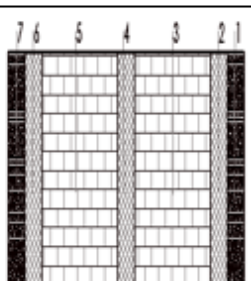
Duvar 3

	Malzeme Cinsi	Kalınlık (mm)
1	İç sıva	20
2	Tuğla	85
3	Taş yünü	50
4	Tuğla	85
5	Dış sıva	30



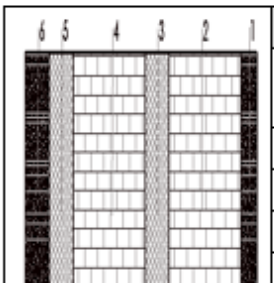
Duvar 4

	Malzeme Cinsi	Kalınlık (mm)
1	İç sıva	20
2	Tuğla	85
3	EPS	50
4	Tuğla	85
5	Dış sıva	30



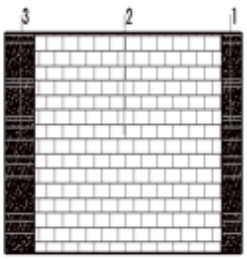
Duvar 5

	Malzeme Cinsi	Kalınlık (mm)
1	İç sıva	20
2	EPS	20
3	Tuğla	85
4	EPS	20
5	Tuğla	85
6	EPS	20
7	Dış sıva	20



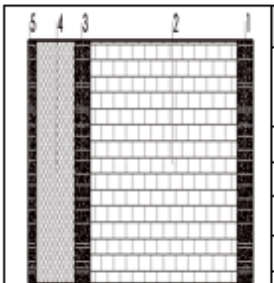
Duvar 6

	Malzeme Cinsi	Kalınlık (mm)
1	İç sıva	20
2	Tuğla	85
3	EPS	30
4	Tuğla	85
5	EPS	30
6	Dış Sıva	30



Duvar 7

	Malzeme Cinsi	Kalınlık (mm)
1	İç sıva	20
2	Tuğla	190
3	Dış sıva	30



Duvar 8

	Malzeme Cinsi	Kalınlık (mm)
1	İç sıva	20
2	Tuğla	190
3	İç sıva	20
4	EPS	50
5	Dış sıva	30

Şekil 1. Farklı duvar modelleri ve özellikleri

3. BULGULAR

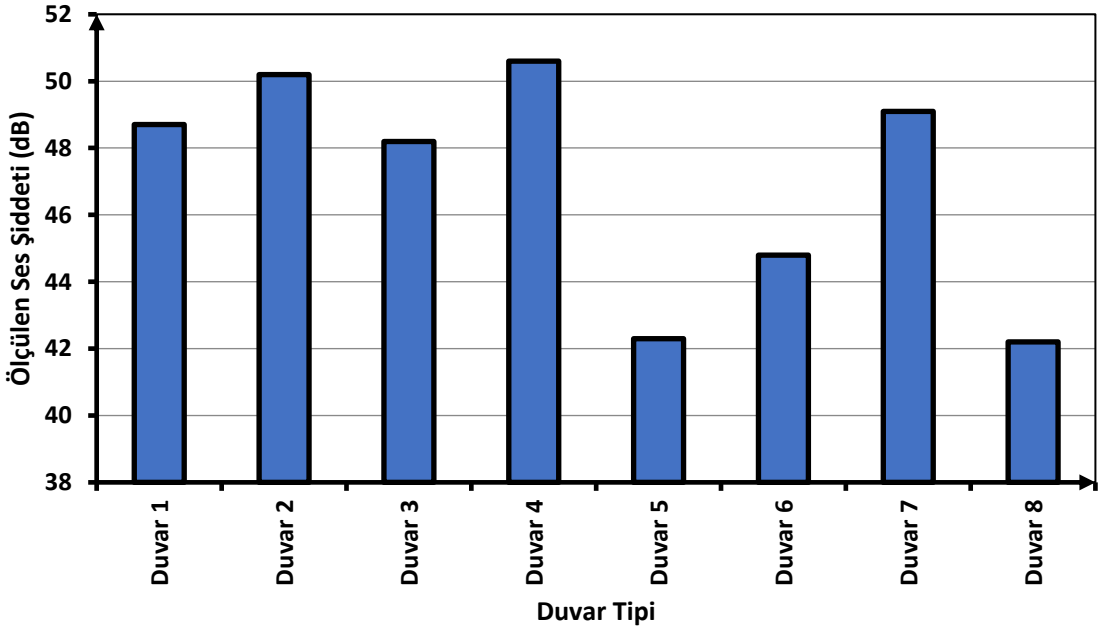
Deneylerde yapılan duvarlarda 85 mm ve 190 mm kalınlığında tuğla, 190 mm kalınlığında bims 20mm kalınlığında iç sıva ve 30 mm kalınlığında dış sıva kullanılmıştır. Öncelikler yalıtım malzemeleri tek parça olarak tuğla yüzeyine yerleştirilmiş, daha sonra daha ince kalınlıktaki malzemeler seçilerek tuğlalar arasına iki veya üç yalıtım malzemesi yerleştirilerek 8 farklı duvar modeli oluşturulmuştur. Tüm duvarlarda 110 dB değerinde gürültü duvar dış yüzeyinde oluşturulup, duvar iç yüzeyinde ölçümler yapılmıştır. Tablo 1 ve Şekil 2'de tüm duvar modelleri için ölçülen ses değerleri ve ses şiddetindeki %

azalma oranları gösterilmektedir. Duvar 1 ve Duvar 2 modelinde 190mm kalınlığına tuğla ve bims kullanılarak yüzeyine 50 mm kalınlığında EPS yerleştirilmiştir. Duvarların iç tarafındaki gürültü değerleri tuğlada 48,7 dB ve bims duvarda 0,2dB olarak ölçülmüş ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. 85mm kalınlığında iki tuğla arasına 50mm kalınlığında EPS ve taşyünü yerleştirilip iç ve dış sıvaların yapılmasıyla (Duvar 3 ve Duvar 4) gürültü değerleri EPS ısı yalıtım malzemesi için 48,2dB ve taş yünü ısı yalıtım malzemesi için 50,6 dB'dir.

Tablo1. Farklı duvar modelleri için ölçülen ses değerleri ve % azalma oranları

Duvar Modeli	Ölçülen Değer (dB)	Ses Şiddetindeki Yüzde (%) Azalma
Duvar 1	48,7	51,3
Duvar 2	50,2	49,8
Duvar 3	48,2	51,8
Duvar 4	50,6	49,4
Duvar 5	42,3	57,7
Duvar 6	44,8	55,2
Duvar 7	49,1	50,9
Duvar 8	42,2	57,8

Ses şiddetindeki azalma oranları ise sırasıyla % 49,4 ve % 51,8'dir. 85 mm kalınlığında iki tuğla arasına 20mm kalınlığında üç EPS yerleştirilen Duvar 5'de 42,3 dB ve 30 mm kalınlığında EPS yerleştirilen Duvar 6 modeli için ise 44,8 dB elde edilmiştir. Duvar 7'de hiçbir yalıtım malzemesi yerleştirilmemiş olup, Duvar 8'de 190 mm kalınlığındaki tuğlanın her iki yüzeyine de 20 mm kalınlığında sıva sürülmüş olup 50 mm kalınlığında EPS kullanılmıştır. Yalıtımsız duvarda 49,1 dB, Duvar 8 modelinde ise 42,2 dB ses değerleri ölçülmüştür. Ses şiddetindeki azalma oranları ise yalıtımsız duvar için % 50,9 iken yalıtımlı duvar için % 57,8 olarak elde edilmiştir.



Şekil 2. Farklı duvar modelleri için ölçülen ses değerleri

4. SONUÇ

Yapılan çalışmada, binaların inşaatında tuğla ve bims kullanılarak oluşturulan duvarlarda, EPS ve taş yünü ısı yalıtım malzemelerinin duvar içerisine farklı yüzeylere yerleştirilmesi durumunda duvarların ses yalıtım özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan gürültü düzeylerindeki azalmanın % 49,4 - %57,8 aralığında değiştiği görülmektedir. Duvar 5 ve Duvar 8 modellerinin en fazla yalıtım sağladığı,

Duvar 2 ve Duvar 4 modellerinin ise yalıtım malzemesi kullanılmasına rağmen ses yalıtımı açısından verimsiz olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKÇA

[1] MEB. Gürültünün Etkileri. Mesleki ve Teknik Eğitim Programlar ve Öğretim Materyalleri (2012) 1-16.
[2] Hanifi Binici, Orhan Aksogan, Derya Bakbak, Hasan Kaplan, Bilge Isik. Sound insulation of fibre reinforced mud brick walls. Construction and Building Materials 23 (2009) 1035–1041.
[3] Simone Secchi, Arianna Astolfi, Giulia Calosso, David Casini, Gianfranco Cellai, Fabio Scamoni,Chiara Scrosati, Louena Shtrepi. Effect of outdoor noise and façade sound insulation on indoor acousticenvironment of Italian schools. Applied Acoustics 126 (2017) 120–130.
[4] António Julieta, Mateus Diogo. Influence of low frequency bands on airborne and impact sound insulation single numbers for typical Portuguese buildings. Applied Acoustics 89 (2015) 141–151.
[5] Kim Myung-Jun, Kim Ha-Geun. Field measurements of fac-ade sound insulation in residential buildings with balcony Windows. Building and Environment 42 (2007) 1026–1035.
[6] A. Alonso J. Patricio, R. Suárez. On the efficiency of impact sound insulation systems on prefabricated lightweight floor and on standard homogeneous base-floor. Engineering Structures 191 (2019) 649–657.
[7] Andrea Santoni, Paolo Bonfiglio, Patrizio Fausti, Cristina Marescotti, Valentina Mazzanti, Francesco Mollica, Francesco Pompoli. Improving the sound absorption performance of sustainable thermal insulation materials: Natural hemp fibres. Applied Acoustics 150 (2019) 279–289.

ISLAK-KIMYASAL SENTEZLEME ILE BÜYÜTÜLEN WO_3 NANOPLAKALARIN ELEKTROKROMIK PERFORMANSI VE FOTOELEKTROKATALITIK AKTIVITESI

ELECTROCHROMIC PERFORMANCE AND PHOTOELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF WO_3 NANOPLATES GROWN BY WET-CHEMICAL SYNTHESIS

Sibel MORKOÇ KARADENİZ
Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

ÖZET

Geniş bir bant boşluğuna sahip n-tipi yarı iletken WO_3 büyük potansiyel uygulamaları nedeniyle önemli bir ilgi alanıdır. Bu çalışmada, WO_3 nanoplakalar bir hava fırınında kolay ıslak-kimyasal sentez tekniği ile büyütülmüştür. Öncü çözelti, 30 ml deiyonize su içinde 0.025 M $Na_2WO_4.H_2O_2$ ile hazırlanmıştır. Solüsyona HCI ve Oksalik Asit ilave edilerek, berrak bir solüsyon şekline gelene kadar karıştırılmıştır. FTO kaplı camlar altlık olarak kullanılmıştır. Altlıklar 45 ° bir eğimle çözelti içine daldırılmıştır. Çözelti, 150 ° C'de, etüv içerisinde 2 saat boyunca bekletilmiştir. Sentez işleminden sonra, Sarı H_2WO_4 film deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Sarı renkteki H_2WO_4 (sarı) filmini, beyaz renkteki WO_3 filmine dönüştürmek için bir hava fırınında 400 ° C'de iki saat boyunca tavlama işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada, Monoklinik WO_3 nanoplakalar elde edilmiştir ve yapının optik bant aralığı değeri 2,63 eV olarak hesaplanmıştır. Islak kimyasal bir sentezleme yöntemi olan kolay ve yeni bu teknikle elde edilen WO_3 nanoplakaların, elektrokromik cihazlarda ve fotoelektrokatalitik uygulamalarda kullanılabileceği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: WO_3, Nanoplaka, Elektrokromik Performans, Fotoelektrokatalitik Özellikler

ABSTRACT

N-type semiconductor WO_3, with a wide band gap is significant interest because of its great potential applications. In this study, WO_3 nanoplates were growth by facile wet-chemical synthesis technique in an air oven. The precursor solution was prepared with 0.025 M $Na_2WO_4.H_2O_2$ in 30 ml deionized water. HCl and Oxalic Acid added in the solution, the precursor was mixed until getting a clear solution. The FTO coated glasses were used as a substrate. They were dipped in solution with 45 ° slope. The solution was placed in an oven at 150 °C for 2 hours. After the synthesis process, the yellow H_2WO_4 film was washed in deionize water and dried. The film was annealed in an air oven at 400 °C for two hours to convert from H_2WO_4 (yellow) to WO_3 films (white). In this study, it was obtained monoclinic WO_3 nanoplates and optical band gap value of the structure was calculated as 2.63 eV. It was observed that WO_3 nanoplates obtained by this facile and novel method which is a wet chemical synthesis technique, can be used in electrochromic devices and photoelectrocatalytic applications.

Keywords: WO_3, Nanoplate, Electrochromic Performance, Photoelectrocatalytic Properties

Introduction

One dimensional (1D) nanostructures of tungsten trioxide with high surface to volume ratio and small grain size have attracted interest due to their unique physicochemical properties [1,2]. Over the past few years, tungsten oxide films have been used device applications such as electrochromic windows, humadity and gas sensors, photocalatysis [3]. It has been reported that synthesis novel electrochromic materials for electrochromic device applications[4]. Tungsten trioxide (WO_3) which has been widely studied because of its high coloration efficiency and high cyclic stability compared with other transition metal oxides, can switch between colorless and a blue color reversibly by alternately applying a small positive and negative voltage and the electrochromic mechanism of WO_3 is based on the reversible oxidation/ reduction reactions induced by electrochemical double injection/ extraction of both positive ions (H^+, Li^+, Na^+) and electrons into/outside the host lattice, namely the reversible transition of W^{6+} and W^{5+} [5, 6].

Electrochromic WO_3 thin films have been synthesized by several techniques such as sputtering, sonochemical method, thermal oxidation, hydrothermal synthesis and chemical bath deposition methods [7]. In this paper, it was reported the synthesis of WO_3 nanoplates prepared by simple, new and fast wet-chemical method. This method has similarities with the Chemical Bath Deposition (CBD) and hydrothermal method but the method provided quickly WO_3 nanoplates synthesis with one-step process at 150°C for 2 hours.

Experimental Procedure

In this study, WO_3 nanoplates were growth by facile wet-chemical synthesis technique at an air oven. The precursor solution was prepared with 0.025 M $Na_2WO_4.H_2O_2$ in 30 ml deionized water and added 5 ml HCl. The solution gets a white color with adding HCl. After adding 0.2 gr Oxalic Acid in the solution, the precursor was mixed until getting a clear solution. The FTO coated glasses were used as a substrate. They were dipped in solution with 45 degrees slope. The solution was placed in an oven at 150 ºC for 2 hours. After the synthesis process, the solution evaporated and the volume of the solution reduced 10 ml. The film was washed in deionize water and dried at 100 °C for 1 hour. The yellow H_2WO_4 film was obtained. The sample was annealed in an air oven at 400 °C for two hours to convert from H_2WO_4(yellow) to WO_3 films (white).

Result and Discussion

X-Ray diffractometer patterns of as-deposited and annealed films were shown in figure 1. As-deposited H_2WO_4 film indicated sharpest peaks around at 34 degrees. The deposited sample turned to WO_3 films after the annealing process. The XRD pattern of WO_3 was marked by highly intense and sharp diffraction peaks positioned at 2θ between 23° and 25° and the other diffraction peaks in the pattern were relatively very weak as well as broad. The sharp peaks can be indexed (002), (020), (200) planes which belongs to a single phase of WO_3 with a monoclinic crystal structure in accordance with the powder diffraction film number 43-1035 of International Center for diffraction data . Measured and calculated XRD parameters of the samples were given in Table 1. According to Table 1, It was concluded that the annealed WO_3 nanoplates which have smaller δ values and larger D values indicate good crystal structure.

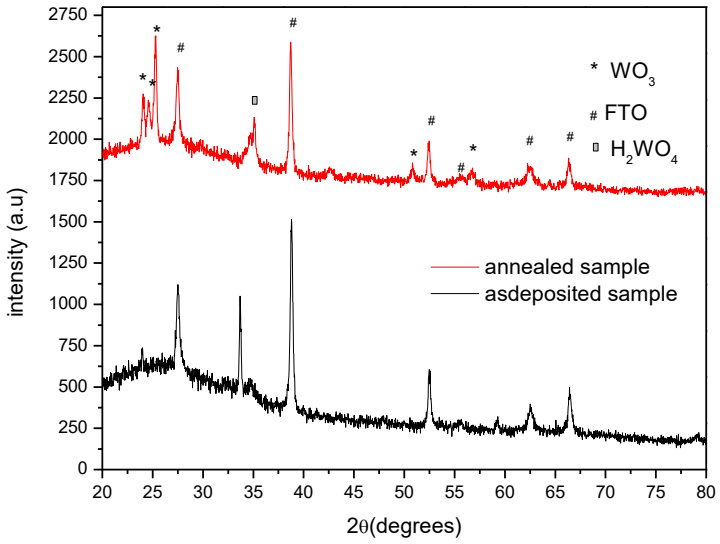


Figure 1. XRD spectrum of the WO_3 nanoplates

Table 1. XRD data of the WO_3 nanoplates

(hkl)	2θ°	d-spacing Å	FWHM [°2Th.]	D(nm)	δ x10^{15} (lines/m^2)
(001)	24.0409	3.70179	0.2047	41.4	0.5834
(020)	24.6053	3.61814	0.2047	41.4	0.5834
(002)	25.3131	3.51855	0.2558	33.2	0.9072

SEM images of the samples were shown in figure 2. The grown process on the FTO substrates occurred two steps; Nucleation form which is obtained a decomposition of clusters of molecules with increasing temperature and growth the nanoplate form that is obtained with reactions with the particles combine to form nuclei on the substrate. The H_2WO_4 nanoplate arrays were grown randomly orientation due to unseeded FTO substrate. After the annealing process, WO_3 film consists of regular aggregated nanoplates with size ranging from tens to hundreds of nanometers. The average size of the nanoplate arrays was estimated as 50/600 nm aspect ratio for the annealed film according to SEM images.

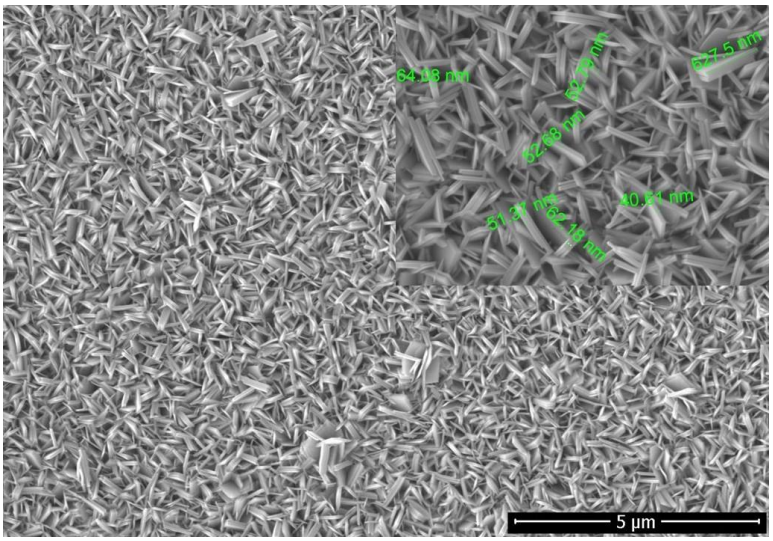


Figure 2. SEM image of the WO_3 nanoplates

Raman spectrum of WO_3 film synthesized in this work is shown in the figure 3. Raman bands centered at ~268, 321, 711 and 802 cm^{-1}. The band at 268 and 321 cm−1 is emerging from the O–W–O deformation vibration, can be ascribed to the (W-O-W) bending mode whereas, the bands observed at 711 and 802 cm^{-1} are assigned to the W-O-W stretching vibrations in the WO_3 network and all these bands are the characteristic features of monoclinic WO_3 [8].

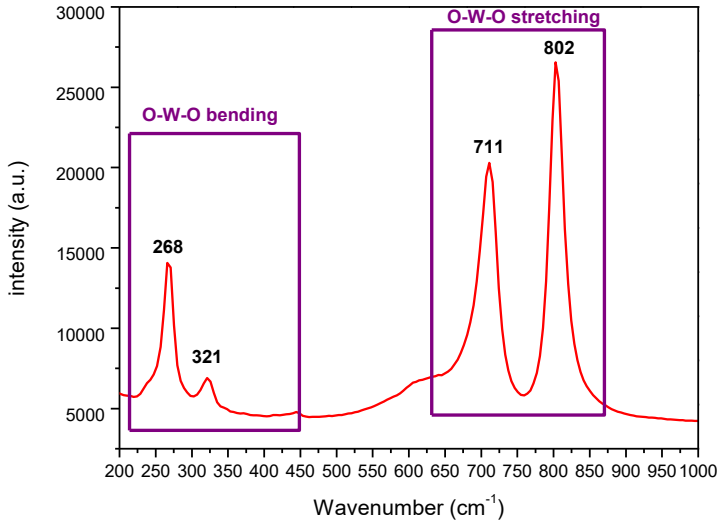


Figure 3. Raman Spectrum of the WO_3 nanoplates

Uv-Vis Transmittance (%T) spectra of the samples (Wavelength range in 200–1100 nm) and the optical band gap graphs ($(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$) of the WO_3 nanoplates are showed in figure 4. The WO_3 nanoplates indicated high transmittance (approximately 70 %). Eg value of the film was fixed at 2.63 eV in accordance with WO_3 direct Eg value in the literature [9].

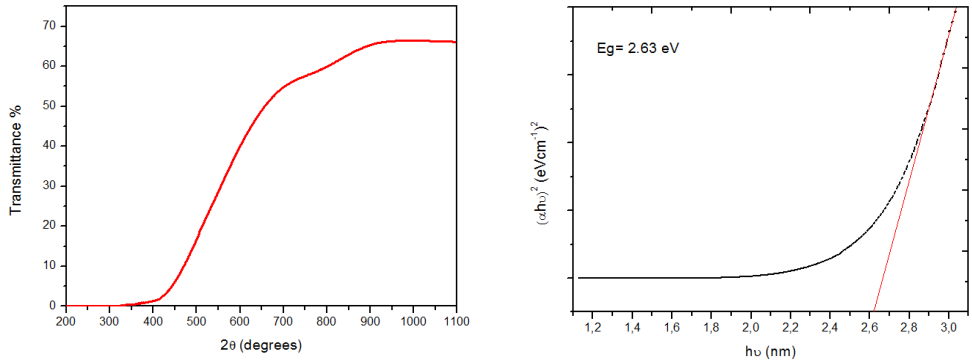


Figure 4. Uv-Vis and hu-$(ahu)^2$ spectrum of the WO_3 nanoplates

Photoelectrocatalytic performance of the WO_3 nanoplates has been investigated by a Luzchem, LZC-4X photoreactor device has been used as light source (UV-A lamp at wavelength of 350 nm) for photodegradation of Rhodamine B. After 50 ml aqueous solution of RhB (6 mg/L) was exposed to the dark for 15 min, WO_3 film was immersed in the aqueous solution and 0.5 V potential was applied . Photodegradation of RhB was evaluated by using UV-vis spectrophotometer and remaining concentrations of RhB at 555 nm were determined for defined time intervals by using Beer-Lambert law [10]. After 300 min reaction time, the concentration of Rhodamine B decreased to 70 % of the original (Figure 5).

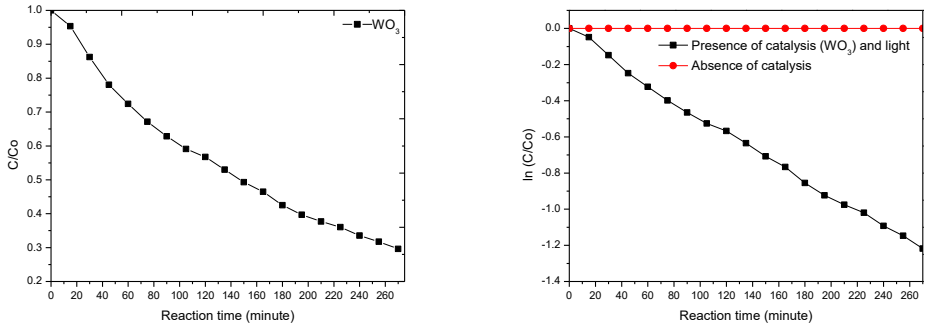


Figure 5. Relative and Natural Logarithmic (ln) absorbance curves of RhB decomposed electrophotocatalytically by the WO_3 samples (measured by UV–A at 555 nm).

Electrochromic properties of WO_3 thin film were studied with the help of cyclic voltammetry (CV), Chronoamperometry (CA) techniques. Figure 6 shows CV and CA curve recorded for WO_3 nanoplates with linear potential sweep between -1.5V and 1.5 V .The electrochromic intercalation and deintercalation Li^+ ions were carried out using 0.5 M $LiClO_4$/ propylene carbonate electrolyte solution with the platine as a counter electrode, AgCl as a reference electrode and WO_3 nanoplates as a working electrode . The WO_3 nanoplates exhibited good electrochromic performance. The diffusion constant for the Li^+ ions is calculated using to Randles-Servcik equation and it was found to be $1.94x10^{-9}$ cm^2/s for intercalation process. It is observed that the diffusion coefficient for intercalation of Li^+ ions into WO_3 is in the range of $1,5x10^{-12}$ <D (Li^+)<$5x10^{-9}$ cm^2/s and the diffusion coefficient is found to be in good agreement with diffusion coefficient calculated by hydrothermal and CBD methods [4, 7, 11]. The threshold voltage (E_t) was indicated in Fig.6, the voltage corresponding to rapid surge of Li^+ ionic intercalation into the WO_3 structures and as can be seen in fig.6, five CV curves have approximately the same shape which means that the films exhibited good stability [7,11].

The switching time recorded for The WO_3 nanoplates between colaration state (t_c) and bleaching state (t_b) was found. According to CA curve, the WO_3 nanoplates exhibits coloration time of 3.82 s and bleaching time of 1.47s. It is observed that in the WO_3 nanoplates, the bleaching time is faster than the coloration time due the rapid decay current during the transition from conductor (Li_xWO_3) to semiconductor (WO_3) [4].

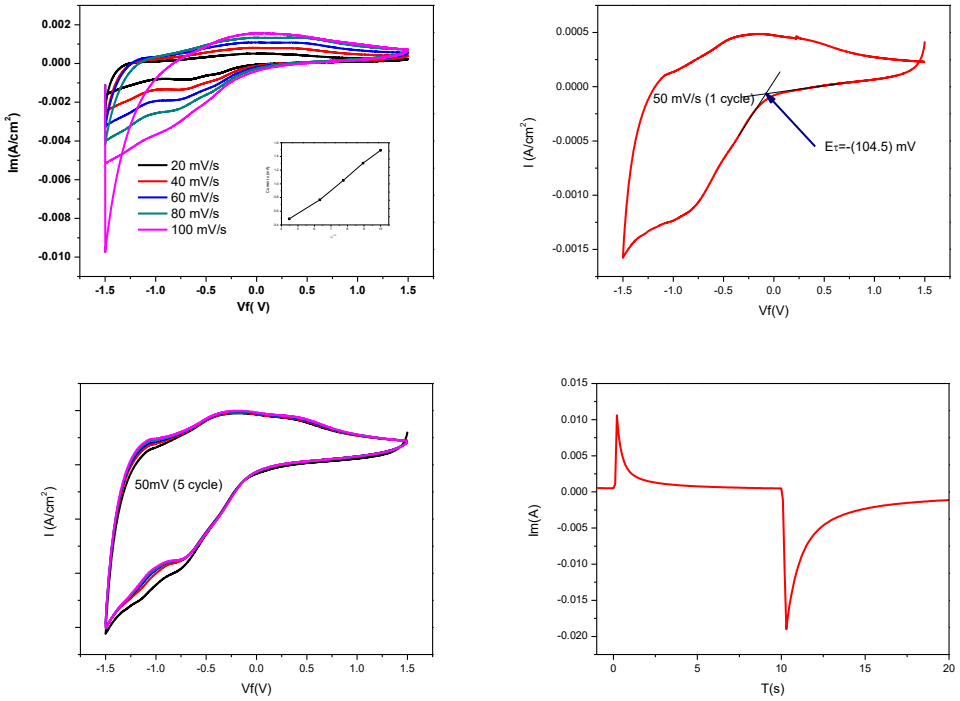


Figure 6. Cyclic Voltamograms and Chronoamperometry curve of the WO_3 nanoplates.

Conclusion

In this study, the WO_3 nanoplates were achieved with Simple wet-chemical method at 150°C. Monoclinic crystallinity of the WO_3nanoplates obtained after the annealing process. The optical band gap value of the film was calculated as 2.63 eV . WO_3 nanoplates grown by facile and novel wet chemical technique can be used at electrochromic devices and photoelectrocatalysis applications.

References

[1] V.B. Patil P.V. Adhyapak S.S. Suryavanshi, I.S. Mulla Journal of Alloys and Compounds 590 (2014) 283–288
[2] Sangeeta Adhikari, Debasish Sarkar Electrochromic Acta 138 (2014) 115-123
[3] Teh-Hua Tsai , Chia-Ting Lin Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry 45 (2015), 1655–1659
[4] S. Mathuri, Mudaliar Mahesh Margoni, K. Ramamurthi ,R. Ramesh Babub, V. Ganesha Applied Surface Science 449 (2018) 77-91
[5] Zhong Xie, Lina Gao, Bo Liang, Xianfu Wang, Gui Chen, Zhe Liu, Junfeng Chao, Di Chen and Guozhen Shen J. Mater. Chem. 2012, 22, 19904
[6] Zhihui Jiao, Jinmin Wang, Lin Ke, Xuewei Liu, Hilmi Volkan Demir, Ming Fei Yang, Xiao Wei Sun, Electrochromic Acta 63 (2012) 153-160
[7] Julijana Velevska, Nace Stojanov, Margareta Pecovska-Gjorgjevich, Metodija Najdoski J. Electrochem. Sci. Eng. 7(1) (2017) 27-37
[8] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien and U. Becker J. Phys. Chem. B 110, 2006, 10430-10435
[9] P. P. González-Borrero, F. Sato, N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and A. Ferreira da Silva Applıed Physıcs Letters 96, 061909 2010
[10] Huili Zhang, Jiaqin Yang , Di Li , Wei Guo , Qing Qin, Lianjie Zhu, Wenjun Zheng Applied Surface Science 305 (2014) 274–280
[11] R. R. Kharade, S. R. Mane , R. M. Mane, P. S. Patil , P. N. Bhosale J Sol-Gel Sci Technol (2010) 56:177–183

HİDROLİK MAKİNALARDAN TÜRBİNLER; PELTON VE FRANCİS TÜRBİNİ
TURBINES FROM HYDRAULIC MACHINES; PELTON AND FRANCIS TURBINE

Mehmet MEYDAN
Makina Mühendisi, Devlet Su İşleri 7. Bölge Müdürlüğü
Aslı ÜLKE KESKİN
Dr. Öğr. Üyesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü

ÖZET
Günümüzde enerji, gündelik hayat için hayati bir önem arz etmektedir. Hemen hemen bütün enerji kaynakları, güneş ışınımının maddeler üzerindeki fiziksel ve kimyasal tesirinden meydana gelmektedir. Deniz, göl veya nehirlerdeki sular güneş enerjisi ile buharlaşır, oluşan su buharı rüzgârın etkisiyle de sürüklenerek dağların yamaçlarında yağmur veya kar halinde nehirleri beslemektedir. Bu sayede hidrolik enerji kendini sürekli yenileyen bir enerji kaynağı olmaktadır. Suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi ile de enerji üretimi gerçekleştirilir.

Hidrolik makineler suyu veya benzer bir sıvıyı bulunduğu enerji seviyesinden, diğer bir enerji seviyesine getirmekte kullanılır. Hidrolik sistemlerde suyun akım enerjisinden faydalanmak için, su bir boru veya kanal yardımıyla yüksek bir yerden alınarak türbine verilmekte ve mekanik enerjiye çevrilmektedir. Ancak, bir su türbininden su kuvveti yardımıyla enerji üretebilmek için gerekli olan su hızını elde etmek üzere mutlaka bir düşme yüksekliğine (hidrolik düşü) ve bu su düşüşüne uygun bir basınç farkının bulunmasına gerek vardır. Türbinden elde edilen güç, hidrolik düşüye ve akımın debisine bağlıdır. Türbinler suyun etki şekline göre (çalışma prensibine göre); reaksiyon türbinleri, aksiyon türbinleri şeklinde ikiye ayrılır. İki tipik şekli bulunan Francis türbinleri, reaksiyon tipi türbinlerdendir. Bu iki tipten biri Salyangozlu Francis Türbini, diğeri de açık su odalı Francis türbindir. Salyangozlu Türbinler 6-8 metrenin üstündeki düşülerde, açık su odalılar, bu değerlerin altındaki düşülerde kullanılır.

Pelton türbinleri ise Aksiyon tipi türbinlerdendir. Pelton türbinleri suyun kinetik enerjisinden faydalanırlar. Tesir türbinidirler. Genel olarak yüksek düşü ve düşük debi için elverişlidirler. Pelton türbininde yüksek basınçlı suyu atmosfer basıncına püskürterek elde edilen yüksek hızlı su jeti pelton kepçelerine çarparak türbin milinin dönmesini sağlamaktadır. Yüksek hızların yönetildiği çark kepçelerinin verim üzerinde tesiri büyüktür. Günümüzde Pelton türbininin verimi %95leri aşmıştır.
SAMSUN DSİ 7. Bölgesi sınırları içerisinde yapılan hidroelektrik santrallerin bazılarında pelton tipi türbinlere bazılarında Francis tipi türbinlere rastlanmaktadır. Pelton tipi türbin kullanan HES'ler; Darıca – II, Duru-I, Duru-II ve son olarak Murat HES'dir. Francis tipi türbin kullanan HES'lere ise; Altınkaya, Hasan Uğurlu ve Derbent HES örnek verilebilir.

Anahtar Kelimeler: Francis türbini, Pelton türbini, Verim, Düşü

ABSTRACT
Today, energy is vital for everyday life. Almost all energy sources consist of the physical and chemical effects of solar radiation on substances. The waters in the sea, lakes or rivers evaporate with solar energy and the water vapor drifts under the influence of the wind and feeds the rivers in the form of rain or snow on the slopes of the mountains. In this way, hydraulic energy is a renewable energy source. Energy production is also realized by converting the potential energy of water into kinetic energy.

Hydraulic machines are used to bring water or a similar liquid from the energy level to another energy level. In hydraulic systems, in order to benefit from the current energy of water, the water is taken from a high place with the help of a pipe or channel and delivered to the turbine and converted into mechanical energy. However, in order to obtain the water velocity required to generate energy from a water turbine with the help of water force, it is absolutely necessary to have a drop height (hydraulic drop) and a pressure difference appropriate to this water drop. The power obtained from the turbine depends on the

hydraulic head and the flow rate of the current. Turbines according to the way of action of water (according to the working principle); reaction turbines are divided into action turbines. Francis turbines, which have two typical forms, are among the reaction type turbines. One of these two types is the Francis Turbine with Snail, and the other is the Francis turbine with an open water chamber. Snail Turbines are used in falls above 6-8 meters, open water chambers are used in falls below these values.

Pelton turbines are among the action type turbines. Pelton turbines benefit from the kinetic energy of water. They are effective turbines. They are generally suitable for high head and low flow. In the Pelton turbine, the high-speed water jet obtained by spraying high pressure water to atmospheric pressure causes the turbine shaft to rotate by hitting the pelton buckets. The impellers where high speeds are managed have a large impact on the yield. Today the efficiency of Pelton turbine has exceeded 95%.

SAMSUN DSİ 7. Pelton type turbines and Francis type turbines are found in some of the hydroelectric power plants built in the 7th Region. HEPPs using Pelton type turbines; Darıca - II, Duru-I, Duru-II and finally Murat HEPP. HEPPs using Francis type turbines; Examples include Altınkaya HEPP, Hasan Uğurlu HEPP and Derbent HEPP.

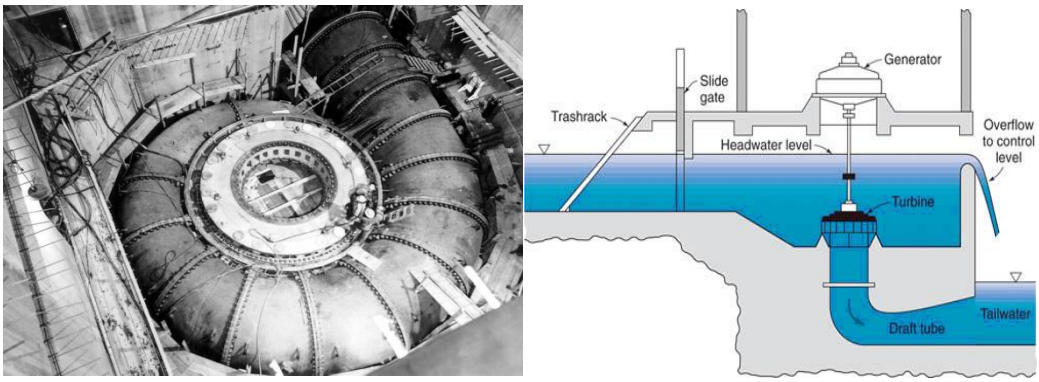
Keywords: Francis turbine, Pelton turbine, Efficiency, Head

1. GİRİŞ

Enerji, hayatımızın her alanında yer almaktadır. Nüfusun artması, dünya ülkelerinin izlediği politikalar, hayat standartlarının yükselmesi, teknolojik alandaki gelişmeler enerji tüketimini arttırmakta ve dolayısıyla enerji talebi de artmaktadır. Fosil enerji kaynaklarının giderek tükenmesiyle insanları yeni bir enerji kaynakları arayışı ihtiyacı doğurmuştur. Günümüzde kullanılan enerji kaynaklarından biri olan hidrolik enerji yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.

Genel olarak hidrolik makinalar suyun enerjisinden faydalandığı gibi bu enerjiyi istenilen bir seviyeye çıkarmak için de kullanılabilirler (Özgür, 1988). Hidrolik makinalar pompalar ve türbinler olmak üzere iki bölümde incelenir. Pompa, mekanik enerjiyi önce hidrolik daha sonra potansiyel enerjiye çevirerek suya verir. Böylelikle suyu düşük bir seviyeden yüksek bir seviyeye çıkarmış olur. Türbinler, suyun potansiyel enerjisini çarklar yardımıyla mekanik enerjiye çeviren hidrolik makinalardır. Türbin çıkışında akışkan enerji kaybına uğrayarak basınç düşüşü olayı gerçekleşir. Hidroelektrik santrallerde üretilen enerji; hidrolik makinalar sınıfında yer alan türbinler sayesinde gerçekleştirilir (Çengel, 2007). Su bir boru ve kanal vasıtasıyla belli bir düşüden akım oluşturarak potansiyel enerjisini kinetik enerjiye çevirir. Bu enerji türbine verilerek mekanik enerjiyi oluşturur. Oluşan mekanik enerji de generatörler yardımıyla elektrik enerjisine çevrilerek enerji iletim hatlarıyla yerleşim yerlerine nakledilmektedir. Türbinlerden elde edilen güç, hidrolik düşü ve akımın debisiyle doğru orantılıdır.

Türbinler suyun etki şekline göre ikiye ayrılır. Bunlar; reaksiyon türbinleri ve aksiyon türbinleridir. Reaksiyon türbinlerinden Francis türbininin salyangozlu ve açık su odalı Francis türbini olmak üzere iki tipi bulunmaktadır. Salyangozlu türbinler 6-8 metrenin üstündeki düşülerde, açık su odalılar ise bu değerlerin altındaki düşülerde kullanılırlar (Başeşme, 2003). Şekil 1'de salyangozlu ve açık su odalı Francis türbinler gösterilmiştir.



(a) (b)

Şekil 1. (a) Salyangozlu, (b) Açık su odalı Francis türbini

Francis türbinlerinin patenti önceki çalışmalara benzer bir tasarımla ilk kez S. B. Howd tarafından alınmıştır. Daha sonra türbin James B. Francis tarafından analitik metotlarla geliştirilerek verimin %90 üzerine çıkmasını sağladı. Günümüzde ise bu analitik metotlar kullanılarak paket programlar yardımıyla verimde gelişmeler yaşanmıştır. Francis türbinin yapısında bulunan ayar kanatları ve ayarlama çemberi 1870 yılında Prof. Fink tarafından geliştirilmiştir. Aksiyon tipi türbinlerde ilk olarak karşımıza Pelton türbinleri çıkmaktadır. Yüksek basınçlı su atmosfer basıncına püskürtülerek elde edilen su jeti kepçelere çarparak milin dönmesini sağlayarak enerji üretir. Teorik analiz ve bazı ampirik deneylere dayanan pelton türbinlerin tasarımı yapılmıştır. Farklı düşü ve debi değerlerinde %97 türbin verimliliğine ulaşılmıştır (Nasir, Bilal, 2013). Şekil 2'de Pelton tipi türbinine bir örnek verilmiştir.



Şekil 2. Pelton türbini

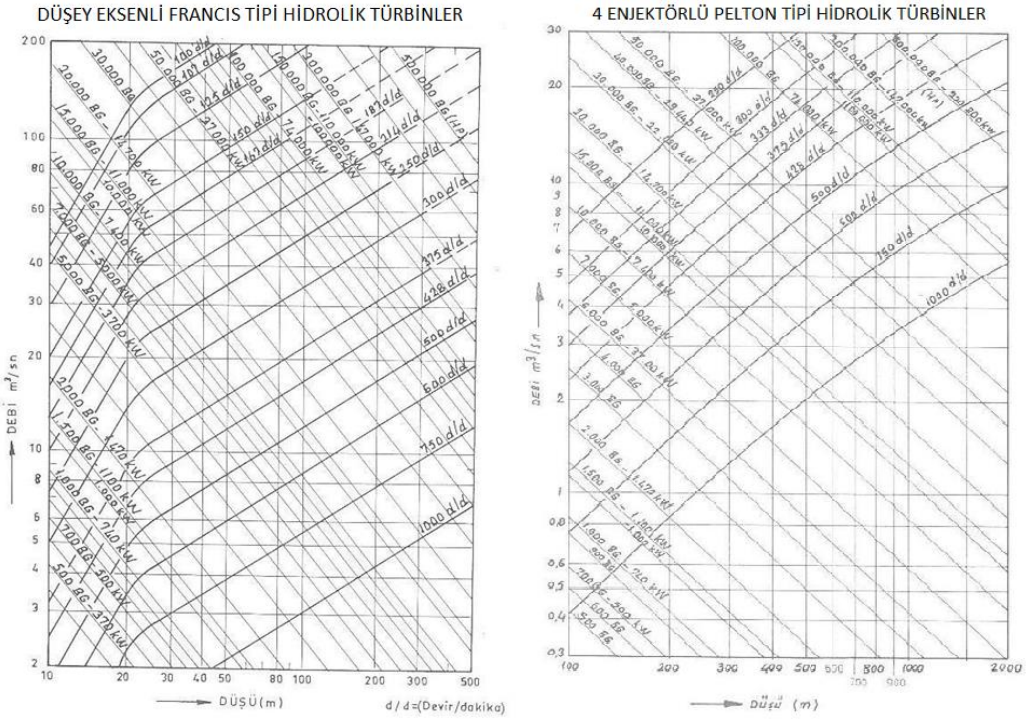
Pelton türbinleri Lester A. Pelton tarafından 1870 yıllarda bulunmuştur. İlk Pelton türbini Nevada şehrinde bir madende kurulmuştur. Pelton türbinlerinde kullanılan kepçelerin geometrik yapısının verim üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Yine aynı şekilde paket programlar kullanılarak kepçelerin optimizasyonu yapılarak verimde iyileştirmeler sağlanabilir.

Samsun DSİ 7. Bölge sınırları içerisinde bulunan Altınkaya, Hasan Uğurlu ve Selimiye HES'te Francis; Darıca II, Duru I-II ve Murat HES'te ise Pelton türbinleri kullanılmaktadır.

2. DÜŞÜ VE DEBİ

İki su yüzeyi arasındaki yükseklik farkına düşü denmektedir. Düşü, yüksek kottaki suyun potansiyel enerjisini düşük kotta kinetik enerjiye dönüştürmesini sağlar. Belli bir düşüden akan su bir hıza ulaşarak enerjisini türbinlerin çarklarına aktarır. Bir akışkanın aktığı herhangi bir kesitten birim zamanda birim hacimde geçen miktar debi olarak tanımlanmaktadır. Suyun debisi yağış ve kuraklıktan dolayı sürekli

değişim gösterir. Türbinlerin seçiminde düşü ve debi verilerine göre karar verilmektedir. Düşü ve türbinden geçen suyun debisine göre türbinlerin kullanım alanları değişmektedir (Okyay, 2010). Francis tipi türbinler orta yükseklikte ve orta debi değerlerinde kullanılmakta iken Pelton türbinleri yüksek su düşüleri ve küçük su debilerinde dizayn edilmektedir. Francis ve Pelton türbinlerini tasarım olarak birbirinden ayıran en önemli etken su düşüsüdür. Francis türbinlerinde çark giriş ve çıkış basıncı oluşurken, Pelton türbinlerinde giriş ve çıkış basınçları eşittir. Dolayısıyla reaksiyon sıfırdır. Şekil 3'de farklı düşü ve debi eğrilerinde kullanılan Francis ve Pelton tipi türbinler gösterilmiştir.



Şekil 3. Türbinlerin düşü ve debi ilişkisi

3. GÜÇ VE VERİM

Suyun belli bir düşüden akım enerjisine ulaşarak türbinleri döndürmesi ile hidrolik güç elde edilir. Hidrolik gücü aşağıdaki formülle ifade edebiliriz;

$$pH = \rho . g . Q . H \qquad (1)$$

burada ρ suyun özgül ağırlığı, g yer çekimi ivmesi, Q debi ve H düşüyü belirtmektedir. Döner elemanlar suyun hidrolik enerjisini mekanik enerjiye çevirirken sistemde kayıplar oluştuğundan şafta direkt iletilemez. Mekanik güç türbin şaftına iletilen güç olarak adlandırılır. Mil gücü de denilmektedir. Mekanik güç aşağıdaki formülle ifade edebiliriz (Besni, 2018);

$$P_m = T . \omega \qquad (2)$$

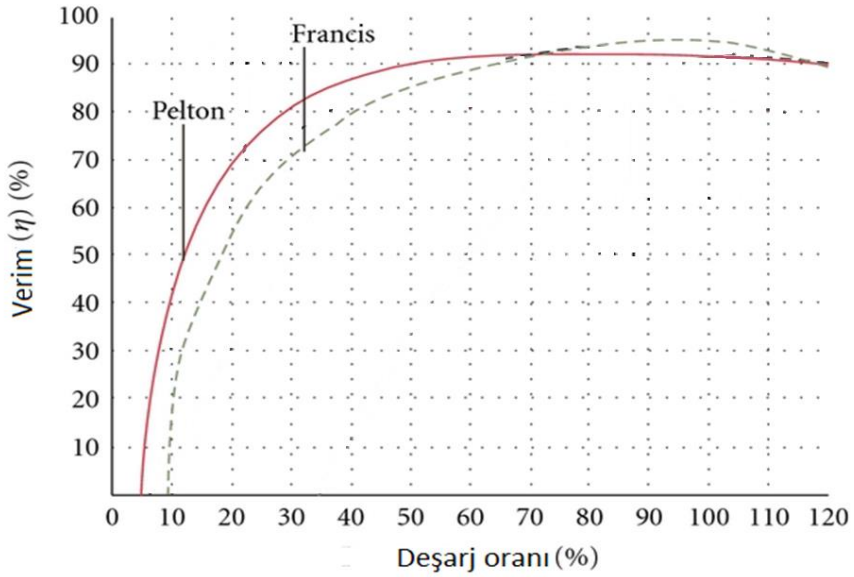
burada T tork, ω ise açısal hız değerini belirtmektedir. Sistemde oluşan hidrolik verim ise;

$$\eta_h = (P_m / P_h) x 100 \qquad (3)$$

şeklinde ifade edilir.

Francis türbinlerinin çark yapısındaki kanat profillerine gelen suyun kaldırma ve itme kuvveti yaratması Pelton türbinlerine göre daha fazla güç elde etmesini sağlar. Şekil 4'de debi oranına bağlı olarak türbin

verimleri gösterilmiştir (Torbjørn ve ark., 2012).



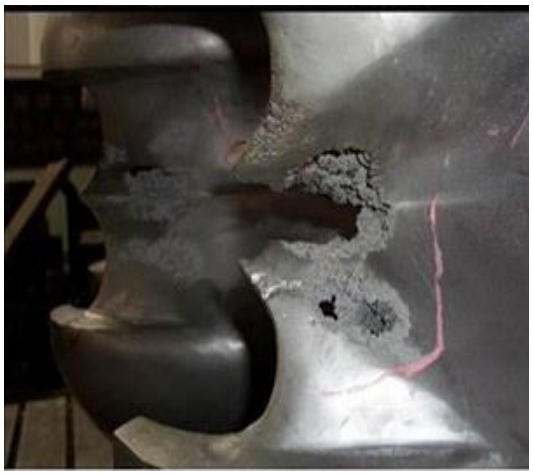
Şekil 4. Türbinlerin verimi

4. KAVİTASYON

Türbinlerde döner elemandan geçen akımın herhangi bir bölgesindeki akış hızının atması sonucu bu bölgede oluşan basıncın suyun buharlaşma basıncı değerine kadar düşmesiyle bu bölgede bulunan suyun buharlaşmasına ve içi doymuş su buharı ile dolan su içerinde hacimcikler oluşup su jetine dönüşerek gürültülü darbelerle malzemeye yüzeyine çarpmaktadır. Malzeme yüzeyinin bu çarpma sonucu süngerleşerek tahrip olmaktadır. Meydana gelen bu olaya kavitasyon denmektedir (Christopher, 1995). Malzeme yüzeyinde kavitasyon oluşması dolayısıyla türbinlerin verimleri üzerinde olumsuz yönde etki bırakmaktadır. Şekil 5 ve Şekil 6'da sırasıyla Francis ve Pelton türbinlerde oluşan kavitasyon olayı gösterilmiştir.



Şekil 5. Francis türbininde kavitasyon



Şekil 6. Pelton türbininde kavitasyon

Şekil 5'de görüldüğü gibi kavitasyona uğramış bir Francis türbininin tamir öncesi ve sonrası gösterilmektedir. Burada kavitasyon bölgesinde kumlama yapıldıktan sonra seramik alaşımlı CP-AC üzerine CL-AC uygulaması yapılmıştır. Daha sonra korozyona karşı dayanıklı olan DuraTough DL (sert bir malzeme) malzemesiyle kaplanmıştır (Anonim, 2019).

5. SONUÇ

Hidroelektrik tesisler kurulum yapılarına göre değişmektedir. Santraller kurulmadan önce su potansiyeli incelenip düşü ve debi yönünden değerlendirilir. Arazinin jeolojik yapısı da göz önünde bulundurularak fizibiliteler yapılarak hangi tip türbin kullanılacağına karar verilir. Francis ve Pelton türbinleri yukarıda da anlatıldığı gibi birçok parametrede farklılık göstermektedir. Pelton türbinlerinin kısmi yüklerde verimlerinin yüksek olması avantajına rağmen kapladığı hacmin büyüklüğü ve maliyetlerinin yüksek olması dolayısı ile yerini Francis türbinlerine bırakmıştır. Teknolojik gelişmeler sayesinde Francis türbinlerinden 1000 MW'a kadar güç üretilmesi sağlanmıştır. Dolayısıyla bu tip türbinler diğer tüm türbinlerin içerisinde enerji üretiminin %60'ını karşılamaktadır.

6. KAYNAKÇA

Anonim, (2019). https://www.eneconmesogios.com/index.php/project/262/german-utility-company-repairs-and-protects-cavitation-damage-on-francis-turbine.

Başeşme, H., (2003). "Hidroelektrik Santraller ve Hidroelektrik Santral Tesisleri (Geliştirilmiş ve Genişletilmiş İkinci Baskı)", EÜAŞ, Ankara.

Besni, F., (2018). "Francis Tipi Türbin Modelinin Performans Testlerinin Gerçekleştirilmesi ve Sayısal Sonuçların Test Sonuçlarıyla Doğrulanması", *Yüksek Lisans Tezi*, TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Christopher E. Brennen, (1995). "Cavitation and Bubble Dynamics" New York Oxford University Press.

Çengel Y. A. and Cimbala J. M., (2007). "Akışkanlar Mekaniği Temelleri ve Uygulamaları", Tahsin Engin, Halil Rıdvan Öz, Hasan Küçük, Şevki Çeşmeci, Güven Bilimsel.

Nasir, Bilal A.,(2013). "Design of high efficiency Pelton turbine for microhydropower plant" İnternational Journal of Electrical Engineering & Technology (IJEET) Volume 4, Issue 1, January-February, pp.171-183.

Okyay, G., (2010). "Utilization of CFD Tools in the Design Process of a Francis Turbine," Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Prof. Dr. Özgür C., (1988). "Su Makinaları Dersleri Kitabı", İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.

Torbjørn K Nielsen, Chiyembekezo S. Kaunda, Cuthbert Z. Kimambo, (2012). "Potential of Small-Scale Hydropower for Electricity Generation in Sub-Saharan Africa" ISRN Renewable Energy Volume 2012, Article ID 132606, 15 pages.

ARTVİN METEOROLOJİ İSTASYONUNDA FARKLI YAĞIŞ ŞİDDETLERİ İLE ATMOSFERİK SALINIMLAR ARASINDAKİ İLİŞKİLERİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIPS BETWEEN DIFFERENT RAIN INTENSITIES AND ATMOSPHERIC RELEASES AT ARTVIN METEOROLOGY STATION

Reza KAZEMBEİGİ
İnşaat mühendisi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü
Aslı ÜLKE KESKİN
Dr. Öğr. Üyesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü

ÖZET

DSİ verilerine göre, kişi başına düşen su miktarı Türkiye'de yılda 1519 m^3 civarındadır. Yılda kişi başı 1000 m^3'ün altında su kullanan ülkeler "su fakiri", 1000-3000 m^3 arasında su kullananlar "su stresi çeken ülke" 10000 m^3' ün üzerinde su tüketenler ise "su zengini" ülkeler olarak sınıflandırmaktadır. Türkiye için 2030 yılında 100 milyon nüfus öngörüsüyle, bu değerin yıllık kişi başı 1000 m^3'ün altına düşebileceği ileri sürülmektedir. Bu değerlendirmeler, su kıtlığı çeken bir ülke durumunda bulunan Türkiye'deki kuraklık (meteorolojik, hidrolojik, tarımsal vb.) ve kuraklığa neden olan atmosferik olaylara, su kaynaklarının planlanma çalışmalarına ve kuraklıkların analizleri konusunda yapılacak bilimsel çalışmalara daha da fazla önem verilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Artvin ili yağış rejimi açısından tüm Karadeniz bölgesinden farklılık gösterdiğinden bu çalışmada özellikle seçilmiştir. Artvin ilinde kışları serin, yazları ılıktır, sahilden iç kesimlere gidildikçe yağış miktarında belirgin bir azalma görülmekte olup, gece-gündüz sıcaklık farklarında da önemli farklar bulunmaktadır. Genel olarak Karadeniz iklim tipi hakimdir. Dağların genel olarak güneye bakan kısımları daha az yağışlı ve daha sıcak, kuzeye bakan kısımları daha bol yağışlı ve daha serin olduğu ayrıca ormanlık alanların daha fazla yağış aldığı bilinmektedir.

Yağışlar su kaynaklarının temel girdisidir ve yağışların süresi, şiddeti ile miktarının bilinmesi; su kaynaklarında özellikle taşkın kontrolü, drenaj ve tarım çalışmalarında ayrıca şehir bölge planlamada imar çalışmalarında gereklidir. Bu amaçla bu çalışmada, atmosferik salınımların Karadeniz Bölgesi'nde yer alan Artvin Meteoroloji İstasyonunun 14 standart zamanlardaki (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720, 1080 ve 1440 dakika) yıllık maksimum yağış değerleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda, küresel atmosferik indislerin (AO, NAO, SO ve NCP) standart süreli yağışlar ile arasındaki korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu korelasyonlar α=0.01, α=0.05 ve α=0.10 önem seviyelerine göre Student t testi ile değerlendirilirmiştir. Bu değerlendirmelerin sonucunda; AO salınımın Artvin istasyonu yağış verileri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Artvin istasyonunda tüm standart sürelerde önemli korelasyonlar tespit edilmiştir. NAO indeksi ve standart süreli yağışlar arasında da yine Artvin istasyonunda önemli korelasyonlar bulunmuştur. SO ve NCP salınımlarının yağış şiddet verileri üzerine etkisi incelendiğinde ise önemli bir korelasyon bulunmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Atmosferik salınımlar (AO, NAO, SO ve NCP), Artvin, Yağış şiddeti

ABSTRACT

According to data from the DSİ, the amount of water per person per year in Turkey is about 1519 m^3. The Countries that consume less than 1000 liters of water " water poor", Countries that consume between 1000 and 3000 m^3 "countries suffering from water stress" and the countries who consume more than 10000 m^3 are classify as "water rich countries". With 100 million population forecasts for Turkey in 2030, this value may fall below 1000 m^3/year per person. According to these evaluations, more attention should be paid to scientific studies on drought analysis, importance of drought studies (meteorological, hydrological, agricultural etc.), atmospheric events causing drought and planning of water resources.

Artvin province was chosen especially in this study because it differs from the whole Black Sea region in terms of precipitation regime. In Artvin province, winters are cool and summers are warm. There is a significant decrease in precipitation as you go from the coast to the inner parts, and there are significant differences in day and night temperature differences. In general, the Black Sea climate type is dominant. It is known that the south-facing parts of the mountains are generally less rainy and warmer, the north-facing parts are more rainy and cooler, and the forested areas receive more rainfall.

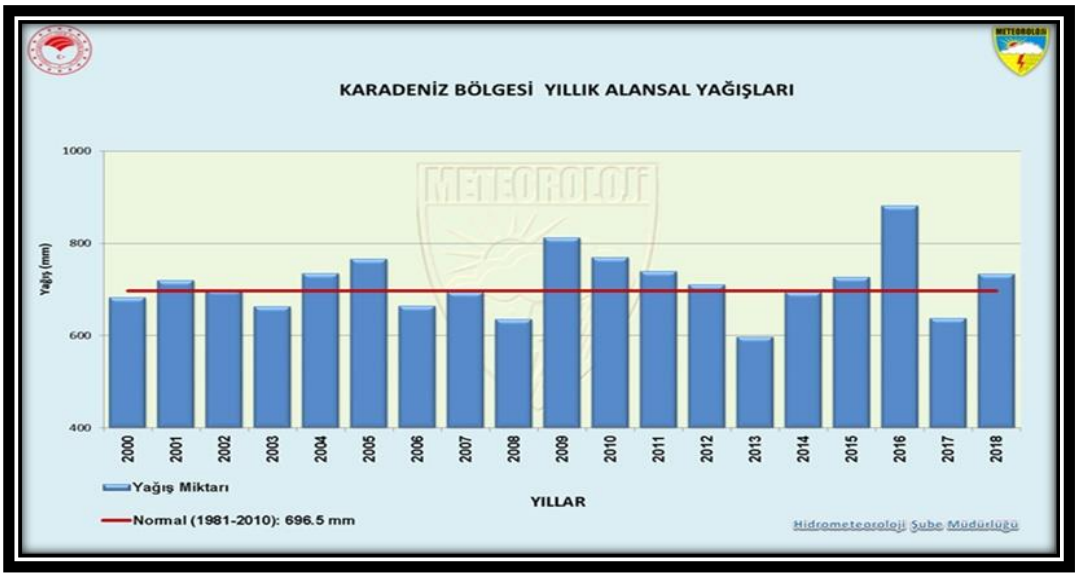
Precipitation is the main input of water resources and the duration, intensity and amount of precipitation are known; especially in the control of water resources, drainage and agricultural work, as well as urban planning is required in zoning. For this purpose, in this study, the atmospheric oscillations in Artvin Meteorological Station in the Black Sea Region 14 standard times (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720, 1080 and 1440 minutes) annual effects on maximum precipitation values were investigated. In this context, correlation coefficients between spherical atmospheric indices (AO, NAO, SO and NCP) and standard time rainfall were calculated. These correlations were evaluated by Student t test according to $\alpha = 0.01$, $\alpha = 0.05$ and $\alpha = 0.10$ significance levels. As a result of these evaluations; AO oscillation was found to be effective on Artvin station precipitation data. Significant correlations were determined at all standard times at Artvin station. Significant correlations were also found between NAO index and standard time rainfall at Artvin station. When the effects of SO and NCP oscillations on precipitation intensity data were examined, no significant correlation was found.

Key words: atmospheric oscillations (AO, NAO, SO and NCP), Artvin, Rainfall intensity

1. GİRİŞ

DSİ verilerine göre, kişi başına düşen su miktarı Türkiye'de yılda 1519 m^3 civarındadır. Yılda kişi başı 1000 m^3'ün altında su kullanan ülkeler "su fakiri", 1000-3000 m^3 arasında su kullananlar "su stresi çeken ülke" 10000 m^3' ün üzerinde su tüketenler ise "su zengini" ülkeler olarak sınıflandırmaktadır. Türkiye için 2030 yılında 100 milyon nüfus öngörüsüyle, bu değerin 1000 m^3/kişi.yıl 'ın altına düşebileceği ileri sürülmektedir. Bu değerlendirmeler, su kıtlığı çeken bir ülke durumunda bulunan Türkiye'deki kuraklık (meteorolojik, hidrolojik, tarımsal vb.) ve kuraklığa neden olan atmosferik olaylara, su kaynaklarının planlanma çalışmalarına ve kuraklıkların analizleri konusunda yapılacak bilimsel çalışmalara daha da fazla önem verilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır (Anonim, 2014b). Çok değişken bir topografya sahip olan Türkiye kuzey, güney ve batı yönlerinden denizlerle çevirilidir, bu yüzden Türkiye dünyada en çok küresel ısınmadan etkilenen ve etkilenebilecek ülkeler arasında yer almaktadır. İklim parametrelerinden en önemlisi olan yağış verisindeki en küçük bir değişiklik bize o bölgenin yağış rejimi hakkında önemli ipuçları verir.

Türkiye'nin uzun yıllar yağış ortalaması 600'mmlerde iken 2008 yılında 450 mm'nin altına düşmüş, 2009 yılında ise tekrar yükselerek 700 mm seviyesinin üstüne çıkmıştır. Sürekli artış ve azalış gösteren bu tabloda, 2016 yılında bu değer 850 mm civarında ve 2018 yılında ise 720 mm seviyesindedir (Çizelge 1).



Çizelge 1. Türkiye uzun yıllar yağış ortalaması(Anonim, 2019)

Yağışlar su kaynaklarının temel girdisidir ve yağışların süresi, şiddeti ile miktarının bilinmesi; su kaynaklarında özellikle taşkın kontrolü, drenaj ve tarım çalışmalarında ayrıca şehir bölge planlamada imar çalışmalarında gereklidir. Küresel iklim değişikliğinin iklim parametrelerine olan etkileri konusunda yapılan çalışmalar; iklim parametrelerinin belirlenen zaman süresindeki eğilimlerinin bulunması ve atmosferik salınımların bu parametreler üzerine etkilerinin araştırılması üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada Karadeniz Bölgesinde yer alan Artvin istasyonun 1965-2015 yılları arasındaki standart zamanlarda (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720, 1080 ve 1440 dakika) yıllık maksimum yağış değerleri analiz edilip, yağış şiddetlerinde artış veya azalma eğiliminin olup olmadığını tespit edilmiştir. Bahsi geçen Artvin istasyonun yağış şiddet verileri Meteoroloji Genel Müdürlüğünden (MGM) alınmıştır. Birim zamandaki yağış yüksekliği olarak tanımlanan yağış şiddet verileri, kısa süreli yağışlar (5-30 dakika), orta süreli yağışlar (60-360 dakika) ve uzun süreli yağışlar (480-1440 dakika) olarak değerlendirilmiştir.

Bu verilere homojenlik testleri uygulanıp ardından, AO, NAO, SO ve NCP indekslerinin Artvin meteoroloji istasyonunun yağış şiddetleri üzerindeki etkileri analiz edilmiştir.

Bu indekslerinin yağış şiddetleri ile arasındaki ilişkiyi tespit etmek amacıyla Pearson korelasyon katsayıları kullanılmıştır. Ardından, bu değerler α=0.01, α=0.05 ve α=0.10 önem seviyelerine göre değerlendirilmiştir.

2. LİTERATÜRDE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Türkeş ve Erlat (2003) NAO indeksi ile Türkiye'nin yağış rejimi arasındaki ilişkiyi yıllık ve mevsimsel olarak incelemiştir. Bu inceleme sonucunda, Türkiye'nin genelinde NAO indeksi ile kış yağışları arasında önemli negatif korelasyonların olduğunu, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde ise önemli korelasyon sayısının az olduğunu ve kış mevsimi için hesaplanan korelasyonların çok önemli olduğunu ortaya koymuştur. Göktürk (2005) NCP' nin Türkiye toplam yağış ve aylık ortalama akım değerleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu çalışmaya göre, NCP' nin Trakya bölgesi yağışları kış mevsiminde NCPI (-) etkisi altında olduğunu ve Türkiye'nin batı ve güney kıyıları, NCPI (+) etkisi altında ise çoğunlukla Karadeniz kıyılarında daha çok yağış oluştuğunu ve NCP ile akım rejimi arasında kış aylarında negatif bir ilişki olduğunu belirtmiştir. Karabörk vd. (2005) NAO ve SO indisleri ile Türkiye'deki minimum maksimum sıcaklık, yağış ve akım verileri arasındaki ilişkiyi ele almışlardır. Bu kapsamda, minimum aylık sıcaklık değerleri ile El Nino arasındaki özellikle Anadolu'nun batısında önemli ilişkilerin tespit

edildiği, fakat La Nina'nın sıcaklık rejimi üzerinde bir etki yaratmadığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, NAO indeksinin kış döneminde yağış ve akım rejimleri üzerinde etkili olduğu, NAO indeksi ile iklim parametreleri arasındaki korelasyonların, SO indeksi ile iklim parametreleri arasındaki korelasyonlara göre daha güçlü olduğunu ancak sıcaklık verileri ve SOI arasındaki bağın zayıf olduğu beyan edilmiştir. Ghasemi ve Khalili (2008) İran'da NCP'nin kış sıcaklıkları üzerindeki etkisini ele almıştır, bu çalışmaya göre kış sıcaklıkları ile NCP arasında negatif korelasyon olduğunu ve İran'ın büyük bir kısmında kış yağış rejimi ile NCP kış indeksi arasında pozitif bir korelasyon olduğunu ifade etmişlerdir. Kucuk vd. (2009) NAO indeksi ile Türkiye'nin yedi göl seviyeleri arasındaki ilişkiyi periyodik olarak incelemişlerdir. Bu bağlamda, NAO kış indeksi ile Sapanca, Tuz ve Uluabat göllerinde kuvvetli bir ilişki olduğunu ifade etmişlerdir. Sezen ve Partal (2019) NCP ve AO indislerinin Türkiye'nin yağış ve sıcaklık değerleri ile ilişkilerini ele almıştır. Bu çalışmaya göre, NCP ve AO ile özellikle kış mevsiminde hava sıcaklıkları arasında yüksek negatif korelasyon tespit edilmiş ve NCP ve AO'nun kış yağışları ile dikkate değer ölçüde güçlü bir ilişkiye sahip olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada, NCP (-) ve AO (-) etkisi altındaki yıllık ve mevsimsel ortalama sıcaklık değerleri, NCP (+) ve AO (+) etkisi altındaki yıllık ve mevsimsel sıcaklık değerlerinden daha yüksek olduğunu beyan etmiştir.

3. ARTVİN İLİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Karadeniz Bölgesi'nin doğu bölümünde yer alan Artvin, Kuzeyde Gürcistan, doğuda Ardahan, güneyde Erzurum, batıda da Karadeniz ve Rize ili ile çevrili ve yüzölçümü 7.436 km^2'dir. Doğu Karadeniz ikliminin koşullarının hakim olduğu bu il çok yağışlı, kışları ılık, yazları serindir. Artvin nüfusu 2018 yılına göre 174.010'dır. Yıllık ortalama yağışlı gün sayısı 138.1, ortalama yıllık toplam yağış miktarı ise 694.8 mm'dir. Burada en yüksek sıcaklık 43 derece ve en düşük sıcaklık da -16.1 derecedir.(Anonim, 2019b)

Bu çalışmada, Türkiye'nin Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan ve MGM tarafından işletilen Artvin ili gözlem istasyonun çeşitli yıllar arasındaki Standart Süreli Yağış Şiddet değerleri kullanılmıştır. MGM tarafından Türkiye Maksimum Yağışları ve Tekerrür Analizlerinde, en az 10 yıl güvenilir gözlem istasyonların yağış verileri kullanılmaktadır. Yıllık olarak standart zamanlardaki (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720, 1080 ve 1440 dakika) maksimum yağış değerleri temin edilmiştir.

4. KÜRESEL ATMOSFERİK İNDİSLER

Bu çalışmada kullanılan küresel atmosferik indisler aşağıda anlatılmaktadır.

4.1)Arktik Salınım (AO)

AO (Arktik Salınım) önemli stratosferik oluşumlardan biri olan Polar vortex (kutbi girdap) ile ilgilidir. Arktik Salınımı da Kuzey Atlantik Salınımı gibi, Kuzey Atlantik, Avrupa ve Akdeniz havzasında uzun ve kısa dönemli iklimsel değişkenliğin en önemli denetleyicilerinden biri olarak bilinir.(Anonim, 2011) Kuzey Atlantik Salınımı ve Arktik Salınımın etki alanları açısından birbirine benzerlik gösterdiği çoğu araştırmacılar tarafından öne sürülmektedir. Fakat son dönemlerde yapılan araştırmalara göre Arktik Salınımın tüm kuzey yarımkürede etkili olduğu, NAO'nun ise daha bölgesel ve temel olarak Atlantik Okyanusu çevresini etkilediği sonucuna ulaşılmıştır (Wang vd. 2005)

4.2)Kuzey Atlantik Salınımı (NAO)

Bu indeks subtropik bölge (Azor Adaları civarı) ile Subpolar bölge (İzlanda civarı) arasındaki basınç farkına dayanılarak oluşturulur. Yani Avrupa iklimini etkileyen Atlantik çıkışlı basınç alanlarıyla ilgilidir. NAO'nun negatif olduğu durumlar da Kuzey Avrupa'da yüksek basınç ve Güney Avrupa'da ise alçak basınçlar hakimdir. Kuzey Atlantik Salınımı, Kuzey Yarımküre 'de etkili olduğu alanlarda, tarımsal üretim, su yönetimi, enerji ihtiyacı ve üretimi, balıkçılık, açık deniz petrol araştırmaları, tür popülasyonlarını etkilemesi bakımından araştırılması gereken bilimsel konuların başında yer almaktadır.(Hurrell vd. 2003)

4.3)Güneyli Salınım (SO)

Güneyli Salınım (SO), tropikal Pasifik Okyanusu üzerinde gözlenen geniş alanlı bir atmosferik basınç

oynamasıdır. Bu olay, Endonezya alçak basınç ve güneydoğu Pasifik yüksek basınç alanları arasında hava kütlesi değişimi ile karakterize edilir. SO, atmosfer dolaşımı paternleri ile yüzey ve derin okyanus koşulları arasındaki bağlantıların en iyi belgelenenlerinden biridir. El Nino olayları Güneydoğu pasifikteki anormal derecede düşük basınçlara ve doğal olarak düşük SO değerlerine karşılık gelir. Bu durum normalde soğuk olan Peru kıyılarında ortaya çıkan akıntılarına atıfta bulunarak Güney Salınımı'nın ''sıcak fazı'' olarak adlandırılır (Türkeş vd., 2000)

4.4)Kuzey Denizi Hazar Deseni (NCP)

Kuzey Denizi Hazar Deseni, Kutiel ve Benaroch (2002) tarafından Kuzey Denizi ile Kuzey Hazar bölgeleri arasında 500 hPa seviyesinde tanımlanmış olan atmosferik indistir. Kuzey Denizi-Hazar Deseni genellikle sonbahar, kış ve ilkbahar aylarında etkisini göstermektedir, yaz aylarında etkisi diğerlerine göre daha az olmaktadır. Doğu Akdeniz iklimi üzerinde birçok etkiye sahip olan Kuzey Denizi Hazar Deseni, NCP (+) fazında bölgede kuzey anomali dolaşımını, NCP(-) fazında ise güneybatı 'da anomali dolaşımını tetikler. Ayrıca, NCP(-) güney denizcilik yörüngelerine maruz kalan bölgeler için ortalama sıcaklıklar ve yağışların artmasına neden olur, NCP(+) ise kuzeyde ortalama sıcaklıkları azaltır ve yağış rejimini de etkiler (Kutiel vd. 2002b).

5)YÖNTEM

5.1)HOMOJENLİK TESTLERİ

5.1.1) Standart Normal Homojenlik Testi (SNHT)

Alexandersson tarafından geliştirilen bu yöntem birçok iklimsel ve hidrolojik büyüklüğün test edilmesinde başarı ile kullanılmıştır (Alexandersson, 1986). Teste kabul edilen H_0 hipotezine göre veriler birbirinden bağımsız ve rastgele dağılmıştır. Test veri serisinin başı ve sonundaki kırılma ya da bozulmaları belirlemede hassastır. Y_i herhangi bir andaki değer, Y ortalama ve S standart sapma olmak üzere, Alexanderson ilk k yılları ile son n-k yıllarının ortalamasını kıyaslayan bir T(k) istatistiğini şöyle tanımlar;

$$T(k) = k\bar{z}_1^2 + (n-k)\bar{z}_2^2 \quad k = 1,\ldots..,\ n \tag{1}$$

$$\bar{z}_1 = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k}(Y_i - \bar{Y})\Big/ s \tag{2}$$

$$\bar{z}_2 = \frac{1}{n-k}\sum_{i=k+1}^{n}(Y_i - \bar{Y})\Big/ s \tag{3}$$

Değişim eğer bir "k" noktasında meydana gelirse, k=K noktasında T(k) maksimum değerine ulaşır. T_k test istatistiği Denklem 4 deki gibidir.

$$T_0 = \max_{1\le k\le n} T_{(k)} \tag{4}$$

Bu test için kritik değerler tablo da verilmiştir (Çizelge 2). Eğer T_0, kritik değeri aşmazsa H_0 hipotezi kabul yani homojen kabul edilir.

N	20	30	40	50	70	100
1%	9,11	10,15	10,77	11,19	11,73	12,22
5%	6,95	7,65	8,10	8,45	8,80	9,15

Çizelge 2. Tek Kayma SNHT'nin n Fonksiyonu Cinsinden İstatistiği için %1 (Jaruskova, 1996) ve %5 Kritik Değerleri (Alexandersson ve Moberg, 1997)

5.1.2) Buishand Aralık Testi

Buishand aralık testi verilerin normal dağıldığını kabulünü yapar ve H_0 hipotezine göre veriler birbirinden bağımsız ve rastgele dağılmıştır. Bu yöntem zaman serisinin ortalarındaki bozulmalarını belirlemekte hassastır.

$$S_0^* = 0 \;\; ve \;\; S_k^* = \sum_{i=1}^{k}(Y_i - \bar{Y}) \qquad k = 1, \ldots . n \tag{5}$$

Veri serisi homojen olduğu zaman S^* değeri 0 olacaktır çünkü Y_i'nin sistematik sapması olmayacaktır. Maksimum ve minimum S_k arasındaki farkın veri sayısına oranı R düzeltme oranını verir bu aynı zamanda standart sapma denklemi gibidir. (Wijngaard vd. 2003)

$$R = \left(\max_{0\le k\le n} S_k^* - \min_{0\le k\le n} S_k^*\right)/_S \tag{6}$$

Buishand kritik $R/\sqrt{n}$ değerleri tabloda verilmiştir (Çizelge 3). Eğer $R/\sqrt{n}$ değeri kritik değeri aşmazsa ise H_0 hipotezi kabul edilir yani veri homojendir.

N	20	30	40	50	70	100
1%	9,11	10,15	10,77	11,19	11,73	12,22
5%	6,95	7,65	8,10	8,45	8,80	9,15

Çizelge 3. Buishand Aralık Testinin n Fonksiyonu Cinsinden R/√n İfadesi İçin %1 ve %5 Kritik Değerleri (Buishand, 1982)

5.1.3)Pettitt Testi

Bir zaman serisindeki değişim noktasını belirlemek için Pettitt tarafından geliştirilen parametrik olmayan bu yöntem aylık veya yıllık ölçekte değişim noktasını bulabilmektedir (Pettitt, 1979). Sıfır hipotezi serinin bağımsız ve rastgele dağılımının olduğunu belirtirken alternatif hipotez ani bir değişim olma durumunu belirtir. Test istatistiği Mann-Whitney istatistiği ile ilişkilidir(Wijngaard vd. 2003). Bu test aykırı değerlerden en az etkilenir. $Y_1,\ldots..Y_n$ serisinin sıraları $r_1,\ldots\ldots,r_n$ olmak üzere test istatistiği bu şekilde hesaplanır;

$$X_k = 2\sum_{i=1}^{k} r_i - k(n+1) \quad \text{k=1,……..,n} \tag{9}$$

E yılında bir kırılma olursa istatistik k=E yılı yakınında maksimum veya minimumdur.
Bu testin sonucu X_k grafik olarak gösterilir. *E* yılında bir kırılma olursa istatistik *k=E* yılı yakınında maksimum veya minimumdur.

$$X_E = \max_{1<k<n} |X_k| \tag{10}$$

Anlamlı seviye Pettitt tarafından verilmiş olan kritik X_E değerlerine bakılarak karar verilir.

N	20	30	40	50	70	100
1%	9,11	10,15	10,77	11,19	11,73	12,22
5%	6,95	7,65	8,10	8,45	8,80	9,15

Çizelge 4. Pettitt Testinin n Fonksiyonu Cinsinden XE İfadesi İçin %1 ve Kritik Değerleri

5.1.4)Von Neumann Oran Testi

Von Neumann Oran testinde H_0 hipotezine göre, veriler rasgele dağılmamıştır. Karşıt hipoteze göre ise ele alınan zaman serisi rasgele dağılmıştır. Bu test homojenliğin bozulduğu çok özel bir yer tespit etmez

ve homojenliğin bozulduğu zaman hakkında bilgi vermez (Wijngaard vd. 2003).
Von Neuman oranı N, yıldan yıla ortalamaların toplamının varyans değerine oranı olarak tanımlanır (Buishand, 1982).

$$N = \frac{\sum_{i=1}^{n-1}(Y_i - Y_{i+1})^2}{\sum_{i=1}^{n}(Y_i - \bar{Y})^2} \quad (11)$$

Test sonucunda çıkan sonuç belirlenen kritik değerden büyük ise veri seti homojen kabul edilir. Bu kritik değerler Çizelge 5'te verilmiştir (Buishand, 1981).

N	20	30	40	50	70	100
1%	9,11	10,15	10,77	11,19	11,73	12,22
5%	6,95	7,65	8,10	8,45	8,80	9,15

Çizelge 5. Von Neumann Oran Testinin n Fonksiyonu Cinsinden N İfadesi İçin %1 ve %5 Kritik Değerleri (n 50 için kritik değerler (Owen, 1962), n=70 ve n=100 için kritik değerler (Buishand, 1981))

5.2)KORELASYON
Bu tez çalışmasında Küresel Atmosferik indisler ile yağış şiddetleri arasındaki korelasyonu belirlemek için Denklem 12'deki Pearson korelasyon katsayıları kullanılmıştır (Bayazıt ve Oğuz, 2005).

$$r_{X,Y} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{N S_X S_y} \quad (12)$$

Denklem 12'de x_i i. yılına ait verisi,$\bar{X}$ iklim verisinin ortalaması, y_i değeri i. yılına ait Küresel Atmosferik indis verisi, $\bar{Y}$ Küresel Atmosferik indis verisinin ortalaması, N veri sayısını, S_X iklim parametresinin standart sapma değerini ve S_Y Küresel Atmosferik indis verisine ait standart sapmayı ifade etmektedir.

Elde edilen korelasyon katsayıları, Student t testine göre α=0.01, α=0.05 ve α=0.10 önem seviyeleri göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Korelasyon sınır değerleri denklem (13)'te gösterilen t dağılımı ile elde edilmiştir (Bayazıt ve Oğuz, 2005).

$$t = \frac{r\sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (13)$$

Denklem 13'de t, Student t test istatistiğini, r korelasyon değerini ve N veri sayısını ifade etmektedir.

6. BULGULAR

6.1. HOMOJENLİK TEST SONUÇLARI

		Artvin				
	SNHT	Buishand Sıra Testi	Pettitt Testi	Von Neumann Oran Testi	Sonuç	Yorum
5'	8.30	1.47	227	1.78	0	Homojen
10'	14.17	1.79	307	1.71	3	Homojenlik Oldukca Kuşkulu
15'	16.26	1.92	351	1.67	3	Homojenlik Oldukca Kuşkulu
30'	14.37	1.78	351	1.58	3	Homojenlik Oldukca Kuşkulu
60'	9.72	1.60	240	1.60	0	Homojen
120'	7.30	1.26	202	1.78	0	Homojen
180'	3.84	0.94	184	2.05	0	Homojen
240'	2.27	1.20	184	2.25	0	Homojen
300'	1.42	1.35	184	2.36	0	Homojen
360'	1.61	1.46	184	2.42	0	Homojen
480'	3.00	1.35	231	2.50	0	Homojen
720'	4.11	1.52	220	2.39	0	Homojen
1080'	7.30	1.40	241	2.13	0	Homojen
1440'	10.76	0.76	184	1.92	0	Homojen

Çizelge 6. Artvin Homojenlik Test Sonuçları

			%1 Anlamlık Seviyesi için Kritik Değerler		
Standart Süre	N	Standart Normal Testi	Buishand Sıra Testi	Pettitt Testi	Von Neumann Oran Testi
Artvin	46	11.23	1.76	259.00	1.33

Çizelge 7. Artvin Homojenlik Tsetlerinin Kritik Değerleri

6.2 ATMOSFERİK İNDİSLERLE YAĞIŞ ŞİDDETLERİ ARASINDAKİ KORELASYON

6.2.1) Arktik Salınımın Yağış Şiddetleri ile Arasındaki Korelasyon Analizi

AO kritik değerleri		
0.01	0.05	0.10
0.37	0.29	0.24

						Ao sonuçları								
istasyon	5	10	15	30	60	120	180	240	300	360	480	720	1080	1440
Artvin	0.26	0.39	0.42	0.39	0.35	0.33	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32	0.34	0.34	0.46

Çizelge 8. Arktik Salınımın Yağış şiddetleri ile Korelasyon Sonuçları ve AO Kritik Değerleri

Artvin istasyonunda 5 dakikalık korelasyonlarda α=0.1 önem seviyesinde, 10, 15, 30 ve 1440 dakikalık korelasyonlarda α=0.01 önem seviyesinde ve 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720 ve 1080 dakikalık korelasyonlarda ise α=0,05 önem seviyesinde korelasyonlar hesaplanmıştır. Artvin istasyonda AO'nun tüm kısa, orta ve uzun süreler üzerinde pozitif korelasyonun olduğunu ve salınım değerlerinin artmasıyla Artvin'inin yağış şiddetlerinin artacağı ifade edilmektedir.

6.2.2) Kuzey Atlantik Salınımının Yağış Şiddetleri ile Arasındaki Korelasyon Analizi

NAO kritik değerleri		
0.01	0.05	0.10
0.37	0.29	0.24

						NAO sonuçları								
istasyon	5	10	15	30	60	120	180	240	300	360	480	720	1080	1440
Artvin	0.12	0.19	0.22	0.16	0.14	0.15	0.20	0.25	0.31	0.34	0.38	0.41	0.39	0.46

Çizelge 9. Kuzey Atlantik Salınımının Yağış Şiddetleri ile Arasındaki Korelasyon Sonuçları ve NAO Kritik Değerleri

Artvin istasyonunda 240 ' dakikalık korelasyonlarda α=0.1 önem seviyesinde, 300 ', 360 ', 480 ' ve 720' dakikalık korelasyonlar α=0.05 önem seviyesinde ve 1080' ve 1440' dakikalık korelasyonlar α=0.01 seviyesinde önemli korelasyonlar hesaplanmıştır. Kısa ve orta sürelerde 240 ', 300 ' ve 360' hariç Artvin yağış şiddetleri ile NAO arasında her hangi önemli bir korelasyon tespit edilmemiştir. Artvin yağış

şiddetleri ile NAO arasında tespit edilen önemli korelasyonların pozitif olduğunu ve bu sürelerde NAO indeksinin değerinin artmasıyla, bu yağış şiddetleri değerlerinin de artış göstereceği ifade edilmektedir.

6.2.3) Güneyli Salınımın Yağış Şiddetlerinin Arasındaki Korelasyon Analizi

SO kritik değerleri		
0.01	0.05	0.10
0.37	0.29	0.24

						SO sonuçları								
istasyon	5	10	15	30	60	120	180	240	300	360	480	720	1080	1440
Tokat	-0.16	-0.16	-0.15	-0.11	-0.12	-0.09	-0.08	-0.05	-0.04	-0.02	-0.04	-0.04	0.07	0.19

Çizelge 10.Güneyli Salınımın Yağış Şiddetlerinin Arasındaki Korelasyon Sonuçları ve SO Kritik Değerleri

SO ve Artvin istasyonuna ait yağış şiddetleri arasında hesaplanan korelasyonlarda her hangi bir önem seviyesine göre önemli korelasyon tespit edilmemiştir.

6.2.4) Kuzey Denizi Hazar Deseninin Yağış Şiddetleri Arasındaki Korelasyon Analizi

NCP kritik değerleri		
0.01	0.05	0.10
0.41	0.32	0.27

						NCP sonuçları								
istasyon	5	10	15	30	60	120	180	240	300	360	480	720	1080	1440
Artvin	0.15	0.24	0.19	0.08	-0.01	-0.09	-0.12	-0.10	-0.05	0.04	0.12	0.15	0.17	0.33

Çizelge 11.Kuzey Denizi Hazar Deseninin Yağış Şiddetleri Arasındaki Korelasyon Sonuçları ve NCP Kritik Değerleri

NCP indeksi ile ve Artvin yağış şiddetleri arasında hesaplanan korelasyonları dikkate aldığımız zaman tüm 14 standart zaman için hesaplanan korelasyonlarda sadece 1440 dakikalık süre için α=0.05 önem seviyesinde korelasyon tespit edilmiştir.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmanın sonucunda 4 farklı atmosferik salınımın Artvin ilinin 14 standart zamanın yağış şiddetleri üzerindeki etkilerine bakarsak AO'nun bu ilin yağış şiddetleri üzerinde tüm standart sürelerde pozitif etkisinin olduğunu ve AO'nun etkisinin artmasıyla yapış şiddet değerlerin artacağı beyan edilmektedir. NAO'nun bu ilin yağış şiddetleri üzerindeki etkiyi dikkate alırsak bu salınımın orta ve uzun süreli yağış şiddetleri üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu beyan edilmektedir, SO ve NCP indekslerinin ise bu ilin yağış şiddetleri üzerinde önemli etkilerinin olmadığı saptanmıştır.

8. KAYNAKLAR

Alexandersson, H. 1986. A homogeneity test applied to precipitation data. Journal of climatology, 6(6): 661-675. doi: 10.1002/joc.3370060607.

Alexandersson, H. and Moberg, A. 1997. Homogenization of Swedish temperature data. Part I: Homogeneity test for linear trends. International Journal of Climatology, 17(1): 25-34.

Anonim, 2011. AO ve NAO: Nedir Ne Değildir. http://www.havadelisi.com/tag/arktik-salinim.html (Erişim tarihi: 05.02.2019)

Anonim, 2014. Türkiye Toprak ve Su Kaynakları. http://www.dsi.gov.tr / toprak-ve-su-kaynakları.htm (Erişim tarihi :05.02.2019)

Anonim, 2019a. T.C. Meteoroloji Genel Müdürlüğü, İstasyon Bilgileri Veritabanı. https://www.mgm.gov.tr/kurumsal/istasyonlarimiz.aspx (Erişim tarihi: 09.02.2019)

Anonim, 2019b. Türkiye'nin İlleri. https://www.on5yirmi5.com/ dosya/turkiyenin-illeri/8-artvin-hakkında-genel-bilgil.html (Erişim tarihi: 05.02.2019)

Baltacı, H ., Akkoyunlu, B ., Tayanç, M .(baskıda) 2017. Türkiye İklim Uç Değerlerine Uzaketkileşim Paternlerinin Etkisi. VII. Ulusal Hava Kirliliği Ve Kontrolü Sempozyumu. 1-3 Kasım . Erişim Adresi http://hkk2017.akdeniz.edu.tr/wp-content/uploads/2017/10/004.pdf

Bayazıt, M. ve Yeğen Oğuz, E. B. 2005. Mühendisler İçin İstatistik (Üçüncü Baskı). Birsen Yayınevi,

166-168, İstanbul: Çağlayan.
Buishand, T. A. 1981. The analysis of homogeneity of long-term rainfall records in the Netherlands. KNMI.
Buishand, T. A. 1982. Some methods for testing the homogeneity of rainfall records. Journal of Hydrology, 58(1): 11-27. doi: https://doi.org/10.1016/0022-1694(82)90066-X.
Ghasemi, A. and Khalili, D. 2008. The effect of the North Sea-Caspian pattern (NCP) on winter temperatures in Iran. Theoretical and Applied Climatology, 92(1): 59-74. doi: 10.1007/s00704-007-0309-1.
Göktürk, O. M. (2005). North Sea–Caspian Pattern and its influence on the Hydrometeorological Parameters over Turkey. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Avrasya Yer Bilimleri Enstitüsü, 44, İstanbul.
Hurrell, J.W., Kushnir, Y., Ottersen, G., Visbeck, M., 2003. An Overview Of The North Atlantic Oscillation: Climatic Significance And Environmental Impact. Geophysical Monograph, (134), 1-35. J. Hydrometeorol., 9(6), 1212–2130.
Jaruskova, D. 1996. Change-point detection in meteorological measurement. Monthly Weather Review, 124(7): 1535-1543. doi: https://doi.org/10.1175/1520-0493(1996)124<1535:CPDIMM>2.0.CO;2
Karabörk, M. Ç., Kahya, E ve Karaca, M. 2005, The influences of the Southern and North Atlantic Oscillations on climatic surface variables in Turkey, Hydrol.
Kutiel, H. and Benaroch, Y. 2002. North Sea-Caspian Pattern (NCP)–an upper level atmospheric teleconnection affecting the Eastern Mediterranean: Identification and definition. Theoretical and Applied Climatology, 71(1): 17-28. doi: https://doi.org/10.1007/s704-002-8205-x.
Kutiel, H., Maheras, P., Turkes, M. and Paz, S. 2002. North Sea–Caspian Pattern (NCP)–an upper level atmospheric teleconnection affecting the eastern Mediterranean–implications on the regional climate. Theoretical and Applied Climatology, 72(3): 173-192. doi: https://doi.org/10.1007/s00704-002-0674-8.
Kucuk, M., Kahya, E., Cengiz, T. M. and Karaca, M. 2009. North Atlantic Oscillation influences on Turkish lake levels. Hydrological Processes, 23(6): 893-906. doi: 10.1002/hyp.7225.
Owen, D. B. 1962. Handbook of statistical tables. Addison Wesley: Reading, UK.
Pettitt A 1979. Anon-parametric approach to the change-point detection. Applied Statistics 28: 126-135.
Sezen, C. and Partal, T. 2019. The impacts of Arctic oscillation and the North Sea Caspian pattern on the temperature and precipitation regime in Turkey. Meteorology and Atmospheric Physics, https://doi.org/10.1007/s00703-019-00665-w
Türkeş, M., Sümer, U. M. ve Çetiner, G. 2000. 'Küresel iklim değişikliği ve olası etkileri', Çevre Bakanlığı, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi Seminer Notları, 7-24, ÇKÖK Gn. Md., Ankara.
Türkeş, M. and Erlat, E. 2003. Precipitation changes and variability in Turkey linked to the North Atlantic Oscillation during the period 1930–2000. International Journal of Climatology, 23(14): 1771-1796. doi: 10.1002/joc.962.
Wang, D., Wang, C., Yang, X. and Lu, J. 2005. Winter Northern Hemisphere surface air temperature variability associated with the Arctic Oscillation and North Atlantic Oscillation. Geophysical Research Letters, 32(16). doi: 10.1029/2005GL022952.
Wijngaard, J., Klein, T. A. and Können, G. 2003. Homogeneity of 20th century European daily temperature and precipitation series. International Journal of Climatology, 23(6): 679-692. doi: 10.1002/joc.906.

KARAYOLU ÜSTYAPISINDA TAHRİBATSIZ NÜKLEER OLMAYAN ELEKTROMANYETİK TEST YÖNTEMİ (PQI) İLE KALİTE KONTROL

QUALITY CONTROL WITH NON-DESTRUCTIVE AND NON-NUCLEAR ELECTROMAGNETIC TESTING METHOD (PQI) ON PAVEMENT

Sercan SERİN
Dr. Öğr. Üyesi, Düzce Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İnşaat Müh. Böl.
Murat BAYAZİT
İnş. Müh., Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Müh. ABD.

ÖZET

Bu çalışma ile ülkemiz karayollarında kalite kontrol çalışmalarında kullanılan tahribatlı karot yöntemine alternatif oluşturulmuştur. Böylece karot yönteminin problemli yönleri ortadan kaldırılmış ve daha kısa sürede daha etkin bir yöntemle üstyapıya ait bilgi sahibi olunmuştur.

Bu kapsamda karayolu üstyapısında kullanılabilecek elektromanyetik test yöntemlerinden nükleer olmayan elektromanyetik test metodu kullanılarak arazide ve laboratuvar ortamında çalışmalar yapılmıştır. Çalışmanın ilk kısmı laboratuvar ortamında hazırlanmış kalibrasyon kontrol numuneleri ile gerçekleştirilmiştir. Nükleer olmayan elektromanyetik test cihazı farklı bitümlü sıcak karışımlar için kalibre edilmiştir. Çalışmasının ikinci aşamasında ise arazi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu bağlamda imalatı henüz gerçekleştirilen ve hizmete açılmamış farklı karayolu kesimlerinde nükleer olmayan elektromanyetik test aleti kullanılarak tahribatsız testler yapılmıştır. Aynı yol kesimlerinde bir yıl içerisinde dört kez aynı ölçümler yapılmış ve elde edilen veriler yolda meydana gelen değişimleri tespit etmek için kullanılmıştır. Bu amaçla istatistiksel modeller geliştirilmiş ve tahminler ortaya konulmuştur. Böylece üstyapıya ait kalite kontrol göstergeleri tespit edilmiş ve yolda yapım aşamasında ve sonrasında oluşabilecek hatalar göz önüne çıkarılmıştır. Ayrıca ilerleyen süreçlerde yapımdan kaynaklı hasarların oluşmaması için bilgi sahibi olunmuştur. Çalışma sonunda elde edilen veriler ülkemiz karayolu yapım ve denetçileri için de bir gösterge niteliği taşımaktadır.

Anahtar sözcükler: Kalite Kontrol, Yol Üstyapısı, Tahribatsız Test, Elektromanyetik Yoğunluk Ölçer (PQI).

ABSTRACT

With this study, an alternative to the destructed core method used in the quality control studies of highways in our country has been established. Thus, the problematic aspects of the coring method have been eliminated and the information about the pavement has been acquired in a shorter time by a more efficient method.

In this context, non-nuclear electromagnetic test method which can be used on highway pavement has been used in the field and laboratory environment. The first part of the study was performed with calibration control samples prepared in laboratory. Non-nuclear electromagnetic tester was calibrated for different bituminous hot mixtures. In the second phase of the study, field studies were carried out. In this context, non-destructive tests have been performed by using non-nuclear electromagnetic tester in the different road sections of which the production has not been carried out yet. The same measurements were made four times in a year on the same road sections and the data obtained were used to detect changes on the pavement. For this purpose, statistical models have been developed and predictions have been put forward. Thus, quality control indicators of the pavement were identified and errors that may occur during the construction and after construction phase were considered. In addition, in order to prevent any damages resulting from the construction process, they have been informed. The data obtained at the end of the study is also an indicator for the road construction and inspectors of our country.

Keywords: Quality Control, Pavement, Non-Destructive Test, Electromagnetic Densty Gauge (PQI).

1. GİRİŞ

Ülkemizde yapılan yolların büyük bir kısmını meydana getiren esnek üstyapı belirli özelliklere sahip malzemelerden oluşmuş bir seri tabakayı içerir. Bu yolların; teklif ve sözleşmelerin hazırlanması, müteahhitlerin seçimi, malzeme seçimi, kalite kontrol deneyleri ve yapım tekniklerine ilişkin konularda sözleşme ve eklerinde belirtilen şartnameler ve çalışan ekibin iş deneyimlerine dayalı bir kalite anlayışı süregelmektedir. İstenen kalitede yolu bir seferde inşa etmek için yapılması gerekenler çoğu zaman bilinmemekte, bilinse de tam anlamıyla uygulanmamaktadır. Böylelikle, proje hizmetlerinden esirgenen zaman, şantiyede kaybedilen zaman haline gelmektedir. Karayolu projesini kaynakları en verimli şekilde kullanarak amaçlanan standartlarda, kaliteli bir yapıya dönüştürebilmek iyi işleyen bir "Kalite Yönetim Sistemi" ile mümkündür (Turabi A.,Cüre S.,2005).

Kalite yönetimi; hedeflerin, standartların, kaynakların ve metotların belirlendiği, her aşamada kontrol, ölçüm ve deneylerin yapılıp rapor edildiği bir sistem olarak özetlenebilir (Turabi A.,Cüre S.,2005).

Üstyapı değerlendirmesinde bir karayolu kesiminin yapısal ve fonksiyonel durumunu belirlemek amacıyla belirli periyotlarda gözlemler veya programlı bir şekilde aksiyonların gerçekleştirilmesi gerekir. Yapısal durum, defleksiyon ölçümleri gibi üstyapının kapasitesi, tabaka kalınlıkları ve malzemenin özellikleri ile ilgilidir. Fonksiyonel durum ise üst yapı kesiminin sürüş ve yüzey dokusunun kaliteli olup olmadığını belirler. (Russel vd., 2011).

Günümüzde teknoloji ile iç içe olan endüstri ve inşaat alanında kullanılan malzemelerin kullanımlarında veya üretim aşamalarında, yapılarda oluşacak herhangi bir korozyon(paslanma), kılcal veya normal çatlamalar, gözenek genişlemesi, yol güzergahı üzerinde timsah sırtı çatlaklar oluşması vb. durumlarda büyük maddi kayıplar oluşabilmektedir. Bu kayıpları önlemek için Tahribatlı veya Tahribatsız test yöntemleri kullanılarak kusuru olan malzemeler önceden belirlenmektedir. Tahribatlı test yöntemleri genellikle malzeme üzerinde fiziksel müdahaleler uygulayarak muayeneye tabi tutar. Genellikle bu fiziksel müdahaleler sonucunda malzeme zarar görür ve kullanılamaz hale gelir. Tahribatsız test yöntemlerinde ise genellikle malzemeler zarar görmez ve sadece ölçümler yapılarak veriler kaydedilir ve yorumlanır (Saltan M.,1999).

Bir üstyapının durumunu belirlemek için yukarıda bahsedilen yapısal özellikleri belirlemenin yanında trafik yükleri altında dayanımının da tespit edilmesi gereklidir. Aynı zamanda yeni inşa edilmiş üstyapıların da yoğunluklarının belirlenmesi ve dayanımlarının tespiti projeye uygunluğu önemlidir. Bunun için karot numunesi alınarak basınç altında tayini yapılabilmektedir. Ancak karot numunesi almak hem zahmet verici hem de üstyapının sadece belirli kısımları hakkında bilgi vermektedir. Bu aşamada tahribatsız deney aletleri daha fazla önem arz etmektedir. Tahribatsız deney aletleri ile kısa sürede üstyapının geniş bir bölümü için ölçüm yapıp üstyapı hakkında doğru bilgi elde edilebilmektedir (Shahin M.Y., 2002).

Yapılan bu çalışmanın ilk bölümünde arazi çalışmalarında kullanılacak elektromanyetik yoğunluk ölçer (PQI) cihazının kalibrasyonu için laboratuvar ortamında yoğunluk kontrollü olarak 30x30x5 cm ebatlarında bitümlü sıcak karışım numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan yoğunluğu laboratuvar ortamında deneysel olarak tespit edilen numuneler PQI cihazının kalibrasyonu için kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında yeni inşaa edilen tabakalı sisteme sahip üç farklı adet karayolunun yaklaşık 11 km'lik bir kesiminde tahribatsız test yöntemlerinden elektromanyetik test yöntemi ile kalite kontrol PQI (Pavement Quality Indicator) kullanılarak incelemeler yapılmıştır. Bu kapsamda aynı yol kesimlerinden ilk yapıldığı günden itibaren üçer ay aralıklarla dört farklı periyotta elektromanyetik yoğunluk ölçer (PQI) cihazı kullanılarak yoğunluk ve sıkışma ölçümleri alınmıştır. Böylece yolda ilk yapım esnasında istenilen sıkışma değerine ulaşılıp ulaşılmadığı, yapım esnasında imalattan kaynaklı herhangi bir anormallik olup olmadığı ve daha sonraki periyodlarda ise yolda kaplama tabakasında meydana gelen değişimler tespit edilmiştir. Araziden alınan tüm PQI verileri daha evvel laboratuvar verileri ile düzeltmeye tabi tutulmuştur. Ardından düzeltilmiş PQI verileri ve aynı anda yoldan alınan

diğer (sıcaklı, veri alın zamanı, taşıt yükleri vb.) veriler kullanılarak istatistiksel tahmin modelleri kurulmuştur.

2. NÜKLEER OLMAYAN ELEKTROMANYETİK TEST YÖNTEMİ (PQI)

Nükleer olmayan elektromanyetik yoğunluk ölçer (Pavement Quality Indicator (PQI)) asfalt kaplamalarda daha hızlı ve daha hassas yoğunluk ölçümleri için geliştirilen bir yöntemdir. Herhangi bir nükleer kaynağa sahip değildir. Bu nedenle lisans almak veya güvenlik önlemleri için maddi harcamalar yapmayı ciddi oranda azaltmakta, daha çok kullanıcı ve çevre güvenliğini ön planda tutmaktadır (S.Serin,2014)

PQI test aleti sıkıştırılmış zemin içerisine elektromanyetik dalgalar göndererek geri dönen dalgaları hesaplamak suretiyle yoğunluğu ölçmektedir (Kabassi vd,2011).



Şekil 1. PQI deney aleti

3. LABORATUVAR VE ARAZİ DENEYLERİ

Laboratuvar çalışmaları kapsamında farklı sıkıştırma düzeylerinde 30x30x5 cm boyutlarında bitümlü sıcak karışım numuneleri hazırlanmıştır (Şekil 2).



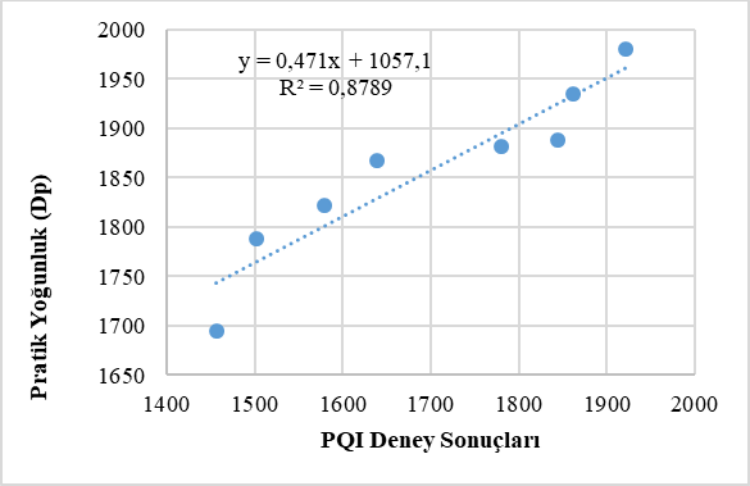
Şekil 2. Laboratuvar ortamında hazırlanan numuneler

Hazırlanan numunelere ait karışım gradasyonu ve bitüm içeriği Tablo 1'de verilmiştir. Aynı numuneler üzerinde hem laboratuvar deneyleriyle hem de PQI deney aleti kullanarak yoğunluk ölçümleri alınmıştır.

Her iki yöntemle alınan veriler arasındaki ilişkiyi belirlemek için regresyon grafiği çizilmiş ve R^2 (%87,89) belirlenmiştir (Şekil 3).

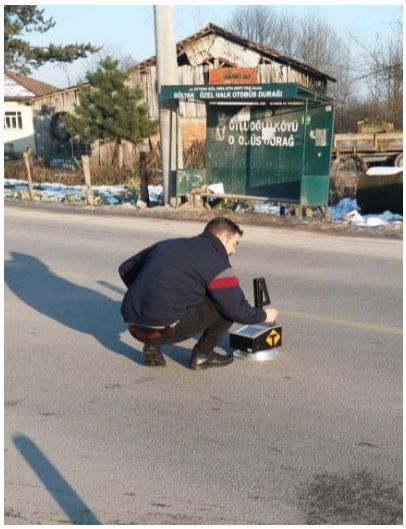
Tablo 1. Karışım gradasyonu ve bitüm içeriği

MALZEME		KARIŞIMDAKİ ORAN (%)
Agrega Boyutu	19-12 (mm)	30
	12-5 (mm)	27
	5-0 (mm)	42
	Filler (%)	1
Bitüm (%)		4,3



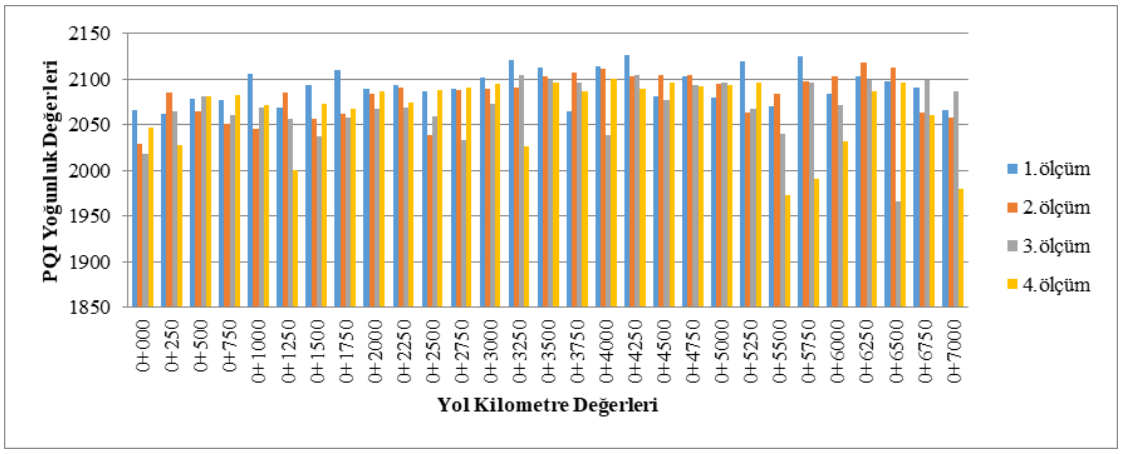
Şekil 3. PQI ve Dp (Pratik Yoğunluk) arasındaki ilişki.

Çalışmanın ikinci bölümünde Düzce ili sınırları içerisinde yer alan 3 farklı karayolu kesiminde (yaklaşık 11 km) imalattan itibaren dört farklı periyotta 250 m aralıklarla tespit edilen noktalarda PQI ölçümleri alınmıştır. Ölçümler esnasında aynı zamanda kaplamanın sıcaklığı ve trafik sayımları ile yoldan geçen taşıt sayıları belirlenmiştir (Şekil 4).



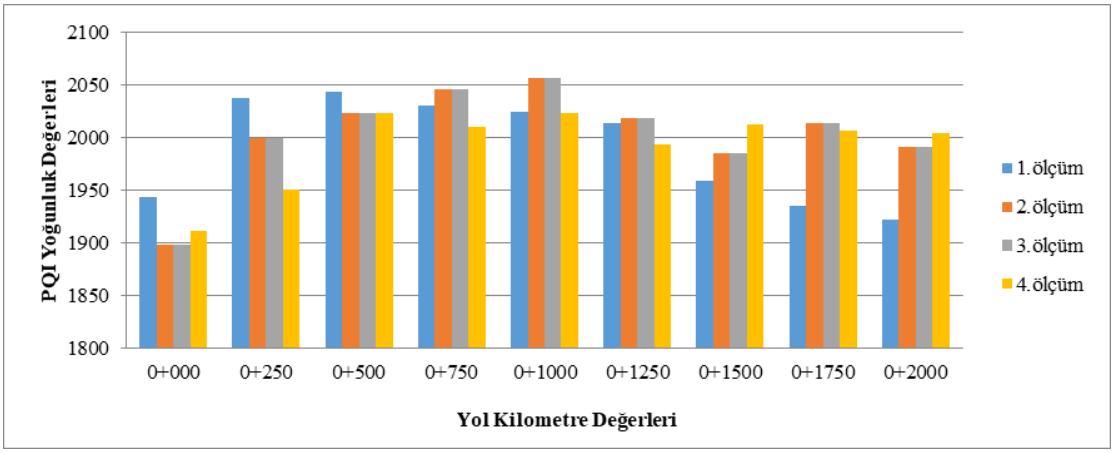
Şekil 4. PQI deney aleti ile arazi ölçümü

Bir önceki aşamada laboratuvar çalışmaları sonunda elde edilen ilişki grafiği ve belirlenen denklem yardımı ile ikinci aşamada araziden PQI aleti ile elde edilen tüm yoğunluk verileri kalibre edilerek düzeltme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 5-7). Düzeltilmiş veriler istatistiksel analizlerle tahmin modelleri kurulması için kullanılmıştır.



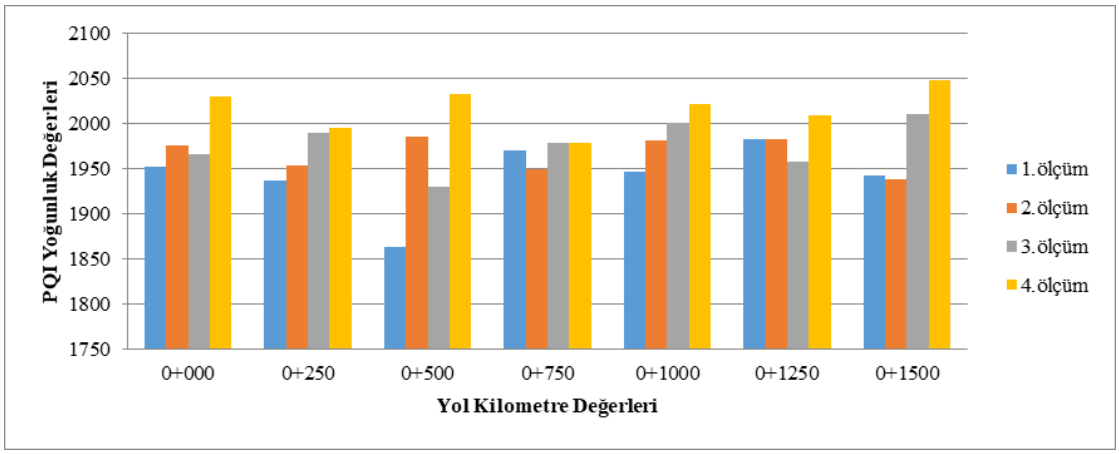
Şekil 5. Aydınpınar anayol düzeltilmiş PQI yoğunluk verileri

Aydınpınar Anayolu üzerinde almış olduğumuz düzeltilmiş PQI yoğunluk verileri Şekil 5'de görülmektedir. Trafik yükü altında genel itibari ile zaman geçtikçe yoğunluk değerlerinin bir önceki ölçüme göre azaldığı görülmektedir.



Şekil 6. Bataklı yolu düzeltilmiş PQI yoğunluk verileri

Aydınpınar Bataklı Köyü yolu üzerinde genel olarak fabrika çıkışı olarak kullanılan bir yol olması sebebi ile çok aşırı trafik yüküne maruz kalmadığından genellikle birbirine yakın yoğunluklar olduğu görülmüştür.



Şekil 7. Darıcı yolu düzeltilmiş PQI yoğunluk verileri

Aydınpınar Darıcı Köyü yolu üzerinde trafik yükünün az olması sebebi ile genellikle bir önceki yoğunluktan daha fazla bir yoğunluk ölçümü gerçekleştirilmiştir.

4. İSTATİSTİKSEL ANALİZ VE TAHMİN MODELİ

Sıcaklık, yük ve zaman parametreleri kullanılarak yoğunluğun tahmini için doğrusal olmayan regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi sonucunda Denklem 1'de verilen eşitliğe göre Tablo 2'deki regresyon katsayıları elde edilmiştir.

$$\text{Tahmini Yoğunluk}=2400+a((b\text{Veri_toplama_zaman}^{c}+dlg10(\text{Trafik_yükü})^{e})(1+(\text{Sıcaklık}/25))^{f}) \quad (1)$$

Tablo 2. Parametre Tahminleri

Parameter	Estimate	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
a	,342	31881,638	-62924,174	62924,859
b	-381,348	3,551E7	-7,009E7	7,009E7
c	,170	,097	-,023	,362
d	-5823,633	5,423E8	-1,070E9	1,070E9
e	-1,373	,610	-2,578	-,169
f	,032	,044	-,054	,118

Tablo 2'deki katsayılar ile denklem 1'deki eşitlik üzerinde hesaplanan tahmini yoğunluk değerleri ile sahadan elde edilen yoğunluk değerleri arasında yapılan varyans analizleri sonuçları Tablo 3–4'de verilmiştir.

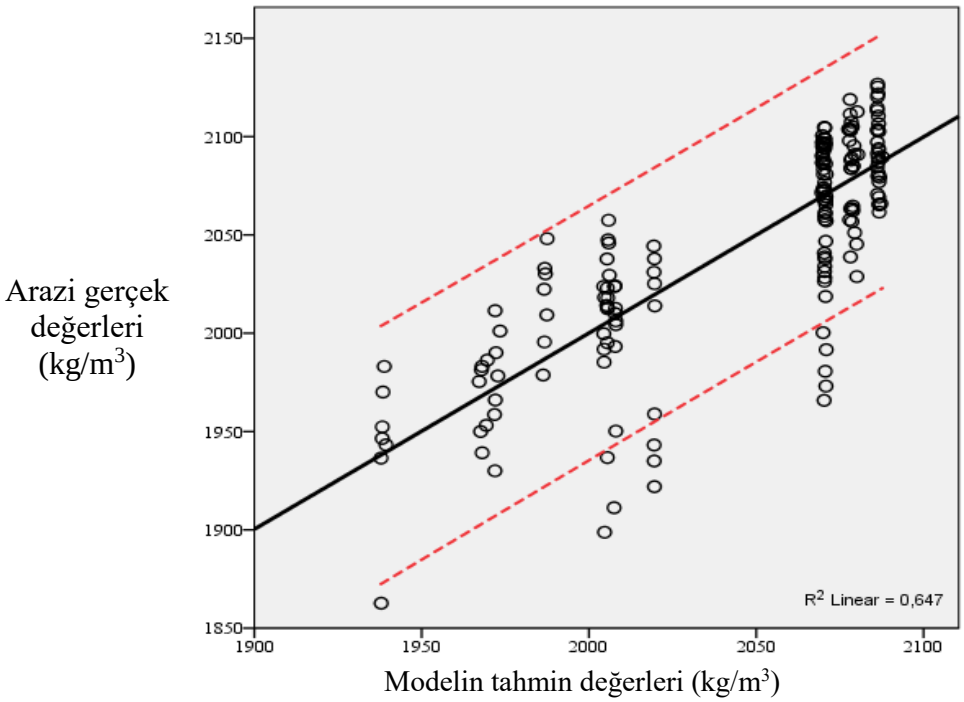
Tablo 3. Model özeti

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,804	,647	,645	32,614

Tablo 4. ANOVA test sonuçları

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Regression	346443,721	1	346443,721	325,698	,000
Residual	189338,073	178	1063,697		
Total	535781,794	179			

Görüldüğü üzere R^2 değeri %64,7 olarak tahmin edilmiştir. Regresyon analizi sonucunda hesaplanan yoğunluk değerleri ile sahada PQI ile ölçülen yoğunluk değerleri arasındaki ilişkiyi belirlemek üzere Şekil 8 % 95 güven aralığı ile çizilmiştir. Tüm analizler değerlendirildiğinde oluşturulan modelin R^2 = %64,7 ile orta düzeyde bir ilişkiye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Modelin tahmin değerleri ile gerçek değerler arasındaki ilişki

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada nükleer olmayan elektromanyetik test aletlerinden olan PQI (Pavement Quality Indicator) deney aleti arazide asfalt yoğunluğunu farklı zaman aralıklarında tespit etmek için kullanılmıştır. Seçilen toplamda yaklaşık 11 km'lik 3 adet yolun her 250 metresinde ölçümler yaparak yoğunluk, sıcaklık, sıkışma ve trafik yükleri tespit edilmiştir. Aynı zamanda laboratuvar ortamında hazırlanan numuneler ışığında regresyon eğrisi oluşturarak arazi verilerinin düzeltilmesi için kalibrasyon katsayısı belirlenmiş ve tüm arazi verileri bu katsayılar ile düzeltilmiştir.

Kalibre edilmiş yoğunluk değerleri ile SPSS programı kullanarak ANOVA testi uygulanmış, korelasyon ve regresyon modelleri oluşturulmuş, oluşan bu modellemeler yardımı ile ileriye dönük yol güzergahı hakkında bilgi edinilebileceği görülmüştür.

Aynı zamanda trafik yüküne bağlı olarak ilerleyen dönemlerdeki sıkışma miktarları hesaplayabilecek ve yol bakım çalışmalarının yapılacağı zaman dilimleri kolaylıkla kararlaştırılabilecektir.

Yapılan çalışmalar yoldan daha fazla ve daha sık veri alınarak yüksek düzeyde model geliştirebileceğini, elde edilen verilerin geleceğe dair tahminlerinde doğruluk yüzdesinin arttırılabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca yoğunluğa bağlı olarak yolun kalite düzeyinde karot almadan bilgi sahibi olunabileceğini göstermektedir.

Yeni ve farklı tahmin modelleri oluşturulabileceği ya da yapılan modellerin geliştirilerek daha iyi ve güçlü regresyon sonuçları elde edileceği düşünülmektedir.

Ayrıca PQI ile yoldan veriler elde edilirken kullanılan yöntemin nükleer olmaması çevreye duyarlılık açısından da oldukça önemlidir. Diğer taraftan veri toplama esnasında trafiğe engel olmadan ölçümler yapılabiliyor olması işletme maliyetleri açısından da önemlidir. Çalışmada kullanılmış olan PQI cihazının yaygınlaştırılması ve hatta karayolları teknik şartnamelerine dahil edilmesi konusunda detaylı araştırmaların devam ettirilmesinin yukarıda saymış olduğumuz hususlar açısından fazlasıyla önemli olduğunu düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Russel W. Lenz, P.E., 2011, Pavement Design Guide. Texas Department of Transportation.

Saltan, M., 1999. Esnek Üstyapıların Analitik Değerlendirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

S.Serin, 2014.Tahribatsız Test Yöntemleri İle Esnek Üstyapıların Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Modellenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

Shahin M.Y., 2002. Pavement Management for Airports, Roads and Parling Lots. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, U.S.A.

Siddiki, N., 2012. Road School Light Weight Deflectometer (LWD), M.S., P.E. Office of Geotechnical Services.

Turabi A.,Cüre S.,2005.Otoyol Esnek Üstyapı İnşaatı Kalite Kontrolünde Kalite Yönetim Sisteminin Uygulanabilirliği

Wimsatt, A.J., Scullion, T., 2003. Selecting Rehabilitation Strategies for Flexible Pavements in Texas. Transportation Research Board, 82nd Annual Meeting.

Xiao, J., Kulakowski, B.T., El-Gindy. M., 2000. Prediction of Risk of Wet-Pavement Accidents: Fuzzy Logic Model. Transportation Research Record 1717, Transportation Research Board, Washington, DC.

Zha, J., 2000. Revisions of California Test Method for Nuclear Gage Calibration, California Department of Transportation: Sacramento. p. 1-18.

YUMURTACI TAVUK RASYONLARINA FARKLI DÜZEYLERDE İLAVE EDİLEN HÜNNAP (*ZIZYPHUS JUJUBA* MILL.) YAPRAK EKSTRAKTININ YUMURTA SARISI ANTİOKSİDAN KAPASİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ

EFFECTS OF *ZIZYPHUS JUJUBA* LEAF EXTRACT SUPPLEMENTATION AT DIFFERENT LEVELS INTO DIETS OF HENS ON THE ANTIOXIDANT CAPACITY OF EGG YOLK

Gözde KILINÇ
Dr. Öğr. Üyesi, Amasya Üniversitesi Suluova Meslek Yüksekokulu

ÖZET

Bu çalışmada, yumurtacı tavuk (Nick Brown, 32 haftalık) rasyonlarına farklı dozlarda ilave edilen hünnap yaprak ekstraktının yumurta sarısı antioksidan (% inhibisyon) düzeyi üzerine etkisi belirlenmiştir. Denemede biri kontrol (K) ve diğer 3'ü deneme grubu olmak üzere (HYE-1, HYE-2, HYE-3) toplam 4 grup oluşturulmuştur. Kontrol grubu bazal yem ile beslenmiştir. 1 kg yem için 1 g yaprak (HYE-1 grubu); 1 kg yem için 2 g yaprak (HYE-2 grubu); 1 kg yem için 3 g yaprak (HYE-3 grubu) ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş ve hafif akışkan formda elde edilen ekstraktlar bazal yeme ilave edilmiştir. Her bir grupta 24 adet tavuk olacak şekilde, toplam 96 adet tavuk 4 katlı kafeslere bireysel olarak dağıtılmıştır. Deneme, bir haftası alıştırma periyodu olmak üzere toplam 10 hafta süre ile yürütülmüştür. Bu süre içerisinde yem ve su *ad-libitum* olarak verilmiş; 16/8 saat (aydınlık/karanlık) aydınlatma süresi uygulanmıştır. Deneme sonunda toplanan yumurtalar (0. gün) ile deneme sonunda toplanıp 21 gün süre ile depolanan (21. Gün) yumurtalar analiz edilerek yumurta sarısı antioksidan düzeyi DPPH (1, 1- diphenyl-2- picrylhydrazyl) yöntemi ile belirlenmiştir. 0. gün yumurta sarısı antioksidan düzeyleri bakımından gruplar arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunmuştur ($p<0,05$). 0. gün yumurta sarısı antioksidan kapasiteleri K, HYE-1, HYE-2 ve HYE-3 gruplarında sırasıyla %16,04; 18,07; 14,38 ve 9,54 olarak tespit edilmiştir. K, HYE-1 ve HYE-2 grupları arasında anlamlı bir fark olmazken; rakamsal olarak en yüksek antioksidan kapasitesi HYE-1 grubunda bulunmuştur. 21 gün depolama sonunda ise yumurta sarısı antioksidan kapasitesi katkı maddesinden etkilenmemiştir ($p>0,05$). 21. gün yumurta sarısı antioksidan kapasiteleri K, HYE-1, HYE-2 ve HYE-3 gruplarında sırasıyla %10,71; 12,23; 13,05 ve 13,50 olarak saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yumurtacı Tavuk, Hünnap Yaprak Ekstraktı, Yumurta Antioksidan Kapasitesi, Antioksidan

Teşekkür: FMB-BAP 18-0336 No'lu proje kapsamında gerçekleştirilmiş olan bu çalışma Amasya Üniversitesi BAP tarafından desteklenmiştir.

ABSTRACT

In the present study, the effect of *Zizyphus jujuba* leaf extract, which was added to laying hen rations (Nick Brown, 32-week) at different doses, on egg yolk antioxidant (% inhibition) levels was determined. A total of 4 groups, one Control (K) and the other 3 experimental groups (HYE-1, HYE-2, HYE-3) were formed in the experiment. The Control Group was fed with basal feed. For each 1 kg feed, 1 g leaf (HYE-1 Group); 2 g leaves (HYE-2 Group); and 3 g leaves (HYE-3 Group) were extracted and added to the basal feed in slightly liquid form. A total of 96 hens were distributed individually to 4-storey cages with 24 chickens in each group. The experiment was conducted for a total of 10 weeks, one week of which was the preliminary period. The feed and water were given as *ad-libitum* during this period; and 16/8 hours (light/dark) lighting period was applied. The eggs that were collected at the end of the experiment (day 0), and the eggs that were collected and stored for 21 days (Day 21) were analyzed to determine the antioxidant levels (with DPPH method) in the egg yolk. A statistically significant difference was detected between the groups in terms of egg yolk antioxidant levels on day 0 ($p<0.05$). The antioxidant capacities of the egg yolk on day 0 were 16.04%, 18.07; 14.38 and 9.54 in the K, HYE-1, HYE-2 and HYE-3 groups, respectively. It was determined that K, HYE-1 and HYE-2 were similar, and the highest antioxidant capacity was detected in HYE-1 Group. At the end of the 21 days storage, the egg yolk antioxidant capacity was not affected by the additive ($p>0.05$). The antioxidant capacities

of the egg yolk on the 21st day were 10.71%, 12.23, 13.05 and 13.50 in K, HYE-1, HYE-2 and HYE-3 groups, respectively.

Key words: Laying Hen, Jujube Leaf Extract, Egg Antioxidant Capacity, Antioxidant

GİRİŞ

Kanatlı beslemede, sentetik antioksidanların lipid peroksidasyonunu yavaşlatması ve dolayısıyla ürünün raf ömrünü geliştirebilmesinde etkili olarak kullanıldığı fakat hayvansal ürünlerde kalıntı bırakarak insan sağlığını tehdit ettikleri yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır (Karre vd., 2013; Al-Harthi, 2014). Bu durum, sentetik antioksidanlara alternatif yeni ve ucuz kaynakların arayışını başlatmıştır. Son zamanlarda özellikle de bitkisel orjinli antioksidanlar kayda değer bir ilgi görmektedir (Ferreira vd., 2007; Ukrainets vd., 2016). Bitkisel materyaller doğal antioksidanların önemli kaynağıdır (Karre vd., 2013). Bitkiler içermiş oldukları etken maddeler ile antioksidan özelliklerini farklı mekanizmalarla ortaya koymaktadır. Bunlar: 1- Reaktif oksijen ve nitrojen türlerinin (ROS/RNS) süpürülmesi; 2- Bazı enzimleri inhibe ederek ya da metal iyonlarıyla şelat oluşturarak ROS/RNS oluşumunu baskılama; 3- Antioksidan savunma mekanizmasını koruma şeklindedir (Dai & Mumper, 2010). İçermiş oldukları aktif maddelerle bu mekanizmalardan bir veya bir kaçına sahip olduğu bildirilen doğal antioksidanlardan birisi de hünnap (*Zizyphus jujuba* Mill.) yaprağıdır (Abdulla vd., 2016; Özkan, 2017). Hünnap, Rhamnaceae familyasında yer alan tıbbi bir bitkidir (Ahmad vd., 2011; Abdulla vd., 2016). Çin orjinli olan bu bitkinin Türkiye'de Denizli (Çivril ilçesi) ilinde doğal yayılım gösterdiği ve ülkemizde Isparta, Hatay, İskenderun, Antalya, Kayseri, Bursa ve Çanakkale illerinde yaygın olarak yetiştirildiği bildirilmiştir (Kavas ve Dalkılıç, 2015). Ünnap ve Çiğde gibi yöresel isimleri ile de bilinen Hünnap, kışın yapraklarını döken ve 8-10 metreye kadar boylanabilen dikenli bir ağaçtır (Deligöz vd., 2007). Bu bitkinin çeşitli kısımları (meyve, kabuk, yaprak) karbonhidratlar; başta potasyum ve demir olmak üzere çeşitli mineraller ve vitamin C; fenolik bileşikler ve flavonoidler bakımından zengindir (Abdulla vd., 2016). İçermiş oldukları bu biyoaktif bileşenlerle antioksidan (Memarpoor vd., 2013; Abdulla vd., 2016); antimikrobiyal (Yoon vd., 2010; Memarpoor vd., 2013; Abdulla vd., 2016); anti-enflamatuvar etki (Memarpoor vd., 2013) ve sedatif (Cheng vd., 2000; Memarpoor Yazdi vd., 2013) gibi tıbbi açıdan önemli pek çok etki göstermektedir.

Yapılan bu çalışma ile hünnap yaprak ekstraktının yumurtacı tavuk rasyonlarında kullanımının yumurta sarısı antioksidan kapasitesi üzerine etkisi belirlenmiştir. Çalışmanın temel amacı kanatlı beslemede kullanılan sentetik antioksidanlara alternatif bir bitki olarak hünnap yaprağının kullanım olanaklarını araştırmaktır.

MATERYAL VE YÖNTEM

1. Hayvan Materyali ve Deneme Ünitesi

Bu çalışmada hayvan materyali olarak yumurtlamanın 1. döneminde (32 Haftalık) bulunan Nick Brown yumurtacı tavuk kullanılmıştır. Her gruptan 24 adet olmak üzere toplam 96 adet tavuk 4 katlı kafeslere bireysel olarak dağıtılmıştır.



Şekil 1. Deneme ünitesi

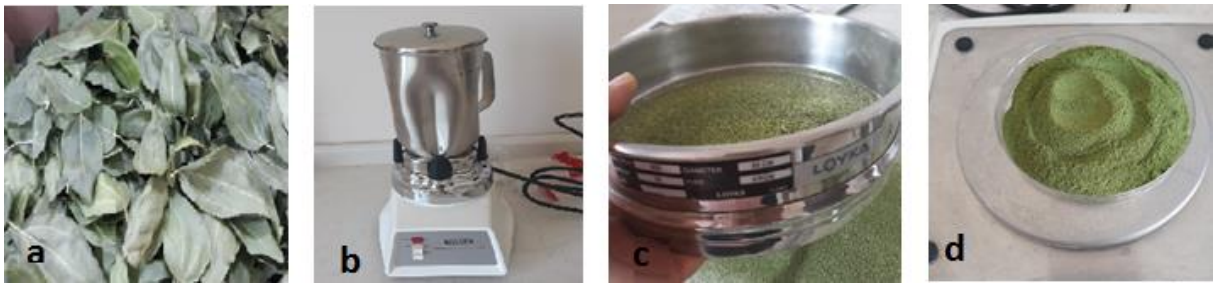
Çalışmada Kontrol (K) ve hünnap yaprak ekstraktının 3 farklı seviyesi (HYE-1, HYE-2 ve HYE-3) olmak üzere 4 farklı grup oluşturulmuştur. Deneme bir haftası alıştırma periyodu olmak üzere toplam 10 hafta sürmüştür. Bu süre içerisinde deneme hayvanlarına yem ve su *ad-libitum* olarak verilmiş ve 16 saat/8 saat (aydınlık/karanlık) fotoperiyot uygulanmıştır.

2. Yem Materyali

Kontrol grubu bazal yem ile deneme grupları ise bazal yeme hünnap yaprak ekstraktlarının farklı seviyelerdeki ilavesi ile beslenmiştir. 1 kg yem için 1 g yaprak (HYE-1); 1 kg yem için 2 g yaprak (HYE-2 grubu); 1 kg yem için 3 g yaprak (HYE-3 grubu) ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş ve hafif akışkan formda elde edilen ekstraktlar bazal yeme ilave edilmiştir.

3. Yaprak Materyali ve Ekstraktın Hazırlanması

Amasya ili, Suluova İlçesi Harmanağalı Köyünden toplanan hünnap yaprakları çeşme suyu ile yıkanmış ve saf sudan geçirilerek gölgede kurumaya bırakılmıştır. Laboratuvar tipi blenderda çekilerek toz haline getirilmiş ve elekten geçirilmiştir.



Şekil 2. Yaprakların kurutulması ve öğütülmesi (**a:** Kurutulmuş yapraklar; **b:** Blender ile öğütme; **c:** Elekten geçirme; **d:** Öğütülmüş ve elekten geçirilmiş yaprak tozu)

Toz haline getirilen yaprakların üzerine %80 etanol çözeltisi ilave edilerek ultrasonik banyoda 25°C'de 30 dakika süre ile bekletilmiş ve bu karışım filtre kağıdı ile 2 defa süzülmüştür. Daha sonra rotary evaporatör ile çözgen madde uçurulmuş ve hafif akışkan bir kıvamda yaprak ekstraktları hazırlanmıştır.

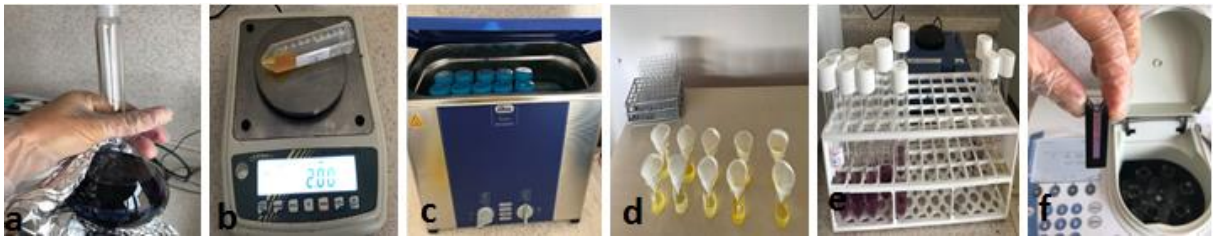


Şekil 3. Ekstraksiyon işlemi (**a:** Ultrasonik banyoda ekstraksiyon; **b:** Süzme; **c:** Çözgenin uçurulması)

4. Yumurta Sarısı Antioksidan Kapasitenin (% İnhibisyon) Belirlenmesi

Deneme sonunda toplanan yumurtalar (0. Gün) ve deneme sonunda toplanarak 21 gün süre ile depolanan yumurtalarda antioksidan kapasite (% inhibisyon) DPPH (2,2-Diphenyl -1-Picrylhydrazyl) yöntemi ile belirlenmiştir. 2'şer g yumurta sarısı alınarak üzerine metanol ilave edilmiş ve ultrasonik banyoda eksrakte edilmiştir. Yumurta sarısı/metanol karışımı filtre kağıdından süzülmüştür. Süzüntüden alınarak üzerine DPPH çözeltisi ilave edilmiş ve 15 sn süre vortex ile homojen hale getirilmiştir. Karanlıkta 1 saat inkübasyon sonucunda spektrofotometrede 517 nm'de absorbanslar okunmuştur. Aşağıdaki formülden % inhibisyon değerleri hesaplanmıştır (Farıvar, 2014).

Antioksidan Kapasite (% inhibisyon) = Kontrol Absorbansı-Örneğin Absorbansı/Kontrol Absorbansı x 100



Şekil 4. Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi (**a:** DPPH çözeltisinin hazırlanması; **b:** Yumurta sarısının tartılması; **c:** Yumurta sarısı/metanol karışımının ultrasonik banyoda bekletilmesi; **d:** Yumurta sarısı/metanol karışımının süzülmesi; **e/f:** Absorbansların okunması)

5. İstatistik Analiz

Araştırmadan elde edilen verilerin varyans analizi (Tek Yönlü Varyans Analizi) ve gruplar arasındaki karşılaştırmalar (Duncan testi) SPSS 20.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

SONUÇ

Yumurta sarısı antioksidan kapasite (% inhibisyon) Tablo 1'de verilmiştir. Sıfırıncı gün % inhibisyon bakımından gruplar arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunmuştur ($p<0,05$). En düşük % inhibisyon değeri (0. gün) %9,54 ile HYE-3 grubunda olurken; en yüksek % inhibisyon düzeyi %18,07 ile HYE-1 grubunda olmuştur. Yirmi birinci gün % inhibisyon değerleri bakımından gruplar arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır ($p>0,05$). Rakamsal olarak en düşük % inhibisyon değeri (21. gün) kontrol grubunda olmuştur ($p>0,05$).

Tablo 1. Yumurta sarısı antioksidan kapasitesi (% inhibisyon)

Gruplar	% İnhibisyon	
	0.Gün	**21.Gün**
K	16,04[a]	10,71
HYE-1	18,07[a]	12,23
HYE-2	14,38[a]	13,05
HYE-3	9,54[b]	13,50
P	**0,001**	0,076

a, b: Gruplar arasında anlamlı bir fark vardır. **HYE:** Hünnap yaprak ekstraktı

Sonuçta, hünnap yaprak ekstraktının, kısmen antioksidan kapasitesini (% inhibisyon) artırdığı söylenebilir. Ancak konu ile ilgili yeterli çalışma olmaması sebebi ile daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Abdulla, G., Abdel-Samie, M.A., & Zaki, D. (2016). Evaluation of the antioxidant and antimicrobial effect of ziziphus leaves extract in sausage during cold storage. Pak. J. Food Sci., 26(1), 10-20.

Ahmad, B., Khan, I., Bashir, S., Azam, A., & Hussain, F. (2011). Screening of *Zizyphus jujuba* for antibacterial, phytotoxic and haemagglutination activities. African Journal of Biotechnology, 10(13), 2514-2519.

Al-Harthi, M.A. (2014). The effect of natural and synthetic antioxidants on performance, egg quality and blood constituents of laying hens grown under high ambient temperature. Italian Journal of Animal Science, 13(2): 444-449.

Cheng, G., Bai, Y., Zhao, Y., Tao, J., Liu, Y., Tu, G., Libin, M., Liao, N & Xu, X. (2000). Flavonoids from *Ziziphus jujuba* Mill var. spinosa. Tetrahedron, 56(45), 8915-8920.

Dai, J., & Mumper, R.J. (2010). Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. Molecules, 15: 7513-7352.

Deligöz, A., Gültekin, H., Yıldız, D., Gültekin, Ü., & Genç, M. (2007). Karaçalı (*Paliurus spina-christi* Mill.) ve Hünnap (*Zizyphus jujuba* Mill.) tohumlarının çimlendirilmesi üzerine GA_3, çıtlatma ve ekim zamanının etkileri. Türkiye Ormancılık Dergisi, 8(2), 51-60.

Farıvar, A. (2014). Düşük ve yüksek deasetilesyon derecesine sahip kitosanın, yumurtacı tavuk rasyonlarında kullanımının verim, kalite ve fonksiyonellik üzerine etkisi. Doktora Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bil. Enst., Adana.

Ferreira, I.C.F.R., Barros, L., Soares, M.E., Bastos, M.L., & Pereira, J.A., 2007. Antioxidant activitiy and phenolic contents of *Olea europea* L. leaves sprayed with different copper formulations. Food Chemistry, 103, 188-195.

Karre, L., Lopez, K., & Getty, K,J,K. (2013). Natural antioxidants in meat and poultry products. Meat Science, 94: 220-227.

Kavas, İ., & Dalkılıç, Z. (2015). Bazı hünnap genotiplerinin morfolojik, fenolojik ve pomolojik özelliklerinin belirlenmesi ve melezleme olanaklarının araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 12 (1), 52-72.

Memarpoor-Yazdi, M., Mahaki, H., & Zare-Zardini, H. (2013). Antioxidant activity of protein hydrolysates and purified peptides from *Zizyphus jujuba* fruits. Journal of Functional Foods, 5(1), 62-70.

Özkan, H.İ. (2017). Hünnap (*Zizyphus jujuba* Mill.) meyvesinin bazı biyokimyasal bileşenleri ile antibakteriyel, hipoglisemik ve total antioksidan aktivitesinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv. Sağlık Bil. Enst., Balıkesir.

Ukrainets, A.I., Pasichniy, V.M., & Zheludenko, Y.V. (2016). Antioxidant plant extracts in the meat processing industry. Biotechnologia Acta, 9(2): 19-27.

Yoon, J.I., Al-Reza, S.M. & Kang, S.C. (2010). Hair growth promoting effect of *Zizyphus jujuba* essential oil. Food and Chemical Toxicology, 48, 1350-1354.

FARKLI VAKSLARLA HAZIRLANAN SOLÜSYONLARIN YUMURTA KAPLAMA MATERYALİ OLARAK KULLANIMININ AĞIRLIK KAYBI ÜZERİNE ETKİSİ

THE EFFECT OF SOLUTIONS PREPARED WITH DIFFERENT WAXES AS EGG COATING MATERİAL ON WEIGHT LOSS

Gözde KILINÇ
Dr. Öğr. Üyesi, Amasya Üniversitesi Suluova Meslek Yüksekokulu
Mustafa AKIN
Petro Yağ ve Kimyasallar San. ve Tic. A.Ş. AR-GE Birimi

ÖZET

İnsan beslenmesinde önemli bir yer tutan yumurtanın üretiminden tüketimine kadar kalitesinin muhafaza edilmesi gerekmektedir. Yumurta doğal yapısıyla pek çok koruma unsurunu içermektedir. Bunlardan birisi de yumurtanın dış kısımda bulunan kütikula denilen yapıdır. Bu tabaka, yumurta kabuğu üzerinde bulunan porları kapattığı için doğal bir koruma sağlamakta ancak zamanla etkisini kaybetmektedir. Bu nedenle farklı muhafaza teknikleri ile yumurta raf ömrünün geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla, Ar-Ge çalışmaları sonrasında elde edilmiş vakslar (karnauba vaks ve şellak) içeren farklı kaplama solüsyonları ile yumurtalar kaplanmıştır. Çalışmada biri kontrol ve diğer 3'ü kaplama grubu olmak üzere 4 farklı grup oluşturulmuştur. Yumurtalar özel bir tavukçuluk işletmesinden günlük olarak temin edilmiş ve her gruptan 60 adet yumurta daldırma yöntemiyle kaplanmıştır. Oda sıcaklığında 4 hafta depolama süresince ağırlık kayıpları saptanmıştır. 1. 2. 3. ve 4. hafta depolama süresince gruplar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olduğu ($p<0.05$) ve kaplanmayan yumurtalara göre ağırlık kaybının önemli olarak azaldığı görülmüştür. Sonuçta farklı vakslarla (karnauba vaks ve şellak) hazırlanan solüsyonların yumurta ağırlığının muhafaza edilmesinde etkili olduğu ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Karnauba Vaks, Şellak, Yumurta Kaplama, Yenilebilir Filmler

ABSTRACT

The egg, which has an important place in human nutrition, needs to be maintained egg quality from production to consumption. Eggs contain many protection components with their natural structure. One of them is the structure called cuticula. This layer provides natural protection as it closes the pores on the egg shell, but loses its effect over time. Therefore, studies are carried out to improve egg shelf life with different preservation techniques. For this purpose, the eggs were coated with different coating solutions prepared from waxes (carnauba wax and shellac) which were obtained after R & D studies. In the study, 4 different groups were formed as one control and 3 coating groups. Eggs were supplied from a special poultry farm and 60 eggs from each group were coated. Weight losses were determined during storage for 4 weeks at room temperature. There was a statistically significant difference ($p <0.05$) between the groups during the 1st, 2nd, 3rd and 4th weeks of storage, and weight loss was significantly reduced compared to the uncoated eggs. As a result, the solutions prepared with different waxes (carnauba wax and shellac) were found to be important in maintaining the egg weight.

Key words: Carnauba Wax, Shellac, Egg Coating, Edible Films

GİRİŞ

Yumurta proteinlerinin neredeyse tamamı vücut proteinlerine çevrilebilmektedir. Bu nedenle yumurta örnek protein olarak kabul edilmektedir (Kızıloğlu vd. 2013). Yumurta A, D, E, K vitaminleri ile B grubu vitaminler (Açıkgöz ve Önenç 2006; Çelebi ve Karaca 2006) ve demir, fosfor, potasyum magnezyum gibi elementlerce zengindir (Boz vd. 2008). Ancak depolama esnasında yumurtanın yapısında fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişiklikler olduğu; iç kalite bozulmalarına duyarlı hale geldiği bildirilmiştir (Bhale vd, 2013; Yüceer vd. 2014). Bu kalite kayıplarının azaltılması için kitosan, mineral yağlar, vakslar gibi çeşitli maddeler ile yumurtalar kaplanmaktadır (Yüceer vd. 2014). Yapılan

çalışmanın amacı, çeşitli kaplama (karnauba vaks, şellak ve maltodekstrin) materyalleri ile yumurtanın kaplanması ve bu kaplama materyallerinin ağırlık kaybı üzerine etkisini belirlemektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan kaplama solüsyonları, Petro Yağ ve Kimyasallar San. ve Tic. A.Ş. AR-GE biriminde geliştirilmiştir. Biri kontrol (K) ve diğer 3'ü kaplama grubu (Fx6, Fx11, Fx12) olmak üzere 4 farklı grup oluşturulmuştur. Fx6 solüsyonu % 10-25 Karnauba vaks, % 5-10 oleik asit, %1,5 NaOH (% 10'luk), % 0,5 gliserol monolaurat ve saf sudan hazırlanmıştır. Fx11 solüsyonu % 10-20 etanol, % 5-10 şellak, % 3-5 amonyak ve saf sudan hazırlanmıştır. Fx12 solüsyonu ise % 20-30 maltodekstrin ve saf sudan hazırlanmıştır.



Şekil 1. Kaplama solüsyonları

Yumurtalar özel bir tavukçuluk işletmesinden günlük olarak temin edilmiştir. Her gruptan 60 adet yumurta daldırma yöntemiyle kaplanmış ve oda sıcaklığında 4 hafta süreyle depolanmıştır. Yumurta ağırlıkları, hassas terazi ile (0,001 gr duyarlılıkta) tartılmış ve 1. hafta, 2. hafta, 3. hafta, 4. hafta yumurta ağırlık kayıpları % olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Yumurtaların kaplanması

Araştırmadan elde edilen verilerin varyans analizi (Tek Yönlü Varyans Analizi) ve gruplar arasındaki karşılaştırmalar (Duncan testi) SPSS 20.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

SONUÇ

1. Hafta, 2. hafta, 3. hafta, 4. hafta yumurta ağırlık kaybı ortalamaları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Yumurta Ağırlık Kaybına Ait Ortalama Değerler

Gruplar	% Ağırlık Kaybı			
	1.Hafta	2.Hafta	3. Hafta	4. Hafta
K	1,16[a]	2,38[a]	3,44[a]	4,39[a]
Fx6	0,43[c]	0,83[d]	1,56[c]	1,23[d]
Fx11	0,59[c]	1,20[c]	1,77[bc]	2,29[c]
FX12	0,79[b]	1,71[b]	2,50[b]	2,31[b]
P	**0,000**	**0,000**	**0,000**	**0,000**

a, b,c: Gruplar arasında anlamlı bir fark vardır

% Ağırlık kaybı değerleri bakımından 1. hafta, 2. hafta, 3. hafta ve 4. haftalarda gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olduğu görülmektedir ($p<0,05$). Tüm haftalarda, kaplanan yumurtaların (Fx6, Fx11, Fx12) kaplanmayan yumurtalara (K) göre % ağırlık kaybının önemli derecede azaldığı tespit edilmiştir ($p<0,05$). Deneme süresince en düşük ağırlık kaybı FX6 grubunda bulunmuştur. Sonuçta, farklı kaplama solüsyonlarıyla kaplanan yumurtalarda kaplanmayan yumurtalara göre ağırlık kaybı önemli derecede azalmıştır.

KAYNAKLAR

Açıkgöz, Z., & Önenç, S.S. (2006). Fonksiyonel yumurta üretimi. Hayvansal Üretim, 47(1): 36-46.

Bhale, S., No, H.K., Prinyawiwatkul, W., Farr, A.J., Nadarajah, K., &Meyers, S.P. (2003). Chitosan coating improves shelf life of eggs. Journal of Food Science, 68(7):2378-2383.

Boz, M.A., Yamak, U.S., & Sarıca, M. (2008). Neden yumurta tüketmeliyiz? IV. Ulusal Zootekni Kongresi, 15-17 Mayıs, bildiriler, 129-135.

Çelebi, Ş., & Karaca, H. (2006). Yumurtanın besin değeri, kolesterol içeriği ve yumurtayı n-3 yağ asitleri bakımından zenginleştirmeye yönelik çalışmalar. Atatürk Üniv. Ziraat Fakültesi Dergisi, 37(2): 257-265.

Kızıloğlu, R., Kızılaslan, H., & Dölek, G. (2013). Ekolojik yumurta ile endüstriyel yumurta tüketim tercihlerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma: Tokat il merkez örneği. Alınteri Zirai Bilimler Dergisi, 24(1): 20-28.

Yüceer, M., & Caner, C. (2014). Antimicrobial lysozyme-chitosan coatings affect functional properties and shelf life of chicken eggs during storage. Journal of the Science of Food and Agriculture, 94(1): 153-162.

EURASIA
3rd INTERNATIONAL CONGRESS OF APPLIED SCIENCES
28-30 June 2019, SIVAS

AMILAZ VE LIPAZ ENZIMLERININ BIRLEŞIK CLEA FORMUNUN SENTEZI[1]

Hasan Zeynel ENDOĞAN
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitütsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 58140 Sivas, Türkiye
Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye
Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye

ÖZET
Çapraz bağlı enzim agregatlarının (CLEA; Cross-Linked Enzyme Aggregates) sentezi, taşıyıcı içermeyen, çözünmeyen formda ve katalitik olarak aktif enzimlerin üretimi için hızlı ve maliyet açısından etkin bir yöntemdir. Bu çalışmada, deterjan ve gıda endüstrisi başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılan hidrolazlar enzim grubunda yer alan amilaz ve lipaz enzimlerini içeren birleşik CLEA biyokatalizörü sentezlenmiştir. Birleşik CLEA sentezinde *Aspergillus oryzae*'dan üretilen α-amilaz ve *Candida rugosa'*dan üretilen lipaz enzimleri, çapraz bağlayıcı ajan olarak gluteraldehit, çöktürücü ajan olarak $(NH_4)_2SO_4$ kullanılmıştır. Birleşik CLEA sentezinde toplam enzim derişimi etkisi incelenmiş ve her bir durumda aktivite değerleri ölçülerek en uygun enzim derişimi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Birleşik-CLEA, Amilaz, Lipaz, Immobilizasyon.

1. GİRİŞ
Enzimler enerji, gıda ve kimya endüstrilerindeki ilgili biyoteknolojik süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte endüstriyel düzeyde yarar sağlayabilmek için endüstriyel enzimlerin kolay ambalajlama ve işletme yöntemlerine, kararlılık ve yeniden kullanım gibi özelliklere sahip olmaları gereklidir. Bu amaçla, enzim immobilizasyonu kullanışlı endüstriyel biyokatalizörleri üretmek için bir araç olarak ortaya çıkmıştır ve endüstriyel süreçlerde enzimlerin başarılı bir şekilde kullanılması için son kırk yıl boyunca kullanılmıştır. Çeşitli immobilizasyon yöntemleri olmasına rağmen bu yöntemler her tür enzimE ve prosese uygulanamaz. İmmobilizasyon için belirli stratejilerin seçimi, enzime özgü sınırlamalar ve kullanılacağı süreç gibi birçok faktöre bağlıdır [1]. CLEA formunda enzimlerin çözünmez yapıda sentezi iki aşamalı bir prosestir. Prosesin ilk aşamasında enzim uygun bir çöktürücü ajan ile çöktürülür, ikinci aşamasında ise çapraz bağlayıcı ajan ile çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sonucunda çözünmeyen formda sentezlenen CLEA biyokatalizörleri, serbest enzime kıyasla birim hacim başına yüksek aktivite sergilerler. Aynı zamanda CLEA biyokatalizörlerinin serbest enzime kıyasla stabilite, kinetik, yeniden kullanılabilirlik özelliklerinin gelişmiş olduğu bilinmektedir. Tek enzimi içeren CLEA sentezine ek olarak son zamanlarda iki veya daha fazla enzimin birlikte çapraz bağlanmasını içeren birleşik çapraz bağlı enzim agregatları olarak adlandırılan yeni bir tür biyokatalizör sınıfı ortaya çıkmıştır. Birden fazla enzimi içeren birleşik CLEA biyokatalizörlerinin tasarımı; kısa döngü süresi, üretimin artması ve ardışık enzimatik tepkimelerde substratın etkin taşınımı gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır [2-4]. Bu çalışmada, deterjan ve gıda endüstrisi başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılan hidrolazlar enzim grubunda yer alan amilaz ve lipaz enzimlerini içeren birleşik CLEA biyokatalizörü sentezlenmiştir ve toplam enzim derişiminin birleşik CLEA aktivitesine etkisi incelenmiştir.

2. YÖNTEM
Bu çalışmada, deterjan ve gıda endüstrisi başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılan hidrolazlar enzim grubunda yer alan amilaz ve lipaz enzimlerini içeren birleşik CLEA biyokatalizörü sentezlenmiştir. Birleşik CLEA sentezinde *Aspergillus oryzae*'dan üretilen α-amilaz ve *Candida rugosa'*dan üretilen lipaz enzimleri, çapraz bağlayıcı ajan olarak gluteraldehit, çöktürücü ajan olarak

[1] Bu çalışma, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) tarafından M-739 proje numarası ile desteklenmiştir.

$(NH_4)_2SO_4$ kullanılmıştır. Lipaz ve amilaz enzimleri öncelikle Na_2HPO_4-$NaH_2PO_4.2H_2O$ tamponu (0.1 M, pH=7.5) içinde çözülmüş, ardından çöktürücü ajan ortama eklenerek 2 h süreyle ve 200 rpm karıştırma hızında 4 ºC'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda ortama gluteraldehit eklenerek çapraz bağlanma tepkimesi 30 min belirtilen sıcaklık ve karıştırma hızında devam ettirilmiştir. Tepkime sonunda örnekler 4 ºC sıcaklıkta 24 h bekletilmiştir. Bu süre sonunda lipaz ve amilaz enzimlerini içeren birleşik CLEA biyokatalizörlerinin çözelti ortamından geri kazanımı için örnekler 10 000 rpm karıştırma hızında, 4 ºC sıcaklıkta 30 min boyunca soğutmalı santrifüj cihazında santrifüjlenmiştir. Bu işlemler sonunda sentezlenen birleşik CLEA örnekleri liyofilize edilmiş ve 4 ºC sıcaklıkta bir sonraki basamağa kadar saklanmıştır [4]. İkili enzim sistemi şeklinde sentezlenen birleşik CLEA aktivitesi, bu sistemi oluşturan amilaz ve lipaz enzimlerinin ayrı ayrı aktiviteleri ölçülerek belirlenmiştir. Amilaz enziminin aktivitesi; 1 mL enzim çözeltisinin nişasta substratı ile 20 ºC'de ve 3 min inkübasyonu sonucunda ortaya çıkan mg maltoz miktarı olarak tanımlanmıştır. Sentezlenen maltoz miktarı, UV spektrometre cihazında (UV-1800, Shimadzu) 520 nm dalga boyunda yapılan analizler ile belirlenmiştir [5]. Lipaz enziminin aktivitesi ise *p*-nitrofenil asetatın lipaz enzimi ile 25 ºC sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı ve 30 min inkübasyonu sonucunda üretilen *p*-nitrofenolün üretim hızı ölçülerek belirlenmiştir [4]. *p*-nitrofenol analizleri UV spektrometre cihazında 404 nm dalga boyunda yapılmıştır.

3. SONUÇLAR

Amilaz ve lipaz enzimlerini içeren birleşik CLEA formunda biyokatalizör sentezinde, amilaz ve lipaz enzimleri kütlece 1:1 oranında kullanılmış ve toplam enzim derişimleri 100, 150 ve 200 mg/mL olacak şekilde taşıyıcı içermeyen birleşik CLEA formları sentezlenmiştir. Birleşik CLEA'yı oluşturan amilaz ve lipaz enzimlerinin aktiviteleri ölçülerek toplam enzim derişiminin etkisi incelenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmış ve ortalama değerleri Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Toplam enzim derişiminin birleşik CLEA aktivitesine etkisi

Toplam enzim derişimi, mg/mL	Amilaz aktivitesi, U/mg	Lipaz aktivitesi, U/mg
100	35.20	167.30
150	37.53	166.34
200	46.50	171.15

Toplam enzim derişiminin 100 mg/mL derişimden 200 mg/mL derişim değerine arttırılması ile amilaz aktivitesi % 32.1, lipaz aktivitesi % 2.30 değerinde artmıştır. Lipaz aktivitesinin toplam enzim derişimi değişiminden çok fazla etkilenmediği, amilaz enziminin ise aktivite değerinin arttığı gözlenmiştir. Toplam enzim derişiminin artmasıyla lipaz aktivitesinin çok fazla değişmemesi ve ekonomik açıdan değerlendirildiğinde en uygun derişim değeri 150 mg/mL olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Velasco-Lozano, S., Lopez-Gallego, F., Mateos-Diaz, J.C., Favela-Torres, E. 2015. Cross-linked Enzyme Aggregates (CLEA) in Enzyme Improvement-A Review, *Biocatalysis*, 1, 166-177.
2. Sheldon, R.A., Schoevaart, R., Van Langen, L.M. 2005. Cross-linked Enzyme Aggregates (CLEAs): A novel and Versatile Method for Enzyme Immobilization (A review), *Biocatalysis and Biotransformation*, 23 (3-4), 141-147.
3. Talekar, S., Joshi, A., Joshi, G., Kamat, P., Haripurkar, R., Kambale, S. 2013. Parameters in Preparation and Characterization of Cross Linked Enzyme Aggregates (CLEAs), *RSC Advances*, 3, 12485-12511.
4. Salgın, S., Salgın, U. 2017. Bioconjugation of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles and Cross-linked Enzyme Aggregates: Characterization and Comparison of CLEAs and Magnetic CLEAs, *Current Nanoscience*, 13 (2) 149-158.
5. Salgın, S. 2011. Effects of ionic environment on the interfacial interactions between *α*–amylase and polyether sulphone membranes, *Surface and Interface Analysis*, 43, 1318-1324.

ÇAPRAZ BAĞLAYICI AJAN DERIŞIMININ BIRLEŞIK CLEA AKTIVITESINE ETKISI[1]

Hasan Zeynel ENDOĞAN
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitütsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 58140 Sivas, Türkiye
Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye
Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye

ÖZET
Bu çalışmada, amilaz ve lipaz enzimlerini içeren birleşik çapraz bağlı enzim agregatı (CLEA) sentezinde çapraz bağlama ajanı glutaraldehitin farklı derişimlerinin (32.6-130.4 mM) CLEA aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir. İkili enzim sistemi şeklinde sentezlenen birleşik CLEA aktivitesi, bu sistemi oluşturan amilaz ve lipaz enzimlerinin ayrı ayrı aktiviteleri ölçülerek belirlenmiştir. Amilaz enziminin aktivitesi 1 mL enzim çözeltisinin içinde 25 ºC'de, 3 min sonucunda ortaya çıkan mg maltoz miktarı olarak tanımlanmıştır. Lipaz enziminin aktivitesi ise *p*-nitrofenil asetatın lipaz enzimi ile 25 ºC sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı ve 30 min inkübasyonu sonucunda üretilen *p*-nitrofenolün üretim hızı ölçülerek belirlenmiştir. İncelenen glutaraldehit derişimleri için CLEA biyokatalizörlerinin kimyasal yapılarında meydana gelebilecek değişimler FTIR analizleriyle belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Birleşik CLEA, Amilaz, Lipaz, Çapraz Bağlayıcı Ajan.

1. GİRİŞ
Çeşitli biyodönüşüm tepkimelerinin katalizlenmesinde enzimlerin bir taşıyıcıya tutuklanarak kullanımı endüstriyel uygulamalarda da yer alan yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. Enzimin bir taşıyıcıya bağlanması veya enkapsülasyonunda katalitik aktivitenin azalması kaçınılmazdır dolayısıyla verim düşüktür. Bu verim düşüklüğünün nedeni katalitik olmayan kütlenin büyük bir oranının (%90-99) işin içine girmesidir. Tersine enzimin kendi arasında çapraz bağlanması taşıyıcı içermeyen yeni bir tutuklama yöntemdir ve tutuklanmış biyokatalizör yüksek bir oranda aktif enzim içerir. Çapraz bağlı enzim agregatlarının (CLEA; Cross-Linked Enzyme Aggregates) sentezi taşıyıcıya bağlama gerektirmeyen, çözünmeyen formda ve katalitik olarak aktif biyokatalizörlerin sentezi için geliştirilmiş bir yöntemdir [1, 2]. CLEA senteziyle ilgili ilk bilimsel çalışma 2000 yılında yayımlanmıştır. Son yıllarda ise çeşitli enzimlerin CLEA formunun oluşturulmasıyla ilgili çalışmaların sayısında artış gözlenmiştir.

Tutuklanmış enzimlerin aktivitesinin çapraz bağlama reaksiyonu ile modifiye edilebildiği iyi bilinmektedir, çünkü substratın enzimin aktif bölgesine erişilebilirliğini etkileyebilir ve bununla birlikte tamamen etkisizleşmesine neden olabilir. Çapraz bağlayıcı ajan olarak glutaraldehit, ticari olarak ucuz ve kolay temin edilebildiği için tercih edilen bir çapraz bağlayıcı maddedir. Glutaraldehit ile enzimlerin çapraz bağlanma tepkimesi kompleks olmasına ve tam olarak mekanizmasının aydınlatılamamasına rağmen, çapraz bağlanma tepkimesinin komşu enzim molekülleri yüzeyindeki serbest amino asit grupları ve gluteraldehitin oligomer veya polimerlerinin bağlanmasını içerdiği bilinmektedir [3]. Çapraz bağlayıcının miktarı, oluşan CLEA'nın aktivitesini, stabilitesini ve partikül boyutunu etkilemektedir. Eğer bu miktar çok düşükse, yeterli çapraz bağlanma gerçekleşmez, suya sızmaya karşı çok esnek ve kararsız olan bir CLEA formu oluşur. Glutaraldehit miktarı çok yüksekse, aşırı çapraz bağlanma enzimin esnekliğinin tamamen kaybına ve düşük aktivite geri kazanımına neden olabilir [4, 5]. Dolayısıyla bu çalışmada, amilaz ve lipaz enzimlerini içeren birleşik CLEA sentezinde çapraz bağlama ajanı glutaraldehitin farklı derişimlerinin (32.6-130.4 mM) CLEA aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir.

[1] Bu çalışma, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) tarafından M-739 proje numarası ile desteklenmiştir.

2. YÖNTEM

Birleşik CLEA sentezinde *Aspergillus oryzae*'dan üretilen α-amilaz ve *Candida rugosa'*dan üretilen lipaz enzimleri, çapraz bağlayıcı ajan olarak glutaraldehit, çöktürücü ajan olarak $(NH_4)_2SO_4$ kullanılmıştır. Lipaz ve amilaz enzimleri öncelikle Na_2HPO_4-$NaH_2PO_4.2H_2O$ tamponu (0.1 M, pH=7.5) içinde çözülmüş, ardından çöktürücü ajan ortama eklenerek 2 h süreyle ve 200 rpm karıştırma hızında 4 ºC'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda ortama glutaraldehit eklenerek çapraz bağlanma tepkimesi 30 min belirtilen sıcaklık ve karıştırma hızında devam ettirilmiştir. Tepkime sonunda örnekler 4 ºC sıcaklıkta 24 h bekletilmiştir. Bu süre sonunda lipaz ve amilaz enzimlerini içeren birleşik CLEA biyokatalizörlerinin çözelti ortamından geri kazanımı için örnekler 10 000 rpm karıştırma hızında, 4 ºC sıcaklıkta 30 min boyunca soğutmalı santrifüj cihazında santrifüjlenmiştir. Bu işlemler sonunda sentezlenen birleşik CLEA örnekleri liyofilize edilmiş ve 4 ºC sıcaklıkta bir sonraki basamağa kadar saklanmıştır [6]. İkili enzim sistemi şeklinde sentezlenen birleşik CLEA aktivitesi, bu sistemi oluşturan amilaz ve lipaz enzimlerinin ayrı ayrı aktiviteleri ölçülerek belirlenmiştir. Amilaz enziminin aktivitesi; 1 mL enzim çözeltisinin nişasta substratı ile 25 ºC'de ve 3 min inkübasyonu sonucunda ortaya çıkan mg maltoz miktarı olarak tanımlanmıştır. Sentezlenen maltoz miktarı, UV spektrometre cihazında (UV-1800, Shimadzu) 520 nm dalga boyunda yapılan analizler ile belirlenmiştir [7]. Lipaz enziminin aktivitesi ise *p*-nitrofenil asetatın lipaz enzimi ile 25 ºC sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı ve 30 min inkübasyonu sonucunda üretilen *p*-nitrofenolün üretim hızı ölçülerek belirlenmiştir, *p*-nitrofenol analizleri UV spektrometre cihazında 404 nm dalga boyunda yapılmıştır [6].

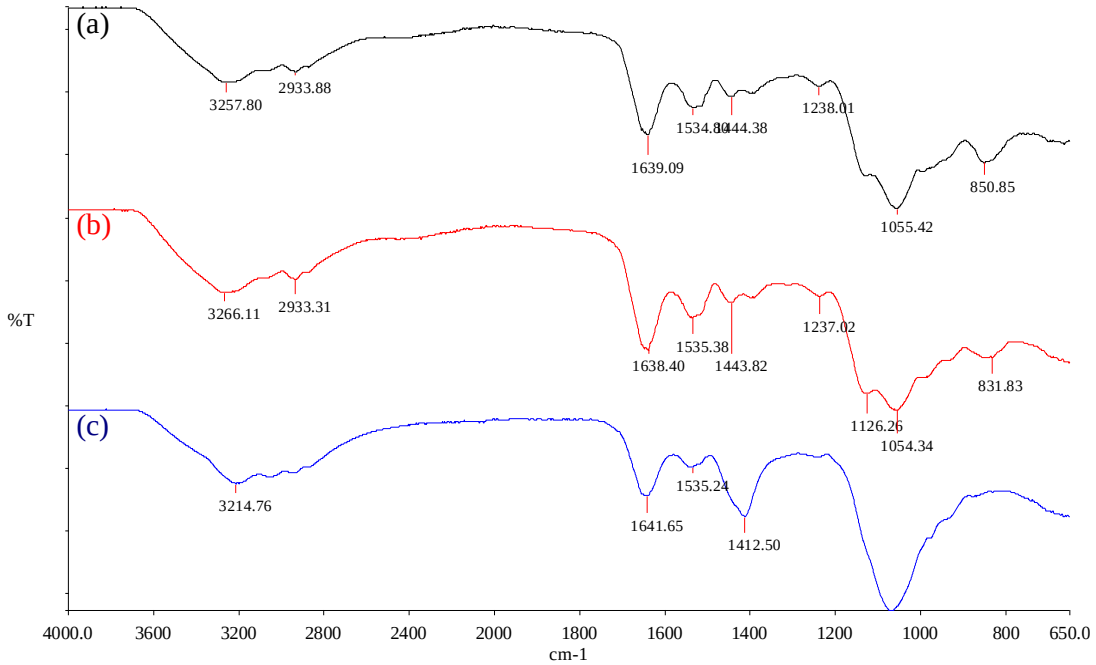
3. SONUÇLAR

Birleşik CLEA sentezinde çöktürme işleminden sonra enzim agregatlarının çapraz bağlayıcı ajan glutaraldehit ile çapraz bağlanma tepkimesinde glutaraldehit derişimi 32.6, 65.2 ve 130.4 mM değerlerinde incelenmiş ve birleşik CLEA aktivitesi ile değişimi Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1 Birleşik CLEA aktivitesinin çapraz bağlayıcı derişimi ile değişimi.

Glutaraldehit derişimi, mM	Amilaz aktivitesi, U/mg	Lipaz aktivitesi, U/mg
32.60	43.84	150.96
65.20	24.80	84.61
130.40	7.75	55.77

Glutaraldehit derişiminin artmasıyla her iki enzim aktivitesinde azalma gözlenmiştir. Glutaraldehit derişiminin 32.6 mM'dan 130.4 mM derişime arttırılmasıyla amilaz aktivitesi % 82.23, lipaz aktivitesi % 63.26 azalmıştır. Sonuç olarak en uygun glutaraldehit derişimi 32.6 mM olarak belirlenmiştir. Şekil 1'de farklı çapraz bağlayıcı derişimlerinde sentezlenen birleşik CLEA'ların FTIR spektrumları sunulmuştur. En yüksek çapraz bağlayıcı derişimi kullanılarak sentezlenen ve en düşük aktivitenin elde edildiği birleşik CLEA'nın FTIR spektrumunda (Şekil 1c) protein yapısına ait temel pik şiddetlerinde (amid I (~1641 cm^{-1}) ve amid II (~1535 cm^{-1})) diğer glutaraldehit derişimlerine göre azalma gözlenmesi CLEA aktivitesindeki azalmayı açıklamaktadır.



Şekil 1. Farklı çapraz bağlayıcı derişimlerinde çoklu-CLEA FTIR spektrumları: (a) 32.6 mM, (b) 65.2 mM ve (c) 130.4 mM.

KAYNAKLAR

1. Roessl, U., Nahalka, J., Nidetzky, B. 2010. Carrier-free immobilized enzymes for biocatalysis, *Biotechnoogyl Letters.* 32, 341–350.
2. Cao, L., LangenL., Sheldon, R. A. 2003. Immobilised enzymes: carrier-bound or carrier-free, *Current Opinion in Biotechnolog*, 14, 387–394.
3. Satar, R., Jafri, M. A., Rasool, M., Ansari S. A**.** 2017. Role of Glutaraldehyde in Imparting Stability to Immobilized β-Galactosidase Systems, *Braz. Arch. Biol. Technol*., 60, 1-12.
4. Sojitra, U.V., Nadar, S.S., Rathod, V.K. 2016. A magnetic tri-enzyme nanobiocatalyst for fruit juice clarification, *Food Chem*istry, 213, 296–305
5. Talekar, S., Joshi, A., Joshi, G., Kamat, P., Haripurkar, R., Kambale, S. 2013. Parameters in preparation and characterization of cross linked enzymeaggregates (CLEAs), *RSC Advances*, 3, 12485–12511.
6. Salgın, S., Salgın, U. 2017. Bioconjugation of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles and Cross-linked Enzyme Aggregates: Characterization and Comparison of CLEAs and Magnetic CLEAs, *Current Nanoscience*, 13 (2) 149-158.
7. Salgın, S. 2011. Effects of ionic environment on the interfacial interactions between *α*–amylase and polyether sulphone membranes, *Surface and Interface Analysis*, 43, 1318-1324

SİKLODEKSTRİN POLİMERLERİN ZETA POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİ

Nagihan SOYER
Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye
Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye
Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ÖZET
Hidrofobik iç kaviteleri sayesinde çeşitli hidrofobik moleküllerle inklüzyon kompleksleri oluşturma yeteneğine sahip siklodekstrin (CD)'ler gıda, tarım, kozmetik, ilaç, tekstil ve çevre gibi birçok alanda endüstriyel uygulamaya sahiptir. CD'ler endüstriyel uygulamalarda, doğrudan ya da çeşitli çapraz bağlayıcılarla tepkimesinden sonra suda çözünür veya çözünmez formda sentezlenen polimerler olarak kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla suda çözünmez formdaki CD polimerler, çeşitli kirleticilerin atık sulardan ayrılmasında yeni bir adsorbent olarak başarıyla uygulanmaya başlanmıştır. Çeşitli organik kirleticilerin CD adsorbentlere adsorpsiyonu; CD'nin yapısındaki hidrofobik kavitenin içerisine hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler, sterik etki ve van der Waals etkileşimleri varlığında inklüzyon kompleksleri oluşturarak adsorban molekülleri alabilmesi ve/veya hidrofilik dış yüzeyine polar molekülleri adsorbe edebilmesi sayesinde gerçekleşmektedir. Bu ara yüzey etkileşimlerinin türü; pH, sıcaklık, gözeneklilik, yüzeydeki doymamış yükler gibi adsorbentin yüzeyine bağlıdır. Bu belirtilenlere ek olarak daha önemli olan adsorbentin yüzey potansiyeli diğer bir ifade ile zeta potansiyelidir. Dolayısıyla bu çalışmada β-CD bazlı polimerler sentezlenerek farklı tuz türlerinde zeta potansiyelleri ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Zeta potansiyeli, β-CD adsorbent, EKA, iyonik çevre.

1. Giriş
Birçok endüstriyel işlemin ürünü olan fenol, benzen ve ağır metaller gibi toksik moleküller yaygın su kirleticilerdir ve endüstriyel atık sularda sıklıkla bulunur. Kirleticiler, biyobozunur yapıda olmadıkları için atık su içerisinde bozunmadan kalmaya devam ederek çevre ve toplum sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaya devam eder. Günümüze kadar artarak gelen bu sorunun çözümünde CD'ler gibi hidrofobik polimer adsorbentler, çeşitli organik ve inorganik moleküllerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılır. α, β ve γ olmak üzere temel 3 ana türü bulunan CD'ler, α-1,4–glikosidik bağı yoluyla birbirlerine bağlanmış glikopiranoz birimlerinden oluşan halkalı oligosakkaritlerdir ve nişastanın enzimatik bozunma tepkimesinden elde edilmesinden dolayı kolay bulunabilirler ve ucuzlardır [1-4]. CD'lerin kesik koni şeklindeki yapıları, hidrofobik bir kavite ve hidrofilik bir dış yüzeyden oluşur ve bu özellikleri sayesinde hem hidrofobik hem de hidrofilik yapıdaki moleküllerin adsorpsiyonunu sağlayarak atık sulardan uzaklaştırılması gereken kirleticilerin çeşitliliğini arttırır. CD'ler suda çözünür yapılarından dolayı endüstriyel atık suların arıtımı işlemlerinde adsorbent olarak doğrudan kullanılamazlar bu nedenle suda çözünmeyen formda üretilmeleri gerekir. Çapraz bağlayıcı varlığında gerçekleşen polimerleşme tepkimesi ile üretilen CD bazlı polimerler, yüksek stabilite ve inklüzyon kompleksi oluşturma kabiliyetinde oldukları için kirleticilerin adsorpsiyon verimliliğini arttırır [5,6]. CD bazlı polimerlerin adsorbent olarak kullanımını sağlayan oluşturdukları inklüzyon kompleksleri ve hidrofilik dış yüzeyinin, kirleticiler ile etkin bir adsorpsiyon gerçekleştirebilmesinde adsorbent ve kirletici arayüzeyinde meydana gelebilecek etkileşimlerin maksimum düzeyde olması gerekir. CD bazlı adsorbent ve kirletici arayüzeyindeki etkileşimlerin belirlenmesinde ise adsorbentin, yüzey yükünün ölçüsü olan zeta potansiyelinin ölçülmesi uygun kirleticinin seçilmesinde etkin bir adsorpsiyonun sağlanmasına yönelik olarak önemli bir ön işlem olarak uygulanmalıdır.

2. Deneysel Yöntem
CD polimerler, Salgın vd (2016) yapmış olduğu çalışma temel alınarak bazik ortamda CD ile epiklorohidrinin tepkimesi sonucunda sentezlenmiştir [7]. Suda çözünmeyen formdaki β-CD bazlı

adsorbentlerin zeta potansiyelleri elektrokinetik analizör (EKA; electrokinetic analyzer, SurPASS, AntonPaar GmbH) cihazında ölçülmüştür. β-CD adsorbentler silindirik ölçüm hücresine yerleştirildikten sonra ölçüm hücresi her iki tarafından elektrotlar ile temas edecek şekilde sisteme takılmıştır. Akım potansiyeli yöntemi kullanılarak ölçülen adsorbentlerin zeta potansiyelleri, silindirik ölçüm hücresi içerisindeki adsorbentler ile çözelti arayüzeyindeki elektriksel özellikler esas alarak belirlenmiştir. Akım potansiyeli, çözelti içerisindeki iyonların ölçüm hücresi boyunca basınç yardımıyla akışı sırasında hücrenin iki ucu arasında meydana gelen basınç farkı sonucu oluşur ve Fairbrother-Mastin denklemi (Denklem (1)) aracılığıyla zeta potansiyeli ile ilişkilendirilebilmektedir [8].

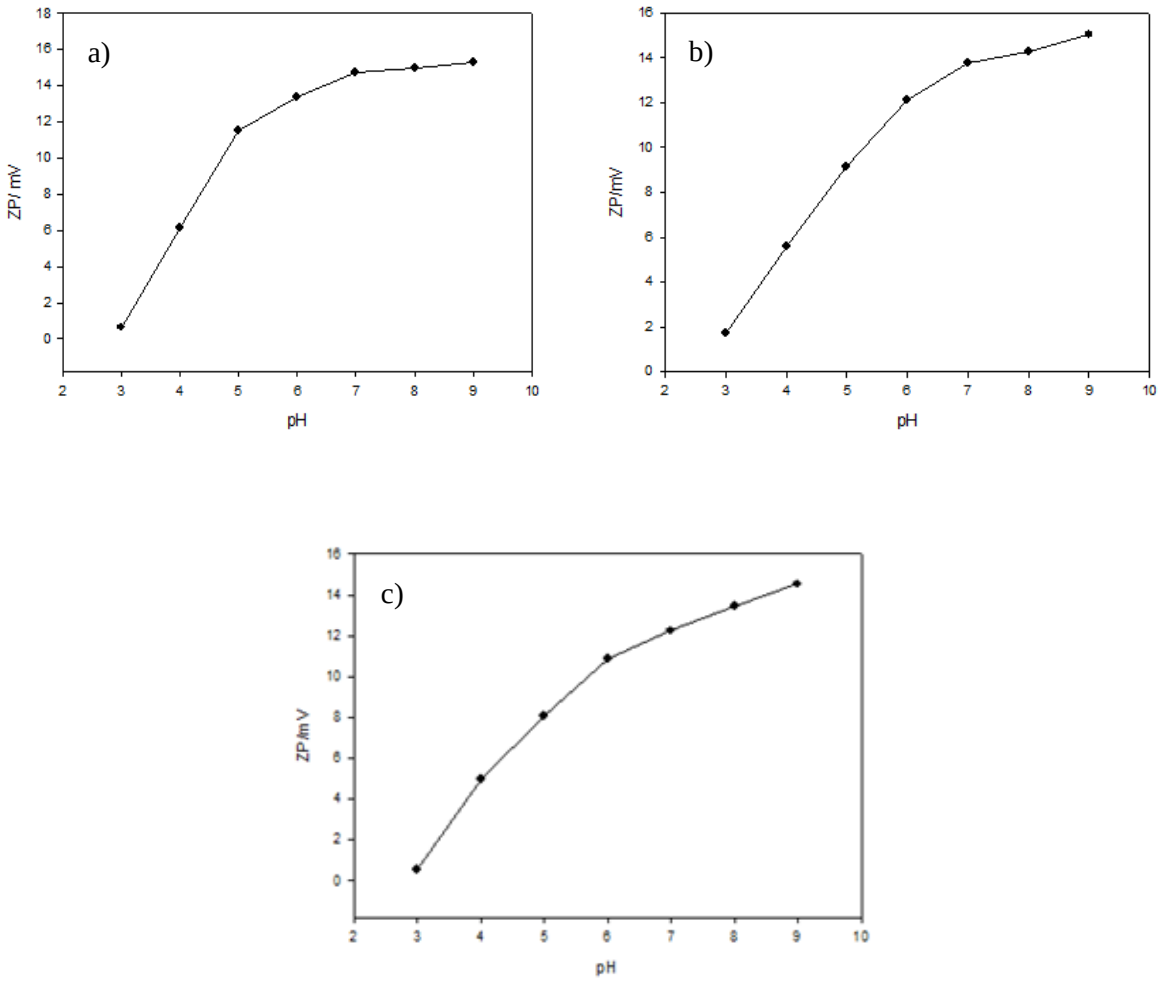
$$\zeta = \frac{d\,E_S}{d\,P}\frac{\mu}{\varepsilon\varepsilon_0}\lambda_b \qquad (1)$$

Denklem (1)'de; ζ zeta potansiyeli, dEs/dP basınçla akım potansiyelinin değişimi, μ elektrolit vizkozitesi, ε elektrolitin dielektrik sabiti, ε_o vakum geçirgenliği ve λ_b yığın elektrolit çözeltisinin iletkenliğini göstermektedir.

Farklı iyonik çevre olarak seçilen 0.001 M derişimindeki KCl, NaCl ve $MgCl_2$ ortamlarında pH=3-9 aralığında tek nokta ölçüm yöntemi ile β-CD adsorbentlerin zeta potansiyelleri (ZP) belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında 0.1 M derişimindeki HCl ve KOH kullanılmıştır.

3. Sonuç

Üretilen β-CD adsorbentlerin farklı iyonik çevre olarak belirlenen KCl, NaCl ve $MgCl_2$ ortamlarında pH=3-9 aralığında zeta potansiyelleri ölçülmüştür (Şekil 1). β-CD adsorbentlerin pH=3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 değerlerinde ölçülen zeta potansiyelleri sırasıyla, KCl için; 0.641, 6.150, 11.542, 13.378, 14.697, 14.987 ve 15.30 mV, NaCl için; 1.688, 5.614, 9.040, 12.121, 13.754, 14.285, ve 15.03 mV ve $MgCl_2$ için; 0.541, 4.974, 8.050, 10.874, 12.237, 13.450 ve 14.522 mV olarak belirlenmiştir. Her bir iyonik çevre içerisinde benzer olarak pozitif zeta potansiyeline sahip β-CD adsorbentlerin, pH değeri arttıkça zeta potansiyellerinde de bir miktar artış olduğu görülmektedir. Zeta potansiyelinin yüzeydeki yük miktarının bir ölçüsü olması tanımına bağlı olarak, atık sularda da deneysel olarak belirlenen iyonik çevrelerdeki iyonlara benzer iyonlar olmasından dolayı üretilen β-CD adsorbentlerin atık su ortamında pozitif yüzey yüklü olması bir sonraki aşama olabilecek kirleticilerin giderilmesi işleminde negatif yüklü kirleticilerin adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 1. β-CD adsorbentlerin farklı iyonik ortamlarda pH ile ZP'lerinin değişimi: a) KCl, b) NaCl ve c) $MgCl_2$.

Kaynaklar

[1] Crini, G. and Morcellet, M., Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins, J. Sep. Sci., 2002, 25, 789-813.
[2] Mamba, B.B., Krause, R.W., Malefetse, T.J. and Nxumalo, E.N., Monofunctionalized cyclodextrin polymers for the removal of organic pollutants from water, Environ Chem Lett, 2007, 5, 79-84.
[3] Del Valle, E.M.M., Cyclodextrins and their uses: a review, Process Biochemistry, 2003, 3-7.
[4] Szejtli, J., Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes, Journal of Materials Chemistry, 1997, 575-587.
[5] Crini, G., Review: A History of Cyclodextrins, Chem. Rev., 2014, 114, 10940-10975.
[6] Gidwani, B. and Vyas, A., Synthesis, characterization and application of epichlorohydrin-β-cyclodextrin polymer, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 114, 130-137.
[7] Salgın, S., Salgın, U. and Ayluçtarhan, M., Synthesis of β-cyclodextrin-epichlorohydrin nanospheres: Its application for removal of p-nitrophenol, American Chemical Science Journal, 2016, 16, 4, 1-10.
[8] Salgın, S., Salgın, U. and Tuzlalı, N., Determination of correct zeta potential of polyether sulfone membranes using CLC and AGC: Ionic environment effect, Desalination and Water Treatment, 2016, 57, 54, 26031-26040.

KUŞBURNU TOHUMU YAĞININ SÜPERKRİTİK CO_2 EKSTRAKSİYONU

Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye
Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ÖZET
Kuşburnu meyvelerinin girdi olarak kullanıldığı değişik gıda ürünlerinin işlenmesinde yan ürün olarak ortaya çıkan tohumlar, katma değeri yüksek bileşikler açısından oldukça zengindir. Türlerine bağlı olarak kuşburnu tohumları yaklaşık olarak kütlece %10 yağ içeriğine sahip olup bunun yaklaşık %0.3'ü uçucu özellikteki yağlardan oluşur. Yüksek oranda doymamış yağ asitlerine sahip olan kuşburnu tohumu yağı [%15−20 C18:1, %44–50 18:2 (ω-6) , %30–35 18:3 (ω-3) ve %2 20:4 (ω-6)] son yıllarda yaralanmış dokuları iyileştirici, güçlendirici ve hücre yenileyici gibi potansiyel özelliği nedeniyle farmasötik ve kozmetik sektöründe "*anti aging*" ajan olarak özel ilgi görmektedir. Bu çalışmada, organik kuşburnu marmeladı üretiminde yan ürün olarak açığa çıkan ısıl işlem görmüş *Rosa canina* L. türü kuşburnu meyvelerinin tohumlarındaki yağın süperkritik CO_2 ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Süperkritik koşullardaki çevre dostu akışkanlar ile katma değeri yüksek ürünlerin geri kazanım süreçleri endüstriyel açıdan stratejik proseslerin geliştirilmesinde büyük öneme sahiptir. Kuşburnu tohumu yağının süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecine ekstraksiyon basıncı (200-400 bar) ve ekstraksiyon sıcaklığı (40-60 °C) gibi temel ayırma parametrelerinin ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Deneylerde 355-500 µm tanecik boyut aralığına sahip öğütülmüş kuşburnu tohumları kullanılmıştır. Süperkritik CO_2 akış hızı ise 0.045 L/h'de sabit tutulmuştur. Ekstraksiyon basıncının 200 bar olduğu koşullarda ve incelenen tüm sıcaklık koşullarında 300 min sonunda ulaşılan %ekstraksiyon verim değerlerinin %14.2 g yağ/g inert katı olarak saptanan Soxhlet ekstraksiyon verim değerinden daha az olduğu saptanmıştır. Ancak ekstraksiyon basıncının 300 bar ve üzerindeki basınç koşullarında ve incelenen tüm sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen süperkritik CO_2 ekstraksiyon süreçlerinde ise 300 min işletme süresi sonunda ise %16.48 g yağ/g inert katı olarak belirlenen ekstraksiyon verim değerlerine ulaşılmıştır. Hekzan ile gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyon işleminin yanı sıra süperkritik CO_2 ekstraksiyon işlemi ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde elde edilen kuşburnu tohumu yağılarının bileşiminde önemli bir değişim saptanmamıştır. Kuşburnu tohumu yağının ortalama yağ asidi bileşimi; %2.47 C16:1, %1.98 C18:0, %20.59 C18:1, %47.65 C18:2 (ω-6), %20.15 C18:3 (ω-3) ve %0.98 C20:4 (ω-6) olarak belirlenmiştir. Tohumdaki yağın yaklaşık %90'ı doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kuşburnu Tohumu Yağı, Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, Süperkritik CO_2.

GİRİŞ
Dünyada kuşburnu meyvesi Avrupa, Kuzeybatı Afrika ve Batı Asya'da doğal olarak kendiliğinden yetişen ya da tarım uygulamaları sonucu yetiştirilen bir bitkisel ürünüdür. Ülkemizde 27 farklı türde kuşburnu meyvesi yetişmektedir. Parlak kırmızı renge sahip olan kuşburnu meyvelerinin tohumları tüylü bir matris içerisinde bulunur. Yüksek besin değeri ve yüksek katma değerlikli ürün içerikleri nedeniyle kuşburnu meyveleri özellikle biyoteknoloji sektörlerinde özel ilgi görmektedir. Türlerine bağlı olarak meyveleri 10–60 adet tohum içerir. Tohumlar kütlece %10 yağ içermekte olup bu yağın yaklaşık %0.3'ü ise uçucu özelliktedir. Yüksek oranda doymamış yağ asit içeriğine sahip olan kuşburnu tohumu yağının bileşiminde; %15−20 oleik asit, %44–50 linoleik asit, %30–35 linolenik asit ve %2 araşidonik asit bulunmaktadır [1]. Kozmetik sektöründe kuşburnu tohumu yağı içerikli birçok ürün, yüzdeki leke ve akne izlerinin azalmasında ya da giderilmesinde ve ayrıca cildin yenilenmesinde yardımcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Genel vücut bakımında deride elastikiyet arttırıcı, nemlendirici ve pürüzsüzleştirici özelliği nedeniyle masaj yağı olarak da kullanılmaktadır. Medikal açıdan özellikle göz ve ağız çevresindeki kırışıklıkları ve güneş yanıkları nedeniyle oluşan yara izlerinin giderilmesinde, kılcal damar çatlamalarını önlemede, UV ışınları nedeniyle oluşan pigmentasyon

etkisinin giderilmesinde de kullanılmaktadır. Son yıllarda kuşburnu yağının yaralanmış dokuları iyileştirici, güçlendirici ve hücre yenileyici gibi potansiyel özelliği nedeniyle ilgili kozmetik ürünlerde bir "*anti aging*" ajan olarak özel ilgi görmektedir.

Yağlı tohumlardan yağların geri kazanımları geleneksel çözücü ekstraksiyonu, presleme ya da soğuk presleme yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda, üründe hekzan kalıntısı nedeniyle bazı Avrupa Birliği ülkeleri, Kanada ve ABD'de organik çözücü ekstraksiyon ile yağların geri kazanımını yasaklanmıştır. Toksik özelliğe sahip hekzan ile gerçekleştirilen çözücü ekstraksiyon süreçlerinde çözücünün üründen tam olarak ayrılamaması, ekonomik olmaması ve ayırma süreçlerinde birden fazla proses basamağı içermesinden dolayı işletme maliyetleri açısından üretilen yağın maliyetini de arttırmaktadır [2]. Kimyasal çözücü kullanmaksızın yağların geri kazanım süreçleri arasında yer alan presleme ya da soğuk presleme yöntemlerinde ise yağlı tohum posalarındaki yağ miktarı yaklaşık olarak kütlece %10–15 civarındadır [3]. Bu miktar ekonomik açıdan katma değeri yüksek ve kıtlığı olan ürünlerde, ürünün atık içinden geri kazanımını zorunlu hale getirmektedir. Presleme ve soğuk presleme yöntemi ile elde edilen yağ yüksek saflıkta olmasına karşın elde edilen ürün verimi düşüktür. Son yıllarda üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı süperkritik CO_2 ekstraksiyonu belirtilen darboğazların çözümüne yönelik alternatif bir ayırma yöntemidir. Ilımlı kritik sıcaklık (T_c=31.1ºC) ve kritik basınca (P_c=73.76 bar) sahip olan CO_2 çevre etkileri açısından bir "*green solvents*" olarak özel ilgi görmektedir. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri ve taşınım karakteristikleri dikkate alındığında; yoğunlukları sıvılara, viskozite ve difüzyon katsayıları ise gazlarınkine benzer özelik gösterir. Yüksek yoğunluklarından dolayı çözme güçleri organik çözücü performansına yakındır. Moleküler düzeyde momentum ve kütle aktarım karakteristikleri ise gaz ya da buhar özelliklerine yakındır. Gazlara benzer düşük viskoziteleri nedeniyle proseste akışkanın taşınımı için gerekli pompalama masraflarını azaltır ve böylece proseste enerji optimizasyonu açısından önemli avantajlar sağlar. Bunun yanı sıra sıfıra yakın yüzey gerilimleri de gözenekli katı yapılara penatrasyon yöteneği kazandırır [4].

Çalışmada, kuşburnu tohumu yağının süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecinde; ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon basıncı gibi temel ayırma parametrelerinin ekstraksiyon verimine etkisi araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyaller

Organik kuşburnu marmelatı üretiminde yan ürün olan Rosaceac familyasının alt türünde yer alan *Rosa canina* L. meyvelerinin tohumları İlay-Öztemiz Tarım Orman Gıda Ltd. Şti. (Sivas) firmasından temin edilmiştir.

Ekstraksiyon Öncesi Ön İşlemler

Kuşburnu meyve tohumları dışındaki materyaller ayıklandıktan sonra tohumlar önce saf su ile yıkanmış ve daha sonra atmosfer koşulları altında sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş tohumların öğütme işlemi laboratuar ölçekli bir değirmeninde (Polymix PX–MFC 90D Model, Kinematica AG) gerçekleştirilmiştir. Bu öğütme işleminde hammer-grinding attachment ve delik çapları 1.5 mm bir elek aparatları kullanılmıştır. Daha sonra bir titreşimli elek sallayıcı (Retsch, Vibratory Sieve Shaker AS 200 control, Rheinische) 355-500 µm tanecik boyut dağılımınsa sahip fraksiyonlar kapalı plastik bir torba içerisinde 4ºC'de buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Tohumların Nem Miktarının Belirlenmesi

Tohumların nem içeriği ISO-665standardına göre belirlenmiştir [5]. Tohumlardaki uçucu bileşen ve nem içeriği %wt. 6.7±0.1 olarak saptanmıştır.

Tohumlarda Yağ Miktarının Belirlenmesi

Kuşburnu tohumlarındaki yağ içeriği *n*-hekzanın çözücü olarak yel aldığı Soxhlet cihazında ISO-659 standardına göre gerçekleştirilmiştir [6]. Tohumların ortalama yağ içerikleri yaş temel üzerinden sırasıyla %13.2±0.7 ve kuru temel üzerinden ise kütlece %14.2±0.7 olarak saptanmıştır.

Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Kuşburnu tohumlarındaki yağının süperkritik akışkan ekstraksiyon süreci; katı faza göre kesikli ve süperkritik çözücü fazına göre sürekli olarak işletilen ISCO marka SFX 220 model süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 316-SS çelikten imal edilmiş 10 mL ekstraksiyon kolonu içine yaklaşık 3.25 g öğütülmüş kuşburnu tohumu kullanılmıştır. %99.9 saflıkta sıvı CO_2 HABAŞ Company (İzmir) firmalarından satın alınmıştır.

Yağ Asitlerinin Analizi

Kuşburnu çekirdeği yağının bileşimini oluşturan yağ asitlerinin analizlenebilmesi için ekstrakte edilen yağlar IUPAC 2.301 yöntemine göre yağ asidi metil esterlerine dönüştürülmüştür [7]. Yağ asidi metil esterleri FID dedektör ile donatılmış Shimadzu GC2010 Model gaz kromatografi sisteminde analizlenmiştir. Kapiler kolon olarak TR-CN100, (%100 poly(bicyanopropyl)siloxane, 60m×0.25mm×0.2µm) kullanılmıştır. *n*-Heptanda çözünmüş 1 µL yağ asidi metil esterleri split modda (1:100) sisteme enjekte edilmiştir. Dedektör ve enjeksiyon sıcaklığı 300 ºC'da sabit tutulmuştur. Fırın sıcaklığı ilk 7 min süresince 90ºC olup 240ºC'a 5ºC/min artış ile yükseltilmiş ve son olarak 15 min süresince 240 ºC izotermal koşullarda analiz gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 1.4 bar'da %99.995 saflıkta He (HotGrup AŞ.) kullanılmıştır. Supelco GLC-10 FAME*mix* çalışmada yağ asidi metil esteri standardı olarak kullanılmıştır. Yağ bileşimleri herhangi bir korelasyon faktörü kullanılmadan kromatogramda yer alan piklerin alanlarından yararlanarak hesaplanmıştır.

DENEYSEL BULGULAR

Kuşburnu tohumu yağının süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine proses parametrelerinin etkisi incelenirken grafiklerde tanımlanan "% ekstraksiyon verimleri" birim inert (hem yağ hem de nem+uçucu bileşen içermeyen) katı tohum kütlesi başına ekstrakte edilen yağ kütlesi olarak tanımlanmıştır.

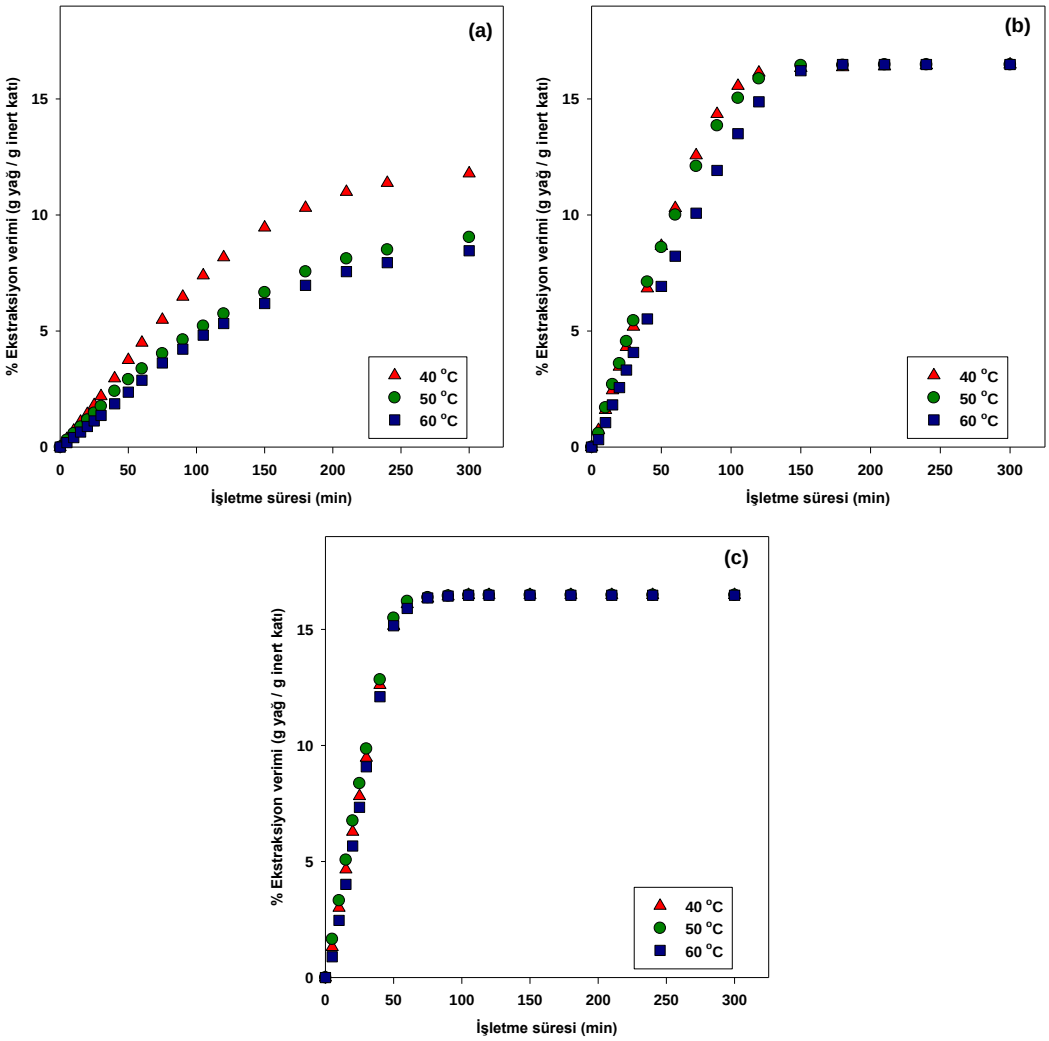
Ekstraksiyon Sıcaklığı ve Basınç Etkisi

Kuşburnu tohumu yağının ekstraksiyon verimine ekstraksiyon sıcaklığı ve basıncının etkisi sırasıyla; 40-60ºC ve 200- 400 bar aralığında incelenmiştir. Deneyler 355-500 µm tanecik çapına sahip kuşburnu tohumları kullanılmış ve süperkritik CO_2 hacimsel akış hızı ise 0.045 L/h değerinde sabit tutulmuştur.

200 bar sabit basınçta, 40-60 ºC sıcaklık aralığında gerçekleştirilen süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecinde elde edilen ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değişimi Şekil 1a'de gösterilmiştir. Bu süreçte 300 min sonunda ulaşılan ekstraksiyon verimlerinin, %14.2 g yağ/g inert tohum olarak saptanan Soxhlet ekstraksiyon verim değerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni düşük basınç koşullarına yağın süperkritik CO_2 içindeki düşük çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Basınç altında yoğunlaştırılmış gazların çözme güçleri sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olup çözünenin, sıcaklığın artmasıyla çözünenin basınçlandırılmış gazdaki çözünürlükleri azalmaktadır. 200 bar sabit basınçta sıcaklığın artmasıyla süperkritik CO_2'in yoğunluğu 40 ºC için 847 kg/m^3, 50 ºC için 791 kg/m^3 ve 60 ºC için 729 kg/m^3 dür. Bu bağlamda, düşük basınç koşulunda sıcaklığın artması ile 300 min ekstraksiyon süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verimlerinin azaldığı görülmektedir. İncelenen işletme süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verim değerleri; 40 ºC için %11.79 g yağ/g inert tohum, 50ºC için %9.04 g yağ/g inert tohum ve 60ºC için %8.46 g yağ/g inert tohum'dur. Elde edilen bulgular ve ekstraksiyon profilleri incelendiğinde, tohumlardaki yağın tamamının ekstrakte edilebilmesi için daha uzun süreli bir işletme süresine gereksinim duyulmaktadır.

300 bar sabit basınçta ve 40-60 ºC sıcaklık aralığında gerçekleştirilen süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecinde elde edilen ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değişimleri sırasıyla Şekil 1b'de gösterilmiştir. Elde edilen ekstraksiyon verim değerleri Soxhlet ekstraksiyon sürecinden elde edilen ekstraksiyon verim değerine 150 min'da ulaşmaktadır. 400 bar sabit basıç ve 40-60 ºC sıcaklık aralığında gerçekleştirilen süperkritik CO_2 ekstraksiyon süreçlerinden elde edilen ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değişimleri ise Şekil 1c'de gösterilmiştir. Ekstraksiyon basınının 300 bar

olduğu koşullardan farklı olarak, 400 bar sabit basınç altında % ekstraksiyon verim değerlerinin işletme süresi ile değişimleri dikkate alındığında incelenen tüm sıcaklık koşullarında benzer bir profile sahip olduğu görülmektedir. Reverchon ve ark. (2000) benzer ekstraksiyon profillerini 413.7 bar sabit basınç altında 790 µm ortalama tanecik çapına sahip kuşburnu tohumlarının kullanıldığı ve 0.36 kg/h süperkritik CO_2 akış hızında ekstraksiyon sıcaklığının 40, 50 ve 70°C olduğu koşullarda elde etmişlerdir [8]. Eggers ve ark. (2000) ise 500 bar ve üzerindeki ekstraksiyon basıncında gerçekleştirilen ayırma işleminde ekstraksiyon sıcaklığının ekstraksiyon verimine önemli bir etkisi olmadığını bildirmişlerdir [9]. 400 bar sabit basınçta, kuşburnu tohumlarındaki yağın süperkritik CO_2 ile ekstraksiyon sürecinde 75 min optimum işletme süresi olarak belirlenmiştir. Belirtilen süre sonunda kuşburnu tohumlarından ekstrakte edilen yağ için % ekstraksiyon verimi 16.48 g yağ/g inert katı olarak saptanmıştır.



Şekil 1. Ekstraksiyon verimine ekstraksiyon basıncı ve sıcaklığının etkisi:
a) 200 bar, **b)** 300 bar, **d)** 400 bar.

Yağ Asidi Bileşimine Ekstraksiyon Süreçlerinin Etkisi

n-Hekzan ile gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyonu ve süperkritik CO_2 ekstraksiyonu (355-500 µm , 40 °C, 300 bar, 0.045 L/h) ile elde edilen kuşburnu tohumu yağlarının bileşimindeki yağ asitlerinin analizi gaz kromatografi cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1'dende görüldüğü gibi her iki ekstraksiyon yöntemiyle gerçekleştirilen ayırma işleminde kuşburnu tohumu yağının bileşiminde önemli bir değişimin olmadığı saptanmıştır. Kuşburnu tohumu yağının ortalama yağ asidi bileşimi; %2.47 palmitik asit, %1.98 stearik asit, %20.59 oleik asit, %47.65 linoleik asit, %21.15 linolenik asit ve %0.98 araşidik asit ve diğerleri olarak belirlenmiştir. Kuşburnu tohumlarından ekstrakte edilen yağlar

dikkate alındığında doymamış yağ asitlerinin (oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit) doymuş yağ asitlerine (palmitik asit, stearik asit ve araşidik asit) oranları ortalama olarak 16.46dır. Yağın ortalama %5.43'ü doymuş yağ asitlerinden oluşurken %89.39'u doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır. Elde edilen yağ asidi bileşimleri literatüründe yer alan çalışmalardaki yağ asidi bileşimlerinin farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni kullanılan kuşburnu tohumu türlerindeki farklılıklardan ve farklı bölgelerde yetiştirilmesinden kaynaklanmış olmasıdır.

Çizelge 1. Ekstraksiyon süreçlerinin yağ asidi bileşimine etkisi.

	Ekstraksiyon Süreci	
	Soxhlet ekstraksiyonu	Süperkritik CO_2ekstraksiyonu
Yağ asitleri	% Yağ asidi bileşimi	
Palmitik asit (C16:0)	2.52	2.42
Stearik asit (C18:0)	1.87	2.08
Oleik asit (C18:1)	20.68	20.50
Linoleik asit (C18:2)	46.98	48.31
Linolenik asit (C18:3n3)	21.88	20.42
Araşidik asit (C20:0)	0.97	0.98

KAYNAKLAR

1. D'Amelio F.S.Sr. (1998). Botanicals: A Phytocosmetic Desk Reference, CRC Press, Boca Raton, 376p.
2. Temelli, F. (2009). Perspectives on Supercritical Fluid Processing of Fats and Oils, The Journal of Supercritical Fluids, 47, 583-590.
3. Uğur S., Sema S. Derya D.E., Gamze U. (2016). Oil recovery in rosehip seeds from food plant waste products using supercritical CO_2 extraction, The Journal of Supercritical Fluids, 118, 194-202.
4. Brunner, G**.** (1994). Gas Extraction, Steinkopff Darmstadt Springer, New York, 387p.
5. ISO 665: Oilseeds–Determination of Moisture and Volatile Materials Content International Organization for Stardardization. Geneva, Switzerland (2000).
6. ISO 659: Oilseeds – Determination of Oil Content (Reference Method) International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland (2009).
7. IUPAC 2.301. Preparation of the Fatty Acid Methyl Esters Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 151p.
8. Reverchon, E., Kaziunas, A. ve Marrone, C. (2000). Supercritical CO_2 extraction of hiprose seed oil: experiments and mathematical modeling. Chemical Engineering Science, 55, 2195–2201.
9. Eggers. R., Ambrogi, A. ve von Schnitzler, J. (2000). Special features of SCF solid extraction of natural products: deoiling of wheat gluten and extraction of rosehip oil, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 17 329–334**.**

ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİK BİSFENOL A'NIN ATIK SULARDAN GİDERİMİ

Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye
Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ÖZET
Endokrin bozucu bileşik Bisfenol A polikarbonat plastiklerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Polikarbonat plastikleri otomobil aksamlarının üretiminde, gıda sanayinde kullanılan konverse kutularının iç kaplamalarında, plastik şişe ve ambalaj üretiminde, optik fiber üretiminde ve elektronik ekipmanların yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bisfenol A'ya olan küresel talep; 2013 yılında yaklaşık 7 milyon ton iken 2020 yılına kadar bu talebin yaklaşık 9.62 milyon tona ulaşması beklenmektedir. Günümüzde nüfus artışından kaynaklı olarak endüstrileşmedeki hızlı büyüme sonucu endokrin bozucu bileşiklerin proses sınırları dışına deşarj yoluyla çevreye salımı nedeniyle önemli çevre ve sağlık sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Endokrin bozucu bileşikler, endokrin sistemlerini bozabilmekte ve hem sucul yaşamı hem de insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Bu bileşikler doğal hormonların aktivitesini bloke edebilmekte ya da taklit edebilme potansiyeline sahip olup özellikle üreme sistemlerine müdahalesi sonucu doğurganlığın azalmasına yol açabilmektedir. Son zamanlarda içme suyunda saptanan endokrin bozucu bileşikler ciddi bir sorun olarak ortaya çıkmıştır. Bisfenol A içerikli endüstriyel atıklar geleneksel su arıtma tesislerinde tam olarak giderilemediğinden biyolojik yığın ortamlarında birikimi gerçekleşmektedir. Amerika Birleşik Devletlerinde atık suların dış ortama salımı sonucu yaklaşık olarak 45.6 ton/yıl Bisfenol A salımı gerçekleşmektedir.

Son zamanlarda β-siklodekstrin bazlı polimerik adsorbanların yüksek mekanik dayanımı, yüksek yüzey alanı ve uygun rejenerasyon süreçleri ile yeniden kullanılabilirlik potansiyelleri nedeniyle atık sulardaki organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin adsorbanler olarak kabul edilmiştir. Sudaki çözünürlükleri sebebiyle β-siklodekstrinin doğrudan arıtma işleminde kullanılamazlar. Bu nedenle, β-siklodekstrinler çeşitli çapraz bağlayıcı ajanlar ile gerçekleştirilen kimyasal sentez sonucunda oluşturulan nano/mikro-gözenekli küre formları kullanılır. Bu formdaki β-siklodekstrin bazlı nano/mikro-gözenekli süngerlere fenolik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılmasında potansiyel bir adsorbandır.

Bu çalışmada, epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış β-siklodekstrin bazlı polimerlere sulu çözeltisinden Bisfenol A'nın adsorpsiyon sürecine etki eden ortam bileşimi ve işletme parametrelerinin ayırma verimine etkisi kesikli olarak işletilen sistemlerde araştırılmıştır. Bisfenol A'nın β-siklodektrin bazlı polimerlere adsorpsiyon sürecinde boyutları dağılımı 150-500 µm arasında değişen adsorbanlardan 0.45 g kullanılmıştır. Ayırma etkinliği açısından 200 rpm ve 25 ^{o}C'de en uygun başlangıç Bisfenol A derişiminin etkisi 25-150 ppm aralığında incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bisfenol A, β-Siklodektrin Bazlı Polimer, Adsorpsyon Prosesi.

GİRİŞ
Aromatik halkalarında genellikle difenilmetandan türetilen iki hidroksil fonksiyonel gruba sahip kimyasal bileşikler kategorisi bisfenoller olarak adlandırılır. Günlük yaşamımızda en yaygın kullanılan bisfenol analogları arasında Bisfenol A, Bisfenol B, Bisfenol E, Bisfenol F ve Bisfenol S yer almaktadır. Bu bileşikler genellikle monomer, yumuşatıcı, renk geliştirici olarak kullanılmaktadır. 1950'lerde ekonomik olması, şeffaf özelliği, yüksek mukavemeti ve ayrıca hem kimyasal maddelere karşı yüksek direnç göstermesi hem de sıcaklığa karşı yüksek toleransı nedeniyle Bisfenol A içerikli polikarbonat plastik malzemelerin üretimi hızla artmış ve dünyada en sık üretilen ve kullanılan kimyasal bileşiklerden biri haline gelmiştir. Bisfenol A polikarbonat plastik ve epoksi reçinelerinin üretiminde kullanılan temel kimyasal bileşiktir. 2020 yılına kadar Bisfenol A'ya olan küresel talebin yaklaşık 9.62 milyon tona

ulaşması beklenmektedir. Günümüzde üretilen Bisfenol A'nın yaklaşık %70'i optik, medya, otomotiv, elektrik konstrüksiyo, paketleme, diş macunları, bebek biberonları ve tıbbi malzemeler gibi ve yaklaşık % 20'si ise metalik kutuların iç yüzeylerini yiyecek ve içecek üniteleri kaplanması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca polivinil klorür su borusu duvarları için da bir kaplama ve yapıştırıcı olarak da yaygın kullanım alanına sahiptir [1].

Bisfenol A doğrudan ya da girdi olarak değişik uygulamalarına olan talebin artması insan ve ekosistem üzerine ciddi etkiler oluşturmaya başlamıştır. Bu bileşiklerin doğaya salınımı değişik kirletici kaynaklardan kaynaklanmaktadır. Kimyasal üretim endüstrileri ve atık su arıtma tesislerinde kirleticilerin depolaması sonucu çevrenin kirlenmesi birincil kaynak sayılmaktadır. Hatta yeraltında var olan plastiklerin bile zamanla bozulması da bu kaynaklar arasındadır. Bisfenol A ve diğer bisfenolik bileşiklere maruz kalma sonucu canlıların üreme sistemlerinin işlevleri etkilenebilmektedir.Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) Bisfenol A'yi endokrin bozucu kimyasal olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, endokrin bozucu kimyasallara düşük derişimlerdeki maruziyeti nsanlar ve hayvanlarda üreme, nörolojik ve bağışıklık sistemleri üzerinde olumsuz etkilere neden olabildiği bildirilmektedir. Bu nedenle günümüzde Bisfenol A'nın insan sağlığına etkilerine yönelik pek çok araştırma yapılmaktadır. Kardiyovasküler sistemdeki fonksiyonel bozukluklar, beyin faaliyetleri ve nörolojik fonksiyonlardaki düzensizlikler, kadın yumurtalıklarında oluşabilen kromozom hasarları, kısırlık, şişmanlık, meme ve prostat kanseri risklerindeki artışlar bu çalışmalar sonucunda elde edilmiş önemli sağlık problemleridir [2]. İnsanlarda gebelik döneminde Bisfenol A'ya maruz kaldığında, zihinsel gelişim engellenebilmekte ve saldırganlık riskinin artmasına neden olabilmektedir. Aynı zamanda çocukluk dönemi sonrasında da psikolojik sorunları beraberinde getirebilmektedir. Bisfenol A'nın yukarıda belirtilen tüm olumsuz etkilerine karşın doğrudan kullanımı ya da bir ara girdi madde olarak değişik sektörlerdeki yaygın kullanımındaki vazgeçilmezliği sebebiyle; EPA, Kanada ve Avrupa birliği ülkelerin sağlık ve gıda güvenliği otoriteleri Bisfenol A maruz kalma üst sınırını 25-50 µg/kg insan kütlesi aralığı olarak tanımlamışlardır [3]. Son yıllarda, fenolik endokrin bozucu bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılmasına yönelik değişik ayırma prosesleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu prosesler arasında adsorpsiyon prosesi ve ileri oksidasyon prosesi özel ilgi görmektedir. Bunun yanı sıra; Bisfenol A'nın atık sulardan uzaklaştırılması ya da parçalanarak zararsız ürün/ürünlere ayrılması için ozonlama prosesi, ultrasonik ses dalgaları, karanlık ve foto-fenton oksidasyon prosesi, elektrokimyasal oksidasyon prosesi ve membran prosesleri alternatif prosesler arasındadır [4].

Bu çalışmada, organik kirletici Bisfenol A'nın sentetik sulu çözeltiden β-siklodekstrin bazlı polimerik adsorbanlara adsorpsiyonu kesikli ölçekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte başlangıç organik kirletici derişimi, adsorban miktarı, karıştırma hızı, ortam sıcaklığı gibi işletme koşularının adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır.

Siklodekstrinlerin suda çözünürlükleri sebebiyle doğrudan su arıtımında kullanılamazlar. Çeşitli çapraz bağlayıcılarla bağlanarak suda çözünmeyen formda nano/mikro-gözenekli küre formunda kullanılabilirler. Bu formdaki β-siklodekstrin bazlı nano/mikro-gözenekli süngerler (β-CD-NMPS) fenolik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılmasında potansiyel bir adsorbandır [5, 6]. Etkin çapraz bağlayıcılar, moleküler düzeydeki nano/mikro boşluğu üç boyutlu nano/mikro-gözenekli polimerlere çevirirler. Siklodekstrin kafesinin ortamı lipofiliktir ve küçük organik molekülleri hapseder. Ayrıca Van der Waals etkileşimlerini optimize eder. Oysa su hidrojen bağları oluşturma eğiliminde olup hidrofilik özelliğe sahiptir. Böylece organik moleküller için afiniteli bir ortam sağlanır. Nano/mikro-gözenekli polimerik malzemelerin katı toz formları organik kirleticiler içeren bir suya bırakıldığında yabancı organik moleküller tutulur. Böylece tamamen farklı özellikte organik katı faz ve sulu faz olmak üzere iki ayrı faz oluşur. Organik yabancı moleküller katı lipofilik polimerler içerisinde bulunur ve sulu faz organik olarak serbest bir haldedir. Organik moleküller fiziksel inklüzyon aracılığıyla adsorplanmaktadır. Bu etkileşimler oldukça etkili olan kovalent olmayan bağlanmalardır ve çok düşük derişimlerde dahi organik moleküllerin gideriminde etkilidirler. Organik moleküllerin β-CD-NMPS'lere adsorpsiyonu siklodekstrin ile organik molekül arasındaki inklüzyon etkisinden kaynaklanır. İnklüzyon olayı dairesel dikroizm ile doğrulanır. Nano/mikro-gözenekli polimerler, organik moleküllere göre daha

fazla afinite gösterirler. Bu nano/mikro-gözenekli polimerlerin organik kirlilikleri düşük derişimlere kadar adsorplayabilmektedir. Polimer boşlukları ve organik kirlilikler arasındaki etkileşimler ortama bağlıdır. Su gibi hidrofilik bir ortam organik molekülleri hidrofobik boşluklara gönderirken etanol gibi organik çözücüler nano/mikro-gözenekler içerisinde tutulan organik kirliliklerin ortama geri bırakılmasını sağlamaktadırlar. Nano/mikro-gözenekli polimerlerin inorganik materyallere göre en önemli avantajı granüler katılara, tozlara, optik kaliteli ince filmlere ve membranlara uygulanabilirliklerinin yüksek olmasıdır. Nano/mikro-gözenekli süngerler ile sudan organik kirliliklerin giderimi için gerekli olan mekanizma aktif karbondan tamamen farklıdır. Nano/mikro-gözenekli süngerler, CD boşlukları içerisine organik kirlilikleri adsorplarken aktif karbon organik molekülleri yüzeyine çekmektedir [7].

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

β-CD-NMPS'lerin üretimi için kullanılan β-siklodekstrin (≥ %97) ve çapraz bağlayıcı ajan epiklorohirdin (EPI) (≥%99) Sigma-Aldrich Chemie GmbH'dan, organik kirletici Bisfenol A (%99) ise ThermoFisher GmbH'den satın alınmıştır. Deneylerde kullanılan aseton (≥99.5%) ve etanol (≥99.8%) gibi çözücüler Sigma-Aldrich Chemie GmbH'den ve ayrıca NaOH ise Merck KGaA (Almanya)'dan satın alınmıştır.

β-Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro Gözenekli Süngerlerin Üretimi

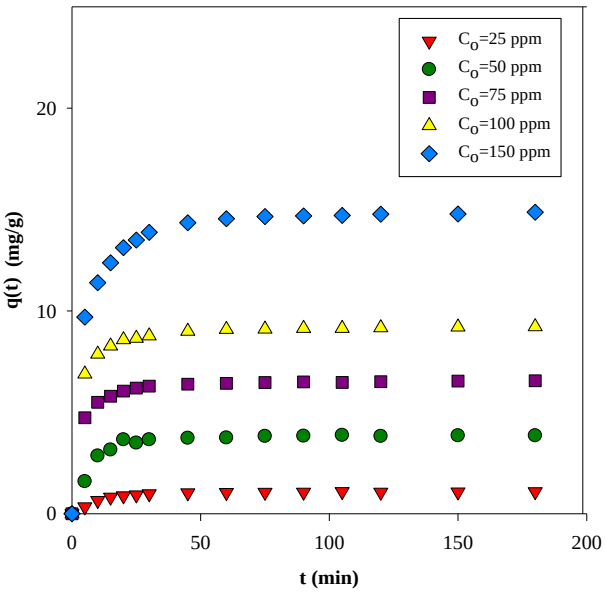
Çalışmada, adsorbent olarak kullanılan β-CD-NMPS'lerin üretimi için Salgın vd., (2016) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Üretilen β-CD-NMPS'ler aseton ve su ile yıkma basamaklarını sonra kurutulmuştur. Agat havanda öğütülen β-CD-NMPS'ler 150-500 µm boyut aralığında olacak şekilde sınıflandırma işlemi elek analizi ile gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon Deneyleri

β-CD-NMPS'lere Bisfenol A'nın adsorpsiyon süreci 100 mL hacimli amberden imal edilmiş olan hava sızdırmaz kapalı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 50mL hacimli ve belli başlangıç derişimine sahip Bisfenol Açözeltisi kullanılmıştır. Bisfenol A'nın β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon verimine başlangıç Bisfenol A derişiminin (25-150 ppm) etkisi 0.45 g adsorban miktarı, 200 rpm karıştırma hızı (ve 25 ^{o}C adsorpsiyon sıcaklığında incelenmiştir. Adsoprsiyon deneyleri sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü Barnstead Internatonal/LAB Line MAXQ 4000 model orbital karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sırasında belli kalma sürelerinde alınan Bisfenol A çözeltilerindeki organk kirlerici derişimi için 276 nm'de spektrofotometrik (1800 Model Uv–vis spektrofotometre cihazı, Shimadzu Inc =olarak absorbans ölçümünden yararlanarak hazırlanan kalibrasyon doğrusu yardımıyla hesaplanmıştır.

DENEYSEL BULGULAR

β-CD-NMPS'lere Bisfenol A'nın adsorpsiyon sürecinde başlangıç Bisfenol A derişim etkisi C_o=25-150 ppm aralığında incelenmiştir. Bu süreçte 0.45 g aktif karbon kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde Bisfenol A çözeltisinin hacmi 50 mL olup 150-500 µm partikül boyut aralığına sahip β-CD-NMPS'ler kullanılarak 200 rpm karıştırma hızı ve 25^{o}C sabit sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Bisfenol A derişimine bağlı olarak çözelti ortamının pH'ları 6.8-7.4 aralığında değişmektedir. Başlangıç Bisfenol A derişimine bağlı olarak kalma süresiyle çözeltideki organik kirletici Bisfenol A derişiminin değişimi Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Başlangıç Bisfenol A derişimine bağlı olarak katı faz organik kirletici derişiminin kalma süresiyle değişimi

Tüm başlangıç organik kirletici derişimi için çözelti ortamındaki Bisfenol A derişimi kalma süresinin artması ile azalırken, katı faz Bisfenol A derişimi ise artmakta ve belli bir kalma süresi sonunda dengeye ulaşmaktadır. Başlangıç Bisfenol A derişiminin 25 ppm'den 150 ppm'e artmasıyla aktif karbon, Bisfenol A ile dengeye gelme süresi yaklaşık 60 min olarak belirlenmiştir. Başlangıç Bisfenol A derişimine bağlı olarak adsorpsiyon hızı ilk 10 min içinde daha hızlı olmasına karşın ilerleyen süreçlerde katı faza organik kirleticinin aktif karbona adsorpsiyonu daha yavaş bir hızda gerçekleşmektedir. Çalışmada incelenen her bir başlangıç Bisfenol A derişimi için kalma süresinin 10. min ile 3 h. ve 24. h'da ulaşılan % adsorpsiyon verim değerleri ise Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Başlangıç Bisfenol A derişimi ve kalma süresine bağlı olarak % adsorpsiyon verimleri

m (g)	t (min)	Adsorpsiyon verimi (%)				
		C_o (ppm)				
		25	50	75	100	150
0.45	10	23.47	51.45	65.94	70.84	74.70
	180	39.02	69.40	78.70	83.02	92.15
	1440	60.22	79.95	86.20	89.11	93.21

En yüksek % adsorpsiyon verimine 0.45 g β-CD-NMPS ve 150 ppm başlangıç Bisfenol A derişiminde gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde ulaşılmıştır. Bu koşullarda % adsorpsiyon verimi ilk 10 dakikada %74.70'dir. Kalma süresinin 3 h min olduğu koşulda ise adsorpsiyon verimi yaklaşık olarak %25 artarak %92.15'e ulaşmıştır. % Adsorpsiyon veriminin kalma süresi ile değişimi 1 gün süreyle incelenmiş olup belirtilen süre sonunda %93.21'e yükselmiştir. Ancak % adsorpsyon verimindeki artış yaklaşık olarak %1'de çok sınırlı kalmıştır.

KAYNAKLAR

1. Eladak, S., Grisin, T., Moison, D., Guerquin, M.J., Tumba-Byn, T., Pozzi-Gaudin, S., Benachi, A., Livera, G., Fabre, V., and Habert, R. (2015). A new chapter in the bisphenol A story: Bisphenol S and Bisphenol F are not safe alternatives to this compound. Journal of Fertility and Sterility, 103 (1), 11-21.
2. Rochester, J. R. (2013). Bisphenol A, and human health: a review of the literature. Reproductive Toxicology, 42, 132-155.
3. Kinch, C.D., Ibhazehiebo, K., Jeong, J.H., Habibi, H.R., Kurrasch, D.M. (2015). Low-dose exposure to bisphenol A and replacement bisphenol S induces Precocious hypothalamic neurogenesis in embryonic zebrafish. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112,1475-1480.
4. Zielińska, M., Cydzik-Kwiatkowska, A., Wojnowska-Baryła, I. (2018). Bisphenol A Removal from Water and Wastewater.Springer International Publishing, 115p, Basingstoke.
5. Salgın, S., Salgın, U., Ayluçtarhan, M. (2016). Synthesis of β-cyclodextrin-epichlorohydrin nanospheres: Its application for removal of p-nitrophenol. American Chemical Science Journal, 16(4), 1-10.
6. Salgın, S., Salgın, U., Vatansever, Ö. (2017). Synthesis and characterization of β-cyclodextrin nanosponge and its application for the removal of p-Nitrophenol from Water.Clean Soil, Air and Water, 4(10) 1-10.
7. Vatansever, Ö. (2015). Sudan Organik Kirleticilerin Giderimi için Siklodekstrin Nanosünger Sentezi ve Membranlara Uygulanması, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi). 97s, Sivas.

SÜPERKRİTİK CO_2 İLE AKTİF KARBONUN REJENERASYONU

Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye
Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ÖZET
Son yıllarda çevre etkileri açısından çevre dostu çözücüler (green solvents) özel ilgi görmektedir. Bu çözücüler arasında, süperkritik CO_2 ($scCO_2$) ılımlı kritik sıcaklığı (31.1 ºC) ve kritik basıncının (73.8 bar) yanı sıra yanıcı ve toksik olmaması, geleneksel çözücülere göre prosesten ayrılma işleminin kolay olması ve geride çözücü atığı bırakmaması nedeniyle yer aldığı proseslerde ya çözücü ya da anti-çözücü ortamı olarak özel ilgi görmektedir. Süperkritik akışkanların fizikokimyasal özellikleri ve taşınım karakteristikleri dikkate alındığında yoğunlukları sıvılara, momentum ve kütle yayınırlıklarının yanı sıra yüzey gerilimleri de gazlarınkine benzer. Yüksek yoğunluklarından dolayı çözme güçleri organik çözücü performansına yakındır. Bu özellikler gözenekli yapılarda istenilen bir ürünün ayrılma işleminde mühendislik uygulamalarında önemli avantaj sağlar. Yine gazlara benzer yüzey gerilimleri sayesinde $scCO_2$'in gözenekli yapılara penetrasyonu kolayca sağlanır. Sıvılara kıyasla daha yüksek kütle yayınırlığı ise gözenekli adsorban yüzeylerindeki organik kirleticilerin yığın ortama kütle aktarım hızları artırılabilinir. Ayrıca apolar özellikteki CO_2'in polar özellikteki bir madde ile modifiye edilmesinin yanı sıra sıcaklık ve basınç koşullarındaki küçük değişimlerle akışkanın polar özelliği istenilen yönde geliştirilebilinir.

Çevreye duyarlı prosesler ile birim fiyatları oldukça yüksek olan aktif karbonun yeniden kullanılabilirliği mühendislik uygulamaları açısından kritik öneme sahiptir. Son yıllarda süperkritik akışkan rejenerasyonu ile adsorbanların yeniden kullanılabilirliği, potansiyel rejenerasyonu süreçleri arasındadır. Bu çalışmada, 600-1000 µm partikül boyut aralığındaki 0.5 g aktif karbona fenolün adsorpsiyon süreci 25 ºC ve 150 rpm koşullarında 250 mL hacimli amberden imal edilmiş olan hava sızdırmaz kapalı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 100 mL hacimli 200 mg/L başlangıç derişimine sahip fenol çözeltisi kullanılmıştır. 5 h kalma süresi sonunda %91.6 adsorpsiyon verimliliği sağlanmış fenolce doygun adsorbanlar üretilmiştir.

Fenolce doygun aktif karbonların süperkritik CO_2 ile desorpsiyon süreci, akışkan fazına göre sürekli katı faza göre ise kesikli olarak işletilen; sıcaklık, basınç, akış hızı ve yardımcı çözücü besleme kontrollü ISCO Marka SFX 220 model süperkritik akışkan rejenerasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. 10 mL iç hacme sahip 316-paslanmaz çelikten imal edilmiş yüksek basınç kolonu içine yaklaşık 3 g, 40 ºC sıcaklıkta kurutulmuş fenolce doygun aktif karbon yerleştirilmiştir. Fenolce doygun aktif karbonların süperkritik CO_2 rejenerasyonu 300 bar, 40 ºC ve 1 mL $scCO_2$/min koşullarında 5 h süreyle gerçekleştirilmiştir. Yukarıda belirtilen adsorpsiyon koşullarında rejenere edilmiş aktif karbonların yeniden kullanılabilirliği incelenmiş ve adsorpsiyon kinetiğinin orijinal aktif karbon adsorpsiyon sürecinde elde edilen adsorpsiyon kinetiği ile örtüştüğü saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu, Süperkritik CO_2, Fenol.

GİRİŞ
Endüstriyel faaliyetlerin kontrolsüz biçimde gelişmesi, yoğun nüfus artışı ve aşırı tüketim gibi faktörler insan hayatını olumsuz yönde etkileyen değişik çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Su kirliliği günümüzde karşılaşılan çevresel sorunlar arasında en önemlileri arasındadır. Su kirliliği insanların yaşam ortamlarından ve değişik endüstriyel süreçler sonucu oluşan atık sulardan kaynaklanır. Atık sulardaki fenol ve türevleri çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkar. Özellikle tekstil, boya, kozmetik, deri, plastik, kağıt ve petrokimya gibi çok değişik endüstriyel alanlarındaki atık sularında çok miktarda fenol ve türevlerine rastlanır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı

(EPA) özellikle fenol başta olmak üzere birçok türevini de çok riskli organik toksik kirleticiler grubunda sınıflandırmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atık suların şehir suyu dağıtım ağlarına verilmeden önce fenol ve türevleri gibi değişik kirleticilerden uzaklaştırılması gerekmektedir. Ekosistem üzerine olumsuz etkiye sahip endüstriyel atık sulardaki kirleticileri giderilmek için kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters ozmos, iyon değiştirme, adsorpsiyon, organik çözücü ekstraksiyonu ve biyolojik süreçleri gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, çok sayıda kirleticinin etkin biçimde giderilmesinde adsorpsiyon prosesi hem işletme hem de endüstriyel boyutta uygulanabilirliği açısından günümüzde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon, su ve hava gibi bir akışkan yığınında bulunan değerli ya da istenmeyen atık maddelerin ayrılmasında kullanılan oldukça yaygın ve etkin bir ayırma yöntemidir [1-3].

Aktif karbon endüstrinin birçok alanında ticari potansiyeli yüksek olan bir malzemedir. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzey fonksiyonel özelliklerinden kaynaklı bir çok kirleticiye alan afinitesi ve uygun gözenek boyut dağılımı gibi üstün özellikleri onu diğer adsorbanlardan farklı kılar. Ancak tüm adsorbanlarda olduğu gibi aktif karbonların da belirli bir kullanım ömrü sonunda adsorpsiyon kapasitelerini doldurarak işlevini gerçekleştiremez duruma gelir. Bu durumda kullanılan aktif karbona ve kirleticiye uygun farklı rejenerasyon yöntemleri uygulanarak adsorbana tekrar işlevsellik kazandırılabilir. Aktif karbon gibi yüksek birim fiyatlarından dolayı adsorplanan madde açısından doygun hale gelmiş olan adsorbanların yeniden kullanımını sağlamak ve adsorpsiyon süreçlerini ekonomik açıdan daha çekici kılmak amacıyla; ısıl, kimyasal ya da uygun bir çözücü ile yer değiştirme gibi süreçler içeren değişik rejenerasyon prosesleri geliştirilmiştir.

Organik kirletici ile yüklü adsorbanların yeniden kullanılabilirliğin sağlanmasında adsorbanın süperkritik akışkanlar ile rejenerasyonu bir green proses olarak özel ilgi görmektedir. Atıksuların arıtımında çoğu zaman kullanılan aktif karbon adsorpsiyon sonucunda atık sudaki organik kirleticiler ile yüklenir ve aktif karbonun yeniden adsorpsiyon prosesinde kullanılabilmesi için rejenere edilmesi gerekir. Bu durumda, adsorbanların süperkritik CO_2 ile rejenerasyonu sayesinde yeniden kullanılabilirliği mümkün hale gelebilir. Süperkritik akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile kimyasal yapılarında bir değişiklik olmayan fakat fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, difüzivite, dielektrik sabiti gibi) gaz ile sıvı arasında değişen akışkanlardır. Yani akışkan bu noktada ne tam bir gaz ne de tam bir sıvı gibi davranır. Dolayısıyla süperkritik akışkan sürekli olarak özellikleri ayarlanabilir bir çözücü olarak düşünülebilir. Süperkritik akışkanlarda moleküler düzeyde kütle aktarım süreçleri gaz ortamında gerçekleştirilen süreçler gibi hızlıdır. Bu nedenle süperkritik akışkanlar ile sağlanan kütle aktarım etkinlikleri özellikle atık su arıtımında kullanılan gözenekli katı adsorbanların rejenerasyon veriminin arttırılmasında oldukça fayda sağlar. Ayrıca, süperkritik CO_2'in yüzey geriliminin sıfır olması sayesinde desorpsiyon ajanı olarak kullanılan süperkritik çözücünün nano ve/veya mikro gözenekler içine kolaylıkla penetrasyonu gerçekleşir [1-4].

Bu çalışmada, partikül boyut aralığı 600-1000 µm arasında değişen 0.5 g aktif karbon kullanılarak, başlangıç fenol derişimi 200 mg/L olan 100 mL organik kirletici çözeltisindeki organik kirleticinin 5 h süresince 25 ºC ve 150 rpm koşullarında adsorbana adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu süreç sonunda fenolün kütlece %91.6'sının çözelti ortamından ayırımı gerçekleştirilmiş ve aktif karbonlar fenol ile doygun hale getirilmiştir. Fenolce doygun aktif karbonların süperkritik CO_2 ile desorpsiyon süreci akışkan fazına göre sürekli katı faza göre ise kesikli olarak işletilen sıcaklık, basınç, akış hızı ve yardımcı çözücü besleme kontrollü ISCO Marka SFX 220 model süperkritik akışkan rejenerasyon sisteminde gerçekleştirilmiş ve yukarıda belirtilen adsorpsiyon koşullarında rejenere edilmiş aktif karbonların yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada adsorban olarak kullanılan aktif karbon İSKİ Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi (İstanbul, Türkiye)'nden temin edilmiştir. Fenol (%vol. 90) Merck Millipore Co., (Almanya) firmasından ve sıvı CO_2 (saflık≥%99.995 Habaş (İzmir) firmalarından temin edilmiştir.

Adsorpsiyon Öncesi Ön İşlemler

600–1000 µm boyut aralığına sahip aktif karbonlar, 100 ºC sıcaklıktaki deiyonize su içinde 1 h süreyle ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Bu işlemi filtrasyon ve deiyonize su ile yıkama adımları izlemiştir. Adsorpsiyon işlemlerinde kuru adsorban kütlesinin belirlenebilmesi amacıyla yıkanmış ıslak aktif karbonlar yaklaşık 24 h süreyle 50ºC sabit sıcaklıkta çalışan sıcaklık ve havalandırma kontrollü Memmert UM 400 Model (Memmert GmbH+Co. KG) etüve sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.

Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 250 mL hacimli amberden imal edilmiş olan hava sızdırmaz kapalı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 200 mg/L başlangıç derişimine sahip 100 mL hacimli fenol çözeltisine 0.5 g aktif karbon eklenmiş 25 ºC ve 150 rpm koşullarında 5 h süresince adsorpsiyonu süreci sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü Barnstead Internatonal/LAB Line MAXQ 4000 Model orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Belli zaman aralıklarında çözelti ortamındaki fenol derişimi 270 nm dalga boyunda spektrofotometrik (UV800 model, Shimadzu Inc.) olarak belirlenmiştir. Hazırlanan derişim-adsorbans grafiğinde kalibrasyon doğrusunun eğimi 1.537×10^{-2} (r^2=0.999) olarak saptanmıştır.

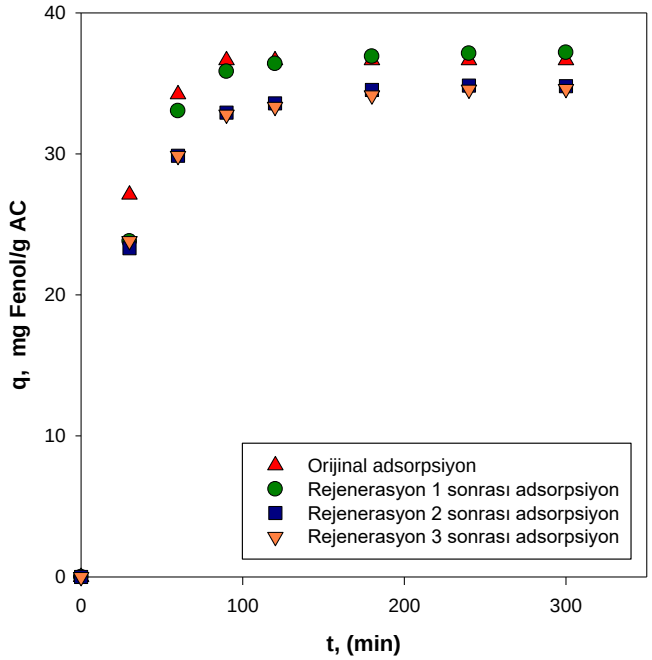
Süperkritik CO_2 Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirlik

Fenolce doygun aktif karbonların süperkritik CO_2 ile desorpsiyon süreci, akışkan fazına göre sürekli katı faza göre ise kesikli olarak işletilen; sıcaklık, basınç, akış hızı ve yardımcı çözücü besleme kontrollü süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminde (SFX 220 model, ISCO Inc.) incelenmiştir. 10 mL iç hacme sahip 316-paslanmaz çelikten imal edilmiş yüksek basınç kolonu içine yaklaşık 3 g fenolce doygun aktif karbon yerleştirilmiştir. Yüksek basınç kolonun giriş ve çıkış konumlarında, ortalama 2 µm gözenekliliğe sahip yüksek basınca dayanıklı sinterlenmiş cam+alüminyumdan imal edilmiş filtreler kullanılmıştır. Sıvı CO_2 tüpünden alınan CO_2 yüksek basınç şırınga pompa (100 DX Model, ISCO Inc.) yardımıyla yüksek basınç kolunun yerleştirildiği üniteye (SFX 220 Model, ISCO Inc.) beslenmiştir. Sıvı CO_2 tüpünden yüksek basınç şırınga pompasına gelen CO_2, laboratuvar ortam sıcaklığı ve boru hatlarındaki ani genleşmeler nedeniyle gazlaşma eğilimi göstermektedir. Bu eğilimi ortadan kaldırmak ve şırınga pompaların performansını arttırmak amacıyla pompa başlıkları 4ºC'a soğutulmuştur. Soğutma akışkanı olarak etilen glikol çözeltisi kullanılmıştır. Bu akışkanın sıcaklık kontrolünü ve pompa başlıklarına taşınmasını sağlamak için bir soğutmalı sirkülatör (Haake C25P Phoenix II, Thermo Electron Co.) kullanılmıştır. Rejenerasyon prosesinde, istenilen işletme basıncında beslenen CO_2 yüksek basınç kolonunun bulunduğu ünite içinde bulunan elektrikli ısı değiştiriciden geçirilerek CO_2'nin istenilen işletme sıcaklığına ulaşması sağlanmıştır. Süperkritik CO_2'nin desorpladığı fenolik çözelti sıcaklık ve akış hızı kontrollü bir mikro vanadan geçerek örnek toplama kabında toplanmıştır. Kapta toplanan fenol çözeltisinin derişimi ise spektrofotometrik olarak analizlenmiştir. Mikro vananın sıcaklığı basınçlı akışkanın akış hızına bağlı olarak 80ºC'de tutulmuştur. Yardımcı çözücü (hacimce %10 H_2O) etkisinin incelendiği deneylerde ise ikinci yüksek basınç şırınga pompa kullanılmış ve istenilen (v/v) oranda süperkritik CO_2+yardımcı çözücünün yüksek basınç kolonuna beslenmesi sağlanmıştır. Tüm bu süreçler sistem üzerinde bulunan kontrol ünitesi yardımı ile kontrol edilmiştir. Aktif karbon üzerine adsorplanmış fenolün süperkritik CO_2ile geri kazanım süreci1 mL/min, 40 ºC ve 300 bar gerçekleştirilmiştir.

DENEYSEL BULGULAR

Fenolce doygun doygun aktif karbonun süperkritik CO_2 ile rejenerasyon sürecinde; rejenerason 1 sürecinde fenolce doygun aktif karbon önce 40 ºC sıcaklıkta sabit kurutulduktan sonra süperkritik CO_2 ile fenolün desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon 2 işleminde fenolce doygun ıslak aktif karbon doğrudan süperkritik CO_2 ile fenolün desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon 3 işleminde ise yine fenolce doygun aktif karbon önce 40 ºC sıcaklıkta kurutulmuş ve daha sonra hacimce %10 su içeren süperkritik (CO_2+H_2O) ile fenolün desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Süperkritik akışkanın sıcaklık ve basınç koşulları 40 ºC ve 300 bar seçilmiş olup aktif karbon ile yüklenmiş dolgulu kolondan geçiş hızı ise1 mL/min'de sabit tutulmuştur.

Gerçekleştirilen 3 farklı rejenerasyon işlemi sonunda aktif karbonların yeniden adsorpsiyon performansı incelenmiş ve Şekil 1'de gösterildiği gibi orijinal adsorpsiyon süreci ile rejenerasyon işlemi sonunda gerçekleştirilen adsorpsiyon performansları karşılaştırılmıştır. Orijinal adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon verimi yaklaşık olarak %91.6 iken rejenerasyon-1, -2 ve -3 işlemleri sonrası gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinde ulaşılan adsorpsiyon verimleri ise sırasıyla; %96.1, %87 ve %86.2 olarak belirlenmiştir. Rejenerasyon 1 işleminde fenolce doygun aktif karbonun 40 ^{o}C sıcaklıkta kurutulduktan sonra süperkritik CO_2 ile fenolün desorpsiyon işlemi sonunda adsorbanın ikinci kez kullanımında daha yüksek adsorpsiyon performansı göstermekte ve elde edilen adsorpsiyon kinetiğinin de orijinal adsorpsiyon sürecinde elde edilen adsorpsiyon kinetiği ile örtüştüğü görülmektedir. Elde edilen deneysel bulgular doğrultusunda fenol ile yüklü aktif karbonların scCO_2 ile rejenerasyon işlemi sonunda yeniden adsorpsiyon sürecinde kullanılabilme potansiyeli olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Süperkritik CO_2 rejenerasyonu ile gerçekleştirilen adsorbanların yeniden kullanılabilirliğin karşılaştırılması: Adsorpsiyon kinetiği.

KAYNAKLAR

1. Koyuncu, H. Yıldız, N., Salgın, U., Köroğlu, F., Çalımlı, A.(2011) Adsoprtion of o-, m-, and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. Journal of Hazardous Materials, 185(2–3), 1332–1339.
2. Salgın, U., Yıldız, N, Köroğlu, F., Çalımlı, A. (2007). A parametric study of phenolic compounds desorption performance from organobentonite by supercritical fluids. The Journal of Supercritical Fluids, 39(3), 296–303.
3. Salgın, U., Yıldız, N., Çalımlı, A. (2004). Regeneration of modified bentonite loaded with phenol using supercritical fluidsAdsorption Science and Technology, 22(1), 39–50.
4. Brunner, G. (1994). Gas Extraction, Steinkopff Darmstadt Springer, New York, 387p.

CUCURBITA MAXIMA TOHUMU YAĞININ SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye
Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ÖZET
Cucurbita maxima türüne ait Kapadokya bölgesinde yetişen ve "Ürgüp sivrisi" olarak adlandırılan kabak çekirdeği tohumları yüksek aroma içeriğine sahiptir. Kabak çekirdeği tohumlarından elde edilen yağ içeriğinin yaklaşık %80'i tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinden oluştur. İçeriğindeki yüksek miktardaki ω-6, ω-9 gibi değerli yağ asitlerinin yanı sıra E vitamininin de anti-ageing özelliğinden dolayı kozmetik endüstrisinde özel ilgi görmektedir. Ülkemizde yağlı tohumlardan yağ üretiminin büyük bir kısmı geleneksel çözücü ekstraksiyonu ile gerçekleştirildiğinden kullanılan organik kimyasallar insan sağlığı ve çevre açısından büyük riskler içermektedir. Ayrıca çözücünün üründen uzaklaştırılması için birçok ayırma ve saflaştırma basamağı kullanıldığından işletme maliyetleri açısından üretilen yağın maliyetini de arttırmaktadır. Bitkisel kaynaklardan yağların hiçbir kimyasal kullanmaksızın geri kazanım süreçlerinden biri soğuk presleme yöntemidir. Ancak presleme işlemi sonunda geriye kalan katı atık içindeki yağ miktarı yaklaşık olarak kütlece %10–15 civarında olup ekonomik açıdan değeri ve kıtlığı olan ürünlerde ürünün atık içinden geri kazanımını zorunlu hale getirmektedir. Yine soğuk presleme yöntemi ile elde edilen yağ yüksek saflıkta olmasına karşın elde edilen ürün verimi düşüktür. Süperkritik koşullardaki çevre dostu akışkanlar ile katma değeri yüksek ürünlerin geri kazanım süreçleri endüstriyel açıdan stratejik proseslerin geliştirilmesinde büyük öneme sahiptir.

Çalışmada, kabak çekirdeği tohum yağının süperkritik CO_2 ekstraksiyonu ile geri kazanımın sürecinde işletme sıcaklığı (40-70 ^oC), işletme basıncı (20-50 MPa) ve yardımcı çözücü derişimi (%vol. 2-10) gibi temel ayırma parametrelerinin ekstraksiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Deneylerde tanecik boyut aralığı 600-1180 µm olan öğütülmüş kabak çekirdeği tohumların kullanılmış olup ayırma sürecinde süperkritik çözücünün akış hızı 0.12 mL/min'de sabit tutulmuştur. *n*-Hekzan ile gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyonu ile 24 h süre sonunda ekstraksiyon verimi 0.527 g yağ/g kuru tohum olarak saptanmıştır. Süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecinde en yüksek ekstraksiyon verimine 50 MPa ve 70 ^oC işletme koşullarında ve 5 h saat işletme süresi sonunda ulaşılmış ve ekstraksiyon verimi 0.497 g yağ/g kuru tohum olarak belirlenmiştir. Hacimce %vol. 8 ve 10 etanol içeren süperkritik (CO_2 +etanol) ekstraksiyon sürecinde ise en yüksek ekstraksiyon verimine 30 MPa, 40 ^oC ve 2 h koşullarında ulaşılmış ve ekstraksiyon verimi 0.537 g yağ/g kuru tohum olarak saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik CO_2, Ekstraksiyonu, *Cucurbita maxima*, Yağlı Tohum.

GİRİŞ
Kabak çekirdeği yağı katma değeri yüksek alternatif yağlı tohumlar arasında olup tohumları yaklaşık olarak kütlece %40-60 yağ içeriğine sahiptir. Kabak çekirdeği yağında yaklaşık olarak %73-80 oranında tekli ve çoklu doymamış yağ bulunmaktadır. Yağ asidi bileşiminde başlıca linoleik asit, oleik asit, palmitik asit ve stearik asit bulunur. Ayrıca yağ içeriğindeki 25-75 µg/g arasında değişen yüksek miktarda E vitamini (α-tokoferol) kabak çekirdeği yağına olan ilgiyi artırmaktadır. Tokoferoller biyolojik antioksidan olup yağ asitlerini oksidasyondan karşı korur ve hücre zarının parçalanmasını önler. Kabak çekirdeğinin yapısında bulunan Se, E vitaminini dış faktörlere karşı korur. Bu nedenle kabak çekirdeği yağı E vitaminince en zengin yağlardandır. Badem yağına benzeyen özelliklerinin yanı sıra, kabak çekirdeği yağının taşıdığı Zn ve Se gibi mineraller etkili antienflamatuar ve antioksidan özellik göstermektedir. Bileşimindeki özel *steroller* yardımıyla prostat kanserini önleyici olması ve kandaki kolesterol seviyesini ve hipertansiyonu düşürücü özelliği gibi sağlık açısından birçok yararı kabul edilmiştir. Bu nedenle farmasötik endüstrisinde özel ilgi görmektedir. İçeriğindeki yüksek miktarda ω-6, ω-9 gibi değerli yağ asitleri ve E vitamini nedeniyle yaşlanmayı geciktirici (anti-ageing)

özelliğinden dolayı kozmetik endüstrisinde de büyük öneme sahiptir. Gıda endüstrisinde, kabak çekirdeği yağının rengi nedeni ile yemeklik yağ olarak kullanımı kısıtlıdır fakat salatalarda ve soslarda sıklıkla kullanılmaktadır [1-3].

Bu çalışmada, kabak çekirdeği tohumundaki yağın süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecinde %ekstraksiyon verimine etki eden; işletme basıncı ve işletme sıcaklığının ve ayrıca yardımcı çözücü etanol derişimi gibi temel proses parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Süperkritik CO_2 ekstraksiyon işlemleri ile günümüzde laboratuar ve endüstriyel ölçekte birçok uygulama gerçekleştirilmektedir. Süperkritik akışkan ekstraksiyon işlemlerinde çözücü olarak CO_2 yaygın biçimde kullanılmaktadır. Organik çözücü kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri ile kıyaslandığında, süperkritik CO_2 ekstraksiyon işleminin en büyük avantajı ile ayırma işlemi tek proses basamağında yağlı tohumdaki ürünün ekstraksiyon işlemi sonunda kendiliğinden ayrılması ve ek bir ayırma basamağı gerektirmemesidir. Süperkritik CO_2 düşük kritik konlara sahip olması nedeniyle ısıya duyarlı bileşiklerin ayrılmasında potansiyel öneme sahiptir. Düşük kritik sıcaklık, yağ endüstrisinde endüstriyel değeri yüksek olan bileşiklerin yapısının bozulmadan ürün ile birlikte geri kazanılarak ürün kalitesinin artmasını sağlar. Süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecinin bu üstün özelliklerinden dolayı literatürde bitkisel yağların geri kazanım sürecinde; ayçiçeği yağı, kanola yağı, susam yağı, ceviz yağı, fındık yağı, aspir tohumu yağı, pamuk yağı, mısır yağı ve jojoba yağı gibi birçok tohumun ekstraksiyon işlemleri yer almaktadır [2,3].

Son yıllarda üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecinde ayırma işlemleri ılımlı sıcaklık (>31.1^oC) ve basınç (>73.76 bar) koşullarında gerçekleştirlmektedir. CO_2 çevre etkileri açısından bir "*green solvents*" olarak özel ilgi görmektedir. Süperkritik ve kritik altı akışkanlar için tanımlanan sıcaklık ve basınç koşullarının yer aldığı bölgeler ise süperkritik bölge ve kritik altı bölge olarak adlandırılır. Bu bölgeler endüstriyel açıdan stratejik proseslerin geliştirilmesinde potansiyel öneme sahiptir. Bunun nedeni, özellikle süperkritik bölgede akışkanların fiziksel özelliklerinin ve taşınım karakteristiklerinin gaz ve sıvılar arasında yer almasıdır. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri ve taşınım karakteristikleri dikkate alındığında yoğunlukları sıvılara, viskozite ve difüzyon katsayıları ise gazlarınkine benzer özelik gösterir. Bu nedenle, yüksek yoğunluklarından dolayı çözme güçleri organik çözücü performansına yakındır. Moleküler düzeyde momentum ve kütle aktarım karakteristikleri ise gaz ya da buhar özelliklerine yakındır. Süperkritik akışkanların düşük viskozite ve yüksek difüzyon katsayısından dolayı gözenekli katı materyallerde penatrasyon performansını geliştirilmesine katkı sağlar. Gazlara benzer düşük viskoziteleri nedeniyle proseste akışkanın taşınımı için gerekli pompalama masraflarını azaltır ve böylece proseste enerji optimizasyonu açısından önemli avantajlar sağlar. Biyoteknoloji sektöründe katı-sıvı ya da sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesleri ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde sıklıkla kullanılan toksik özellikteki organik çözücülere karşı CO_2 ve propan gibi bazı süperkritik akışkanlar iyi üretim uygulamaları açısından alternatif çözücülerdir. Bu alternatif çözücülerin çözme güçleri yoğunluklarına bağlıdır. Süperkritik akışkanların yoğunlukları sıcaklık ve basınç gibi termodinamik özelliklere bağlı olup işletme koşullarındaki küçük değişimler ile yoğunlukları ve dolayısıyla çözme güçleri önemli ölçüde modifiye edilebilinir. Bunun yanı sıra ayırma işleminde, ekstraksiyonun hızını ve ürün verimini artırabilir. Bitkisel materyallerdeki ekonomik açıdan değerli ürünlerin geri kazanımlarında organik çözücü sistemlerine karşı alternatif bir çözücü olarak CO_2 hem bilimsel yayın veri tabanında hem de endüstriyel platformda günümüze kadar yoğun araştırmaların ve endüstriyel yatırımların yapılmasını sağlamıştır. Günümüzde endüstriyel boyutta süperkritik CO_2 teknolojisine yönelik yatırımlar her yıl %10 artarak gelişmektedir. Bu gelişmeler özellikle İsviçre, Almanya, Fransa, İngiltere ve İtalya gibi gelişmiş Avrupa ülkelerinin yanı sıra Birleşik Devletler, Kanada ve Japonya'da endüstriyel boyutta yoğunlaşmıştır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, süperkritik koşullardaki akışkan içinde bir maddenin önce çözünmesi ve daha sonra süperkritik akışkan ortamında çözünmüş ekstrakt basıncının indirgenmesi sonucu çözücüsünden ani bir şekilde çözücü kalıntısı içermeden ayrılması olarak tanımlanabilinir. Bu süreçte basıncın indirgenmesiyle süperkritik koşullardaki çözücünün çözme gücü azalarak çözünen maddenin çözücüden ayrılması tek kademede gerçekleşebilmektedir. Böylece ayırma ünitesinde saf bir ürün elde edilmiş olunur. Basıncı atmosferik koşullara indirgenmiş olan çözücü ise bir termodinamik çevrim sonucu proseste tekrar kullanımı

sağlanabilir. Süperkritik akışkan seçiminin yanı sıra ekstrakte edilecek maddenin de buhar basıncı, polaritesi ve molekül kütlesi gibi özellikleri bir SFE işleminde prosesin ekstraksiyon etkinliğini etkiler [5].

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Kabak çekirdeği yağının SFE sürecinde Kapadokya bölgesinde yetiştirilen ve *Cucurbita maxima* türüne ait "Ürgüp Sivrisi" olarak adlandırılan kabak çekirdekleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kabak çekirdekleri Simaksan A.Ş.'den (Nevşehir) sağlanmıştır. Bu tohumlar yüksek aroma özelliğinden dolayı gıda endüstrisi için potansiyel öneme sahiptir.

Ekstraksiyon Öncesi Ön İşlemler

Dış kabuklarından ayrılan çekirdekler Braun KSM2 model bir kahve tipi öğütücüde öğütülmüştür. Öğütülmüş tohum karışımı 600 ve 1180 µm gözenekliliğe sahip elekler kullanılarak Retsch Marka Type AS200 Basic model cihaz ile belli tanecik büyüklüklerine göre fraksiyonlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Boyut dağılımları 600-1180 µm olan tanecikler
ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmak üzere koyu renkli şişelere stoklanmış ve 4 ºC sıcaklıktaki soğutucularda saklanmıştır.

Tohumların Nem İçeriği

Ekstraksiyon öncesi tohumlardaki nem içeriğinin belirlenmesi ve hesaplamaların kuru temel üzerinde ifade edilebilmesi amacıyla deneylerde kullanılan örneklerin nem içerikleri AOCS (Ca-2c-25) yöntemine göre belirlenmiştir [6]. Tohumlardaki nem içeriği kütlece %6.96 olarak saptanmıştır.

Soxhlet Ekstraksiyonu

Organik çözücü ekstraksiyonu ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu süreçlerinde % ekstraksiyon verim değerlerini kıyaslayabilmek amacıyla; 250-600 µm tanecik boyut aralığındaki tohumlar Soxhlet ekstraktör cihazında %98 saflıkta 300 mL *n*-hekzan ile ekstrakte edilmiştir. 25 g öğütülmüş tohum selüloz kartuşa (timble) yerleştirilmiş ve 24 h süre ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlem sonunda elde edilen yağ çözeltisinden *n*-hekzan, vakum altında çalışan Büchi Rotavapor R-114 model döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. 40 ºC sıcaklıkta gerçekleştirilen bu işlem sonunda elde edilen yağ miktarları gravimetrik olarak saptanmıştır. Kabak çekirdeği tohumlardaki ortalama yağ içeriği kuru temel üzerinden kütlece % 52.7±1.4 olarak bulunmuştur.

Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Kabak çekirdeği tohumlarındaki yağının süperkritik akışkan ekstraksiyon süreci; katı faza göre kesikli ve süperkritik çözücü fazına göre sürekli olarak işletilen ISCO marka SFX 220 model süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 316-SS çelikten imal edilmiş 10 mL ekstraksiyon kolonu içine yaklaşık 3.25 g öğütülmüş kuşburnu tohumu kullanılmıştır. %99.995 saflıkta sıvı CO_2 Hotgrup A.Ş., (Kocaeli) firmalarından satın alınmıştır. Yardımcı çözücü olarak %99.8 saflıkta etanol kullanılmıştır. Etanol derişimi etkisinin incelendiği deneylerde sistemdeki ikinci yüksek basınç şırınga pompa kullanılmış ve istenilen (v/v) oranda süperkritik CO_2+yardımcı çözücünün ekstraktöre beslenmesi sağlanmıştır. Tüm bu süreçler sistem üzerinde bulunan kontrol ünitesi yardımı ile kontrol edilmiştir.

DENEYSEL BULGULAR

Kabak çekirdeği tohumu yağının süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine proses parametrelerinin etkisi incelenirken ekstraksiyon verimleri birim inert (hem yağ hem de nem+uçucu bileşen içermeyen) katı tohum kütlesi başına ekstrakte edilen yağ miktarı olarak tanımlanmıştır.

İşletme Basıncı ve İşletme Sıcaklığının Etkisi

Kabak çekirdeği yağının süperkritik CO_2 ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanım sürecinde işletme basıncının (20, 30, 40 ve 50 MPa) ve işletme sıcaklığının (40, 55 ve 70 ºC) etkisi 0.12 L/h sabit çözücü akış hızında ve 600-1180µm boyut dağılıma sahip öğütülmüş kabak çekirdeği tohumları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyon süreçlerinde ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlüğü üzerine etki eden temel proses parametreleri arasında işletme sıcaklığı ve işletme basıncı en önemli parametrelerdir. 5 h işletme süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verim değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Sabit bir işletme sıcaklığında işletme basıncının artması ile ulaşılan ekstraksiyon verimlerinin artığı görülmektedir. Ancak sabit bir işletme basıncında sıcaklığın arması ile ulaşılan ekstraksiyon verimlerinde iki farklı değişim görülmektedir. İşletme basıncının 20 MPa olduğu koşulda, işletme sıcaklığının artmasıyla ekstraksiyon verimi azalırken, işletme basıncının 30 MPa ve üzerindeki koşullarda işletme sıcaklığının artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir. Kabak çekirdeği yağının süperkritik CO_2 ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde, 30 MPa koşullarında cross-over etki saptanmıştır. Sabit sıcaklıkta basıncın artması ile süperkritik CO_2 yoğunluğu artmaktadır. Süperkritik CO_2 yoğunluğundaki bu artış aynı zamanda çözücünün çözme gücü ile orantılıdır. Beklenildiği gibi sabit sıcaklıkta işletme basıncının artması ile yağın çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Süperkritik CO_2 ekstraksiyon süreci için en yüksek ekstraksiyon verimi 600-1180 µm, 12 L/h, 50 MPa ve 70 ºC koşullarında ve h saat işletme süresi sonunda 0.497 g yağ/g kuru tohum olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. İşletme sıcaklığı ve basıncının ekstraksiyon verimine etkisi (t=5 h)

Basınç (MPa)	Sıcaklık (ºC)	CO_2 yoğunluğu (kg/m^3)	Ekstraksiyon verimi (g yağ/g kuru tohum) (t=5 h)	Çözünürlük (g yağ/kg CO_2)
20	40	847	0.416	4.3
30		918	0.418	9.7
40		961	0.444	15.2
50		999	0.448	19.6
20	55	758	0.359	3.6
30		858	0.460	11.6
40		910	0.460	19.2
50		954	0.470	26.9
20	70	656	0.162	2.0
30		789	0.49.	9.4
40		857	0.495	21.8
50		908	0.497	33.8

Yardımcı Çözücü Etanol Derişiminin Etkisi

Kabak çekirdeği yağının süperkritik CO_2 ekstraksiyon sürecini ekonomik ve endüstriyel uygulanabilirliğini daha cazip hale getirebilmek için düşük işletme sıcaklığı ve düşük işletme basıncı koşularında ekstraksiyon veriminin arttırılmasına yönelik stratejik araştırmaların yapılması gerekmektedir. Ekstraksiyon verimine etki eden temel proses parametrelerinden biri de yardımcı çözücü türü ve derişimidir. Çalışmada, yardımcı çözücü türü için çevre dostu bir çözücü olan etanol kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimine yardımcı çözücü derişiminin etkisi için süperkritik CO_2 içine hacimsel olarak derişimleri %vol. 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde etanol beslenmiştir. Kabak çekirdeği yağının süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde ürün verimine yardımcı çözücü etanolün olarak kullanıldığı ayırma işlemleri 20 MPa ve 40 ºC ile 30 MPa ve 40 ºC işletme koşullarında 0.12 L/h hacimsel SCF akış hızında ve 600-1180 µm tanecik büyüklüğüne sahip tohumlar kullanarak incelenmiştir. Belirtilen koşullarda 2 h işletme süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verimleri Çizelge 2'de sunulmuştur.

Kabak çekirdeği yağının 20 MPa ve 40 ºC koşullarında gerçekleştirilen süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde, ekstraktör kolonuna beslenen scCO_2+etanol karışımındaki etanol derişiminin artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir. Süperkritik CO_2'e %vol. 2 etanol eklenmesi sonucu ekstraksiyon veriminde %61 oranında bir artış olmuştur ve ekstraksiyon verimi %vol. 2 için 0.418 g

yağ/g kuru tohum olarak belirlenmiştir. Yardımcı çözücü derişimin %vol. 10 olduğu koşullarda ise bu artış %101 olup 2h işletme süresi sonunda ulaşılan ekstraksiton verimi 0.521 g yağ/g kuru tohum'dur. 0.527 g yağ/g kuru tohum olarak belirlenen Soxhlet ekstraksiyon verimine 30 MPa 40 °C işletme koşullarında 2 saat işletme süresi sonunda etanol derişiminin %vol. 8 ve %vol. 10 olduğu derişimlerde ulaşılmıştır ve yaklaşık %2 daha fazla yağın tohumdan ekstrakte edilmiştir. Belirtilen her iki etanol derişiminde gerçekleştirilen ayırma işleminde ekstrals,yon verimi 0.537 h yağ/g kuru tohum olarak saptanmıştır.

Çizelge 2. Yardımcı çözücü etanol derişiminin ekstraksiyon verimine etkisi (t=2 h)

İşletme koşulları	Etanol derişimi % (v/v)	SCF yoğunluğu (kg/m^3)	Ekstraksiyon verimi (g yağ/g kuru tohum) (t=2 h)	Çözünürlük (g yağ/kg SCF)
20 MPa 40 °C	0	847	0.259	4.3
	2	860	0.418	7.6
	4	973	0.458	8.1
	6	879	0.478	11.1
	8	886	0.502	14.2
	10	893	0.521	16.9
30 MPa 40 °C	0	918	0.410	9.7
	2	921	0.475	14.8
	4	925	0.477	17.4
	6	927	0.510	22.9
	8	930	0.537	26.7
	10	933	0.537	28.2

KAYNAKLAR

1. Stevenson, G.D., Eller, F.J., Wang, L., Jane, L.J., Wang, T., George, E., Inglett, E.G. (2007). Oil and Tocopherol Content and Composition of Pumpkin Seed Oil in 12 Cultivars, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55, 4005-4013.
2. Mitra, P., Ramaswamy, H.S., Chang, K.S. (2009). Pumpkin (*Cucurbita maxima*) Seed Oil Extraction Using Supercritical Carbon Dioxide and Physicochemical Properties of the Oil, Journal of Food Engineering, 98, 208-213.
3. Salgın, U. Korkmaz, H. (2011). A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed, The Journal of Supercritical Fluids, 58/2, 239–248.
4. Uğur S., Sema S. Derya D.E., Gamze U. Oil recovery in rosehip seeds from food plant waste products using supercritical CO_2 extraction The Journal of Supercritical Fluids, 118 (2016) 194-202.
5. Brunner, G**.** 1994. Gas Extraction, *Steinkopff Darmstadt Springer, New York*, 387p.
6. Additions and Revisions to the Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, AOCS Press, Champain, IL, 2002.

EURASIA
3rd INTERNATIONAL CONGRESS OF APPLIED SCIENCES
28-30 June 2019, SIVAS

LİPAZ ENZİMİNİN ÇAPRAZ AKIŞ ULTRAFİLTRASYONUNDA İŞLETME PARAMETRELERİNİN ETKİLERİ[1]

Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye
Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ÖZET
Bu çalışmada, çapraz akış ultrafiltrasyon sistemi kullanılarak lipaz enziminin çözelti ortamından ayrılması için çapraz akış hızı ve membran geçiş basıncı gibi işletme parametrelerinin filtrat akısı üzerine etkileri incelenmiş, filtrat akısının en yüksek olduğu başka bir ifade ile kek tabakası oluşumunun en az olduğu işletme koşulları belirlenmiştir. Ultrafiltrasyon deneyleri toplam geri döngü modunda gerçekleştirilmiş ve deney süresince belirli periyotlarda filtrat akıları ölçülmüştür. Belirlenen yatışkın hal filtrat akı değerlerinden yararlanılarak direnç modeline göre kek dirençleri çalışılan her bir koşulda hesaplanmıştır. 10 kDa molekül ağırlığı tutma değerine sahip polietersülfon membran kullanılarak, çapraz akış hızının 0.114-0.210 m/s değerleri ve 20-115 kPa membran geçiş basıncı değerlerinde lipaz enzimi ultrafiltrasyona tabi tutulmuştur. Basıncın arttırılmasıyla kek tabakası oluşumunu ifade eden kek direnci artmış, çapraz akış hızının arttırılması ile de kek direncinin azaldığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çapraz Akış Ultrafiltrasyon, Lipaz, Membran Geçiş Basıncı.

1. GİRİŞ
Membranla ayırma işlemlerinden biri olan ultrafiltrasyonla ayırma işleminin, klasik ayırma yöntemlerine göre düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleşmesi, faz değişiminin olmaması, kimyasal madde tüketiminin az olması ve steril koşulların sağlanabilmesi gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ultrafiltrasyon uzun yıllardır farmasötik, biyoteknoloji ve gıda endüstrilerinde deriştirme, berraklaştırma ve saflaştırma gibi çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır [1]. Ultrafiltrasyonun ayırma mekanizması, partikül boyutu ve membranın gözenek büyüklüğüne bağlı olarak dolayısıyla boyuta dayalı bir ayırma olarak gerçekleşmektedir. Çalışmalar, işletme koşullarının ve elektrostatik etkileşimlerin kontrol edilmesinin ultrafiltrasyon proseslerinin verimini arttırdığını göstermiştir. Proteinlerin ultrafiltrasyon işlemi ile ayrılması; çapraz akış hızı ve membran geçiş basıncı gibi işletme koşullarının kontrolü, filtrasyon çözeltisinin pH ve iyonik geriliminin optimizasyonu ve belli bir yük değerine sahip membranların kullanımı olmak üzere farklı yollar ile optimize edilebilir. Membran ayırma işlemlerinin performansı birim zamanda, birim membran yüzey alanından geçen çözelti hacmini ifade eden filtrat akısı ile tanımlanmaktadır [2, 3]. Ultrafiltrasyon işlemlerinde, membran yüzeyinde partikül birikimi sonucu oluşan kek tabakası filtrat akısını düşürmektedir. Ultrafiltrasyon ile ayırmada çapraz akış konfigürasyonunun kullanımı, kek oluşumunu klasik filtrasyona göre azaltsa da tamamen ortadan kaldırmaya yetmemektedir. Dolayısıyla bu çalışmada, model enzim olarak seçilen lipaz enzimin çapraz akış ultrafiltrasyonunda, akış hızı ve membran geçiş basıncı gibi işletme parametreleri incelenerek membran kirliliğinin en az olduğu koşullar belirlenmiştir.

2. YÖNTEM
Çapraz akış ultrafiltrasyon deneylerinde lipaz (Sigma, L-1754) enzimi, 10 kDa molekül ağırlığı tutma değerine sahip polietersülfon (Sartorius 1463925N) ultrafiltrasyon membran kullanılmıştır. Deneyler, tabakalı çerçeveli konfigürasyona sahip olan çapraz akım ultrafiltrasyon sistemi (Sartocon Slice Sartorius, Germany) ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Membranlar ilk kullanımdan önce deiyonize su (Milli-Q Gradient) ile yıkanarak yapısında bulunan koruyucu maddeler uzaklaştırılmıştır. Ayrıca, her bir deneyden sonra membranlar, enzimatik temizleme maddesi (Sartocon Cleaning Agent 17639 (1.5%)) ile yıkanmıştır. Çalışılan her bir koşulda belirlenen yatışkın hal filtrat akı (J_v) değerleri kullanılarak Eşitlik 1 ile verilen direnç modeline göre kek tabakası dirençleri belirlenmiştir [3].

[1] Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 104M402 proje numarası ile desteklenmiştir.

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + R_c} \quad (1)$$

Burada; R_m membran direncini, R_c kek tabakası direncini, ΔP membran geçiş basıncını ifade etmektedir. Membran direnci (Eşitlik 2) farklı membran geçiş basıncı değerlerinde saf su filtrat akısının (J_w) ölçülmesi ile bulunmaktadır [3].

$$R_m = \frac{\Delta P}{J_w} \quad (2)$$

Membran geçiş basıncı, ΔP , Eşitlik 3 ile tanımlanmaktadır.

$$\Delta P = \frac{P_i + P_o}{2} - P_p \quad (3)$$

Eşitlik 3'te; P_i membrana giriş basıncı, P_o membrandan geçemeyen çözeltinin besleme deposuna geri gönderildiği hat üzerindeki membran çıkış basıncı ve P_p filtrat basıncını ifade etmektedir.

3. SONUÇLAR

Ultrafiltrasyon deneyleri toplam geri döngü modunda gerçekleştirilmiş ve deney süresince belirli periyotlarda filtrat akıları ölçülmüştür. Çözelti pH'ı 7.2 olarak ayarlanmış ve lipaz enziminin başlangıç derişimi 0.5 g dm^{-3} olarak hazırlanmıştır. Membran geçiş basıncının ayırma performansı üzerine etkileri 20, 45, 75 ve 115 kPa değerlerinde, 0.114 m s^{-1} giriş hızı değerlerinde incelenmiştir. Zamanla filtrat akısındaki değişimler izlenmiş, her bir durumda membran yüzeyinde oluşan kirlilik başlangıç filtrat akısında azalmaya sebep olmuş daha sonra bu azalmayı takiben yatışkın hal filtrat akı değerlerine ulaşılmıştır. Dengede ulaşılan yatışkın hal filtrat akı değerlerinin Eşitlik 1'de kullanılması ile her bir durumda oluşan kek tabakasının direnci belirlenmiş ve Çizelge 1'de sunulmuştur. Eşitlik 2 ile membranın hidrolik direnci (R_m) 3.33x10^9 Pa.s m^{-1} olarak hesaplanmıştır. Membran geçiş basıncının artması ile invertaz enzimi membran yüzeyinde birikim artmış ve sonuç olarak kek tabakası direnci artmıştır.

Çizelge 1. Membran geçiş basıncı ile kek tabakası direncinin değişimi.

ΔP, kPa	R_cx10^9, Pa s m^{-1}
20	1.12
45	1.91
75	2.92
115	3.89

Çapraz akış hızının filtrat akısı üzerine etkileri 0.114, 0.129, 0.148, 0.176 ve 0.210 m s^{-1} hız ve sabit 115 kPa membran geçiş basıncı değerlerinde incelenmiştir. Her bir durumda hesaplanan kek tabakası dirençleri Çizelge 2'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Çapraz akış hızı ile kek tabakası direncinin değişimi.

Çapraz akış hızı, m s^{-1}	R_cx10^9, Pa s m^{-1}
0.114	3.89
0.129	3.86
0.148	3.43
0.176	3.30
0.210	3.08

Çizelge 2'den de görüldüğü gibi çapraz akış hızının artması, membran yüzeyinde enzimin birikimini azaltarak kek tabakası direncini azaltmıştır [4].

KAYNAKLAR

1. Salgın, U., Salgın S. (2007). Crossflow ultrafiltration of binary biomolecule mixture: analysis of permeate flux, cake resistance and sieving coefficient, 2007. Chemical Engineering and Technology, 30, 487- 492.
2. Salgın, S**.,** Takaç, S., Özdamar, H. T. 2005. A parametric study on protein–membrane–ionic environment interactions for membrane fouling, Separation Science and Technology, 40, 1191-1212**.**
3. Takaç, S., Elmas, S., Çalık, P., Özdamar H. T. 2000. Separation of protease enzymes of *Bacillus Licheniformis* from fermentation medium by crossflow ultrafiltration, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75(6), 491-99.
4. Koo, C. H., Mohammad, A. W., Suja F. 2015. Effect of cross-flow velocity on membrane filtration performance in relation to membrane properties, Desalination and Water Treatment, 55 (3) 1-15.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı 104M402 proje numarası ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

İNVERTAZ ENZİMİNİN ÇAPRAZ AKIŞ ULTRAFİLTRASYONUNDA İYONİK ÇEVRENİN ETKİLERİ[1]

Sema SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye
Uğur SALGIN
Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ÖZET
Bu çalışmada, 30 kDa molekül ağırlığı tutma değerine sahip polietersülfon membran kullanılarak iyonik çevreyi oluşturan pH ve tuz derişiminin, invertaz enziminin çapraz akış ultrafiltrasyonunda ayırma performansı dolayısıyla filtrat akısı üzerine etkileri incelenmiştir. 40 kPa membran geçiş basıncı ve 0.82 m s^{-1} giriş hızı koşullarında 0.001M, 0.01M ve 0.1 M KCl ile sağlanan iyonik gerilim ve pH=4.17, 5.90 ve 7.43 değerlerinde yapılan deneyler tabakalı çerçeveli konfigürasyona sahip olan çapraz akım ultrafiltrasyon sisteminde oda sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çalışılan her bir koşulda zamanla filtrat akısındaki değişim izlenmiş ve yatışkın hal filtrat akı değerleri elde edilene kadar deneyler sürdürülmüştür. Ölçülen yatışkın hal filtrat akı değerlerinden yararlanılarak direnç modeline göre kek dirençleri çalışılan her bir koşulda belirlenmiştir. İnvertaz enziminin izoelektrik noktasında (pH=5.90) kek tabakası dirençlerinin her üç iyonik gerilim için minimum değerde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çapraz Akış Ultrafiltrasyon, Iyonik Gerilim, Invertaz.

1. GİRİŞ
Ultrafiltrasyon, moleküler seviyede ayırma sağlayan modern bir ayırma tekniğidir. Bu yöntem ile enzim ve diğer proteinlerin ayrılması ve saflaştırılması çalışmaları endüstriyel uygulamalarda oldukça fazla tercih edilmektedir. Ultrafiltrasyonun klasik ayırma yöntemlerine göre düşük basınç ve düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, faz değişiminin olmaması ve steril koşulların sağlanabilmesi gibi üstünlükleri vardır [1]. Ultrafiltrasyon ve membranla sağlanan diğer ayırma teknikleri bu üstünlükleri ve işlem sırasında aktivite kaybının az olmasından dolayı biyokimyasal ürün endüstrisinde özellikle ilgi çekicidir. Ultrafiltrasyon ile ayırma işlemi sahip olduğu nitelikler sayesinde yüksek kalitede ürün elde etmek için oldukça uygundur. Protein ve enzim gibi değerli biyomoleküller ultrafiltrasyon membranlar ile işlemleri sırasında kendi aralarında protein-protein (agregasyon) ve membran ile protein-membran (adsorpsiyon) etkileşimleri gibi çeşitli ara yüzey etkileşimlerine uğramaktadırlar. Bu etkileşimler membran yüzeyindeki aktif tabakada ve/veya membran gözenek duvarlarında biyomoleküllerin birikmesine dolayısı ile membran kirliliğine/kek tabakası oluşumuna sebep olmaktadır. Membranla ayırma işlemleri için darboğaz oluşturan membran kirliliği; filtrat akısının azalmasına, dolayısıyla ayırma performansının düşmesine yol açmaktadır [2, 3]. Proteinlerin çözelti pH değerlerinin ayarlanması, farklı tuz veya tamponlarla sağlanan iyonik gerilim ve ortamdaki farklı iyon türleri gibi çözeltiye ait parametreler bu ara yüzey etkileşimlerinin kontrol edilmesinde dolayısıyla membran kirliliğinde önemli rol oynarlar. Dolayısıyla bu çalışmada önemli endüstriyel enzimlerden olan invertaz enziminin çapraz akış ultrafiltrasyon sistemi ile ayrılmasında, pH ve çözelti tuz derişiminin dolayısıyla iyonik çevrenin membran kirliliği üzerine etkileri araştırılarak membran kek tabakası oluşumunun en az olduğu koşullar belirlenmiştir.

2. YÖNTEM
Çapraz akış ultrafiltrasyon deneylerinde invertaz (Sigma, I-9253) enzimi, 30 kDa molekül ağırlığı tutma değerine sahip polietersülfon (Sartorius 1465902E-SG) ultrafiltrasyon membran kullanılmıştır. Deneyler, tabakalı çerçeveli konfigürasyona sahip olan çapraz akım ultrafiltrasyon sistemi (Sartocon Slice Sartorius, Germany) ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Membranlar ilk kullanımdan önce deiyonize su (Milli-Q Gradient) ile yıkanarak yapısında bulunan koruyucu maddeler uzaklaştırılmıştır. Ayrıca, her bir deneyden sonra membranlar, enzimatik temizleme maddesi (Sartocon Cleaning Agent

[1] Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 104M402 proje numarası ile desteklenmiştir.

17639 (1.5%)) ile yıkanmıştır. Çalışılan her bir koşulda belirlenen yatışkın hal filtrat akı (J_v) değerleri kullanılarak Eşitlik 1 ile verilen direnç modeline göre kek tabakası dirençleri belirlenmiştir [4].

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + R_c} \quad (1)$$

Burada; R_m membran direncini, R_c kek tabakası direncini, ΔP membran geçiş basıncını ifade etmektedir. Membran direnci (Eşitlik 2) farklı membran geçiş basıncı değerlerinde saf su filtrat akısının (J_w) ölçülmesi ile bulunmaktadır [4].

$$R_m = \frac{\Delta P}{J_w} \quad (2)$$

Membran geçiş basıncı, ΔP , Eşitlik 3 ile tanımlanmaktadır.

$$\Delta P = \frac{P_i + P_o}{2} - P_p \quad (3)$$

Eşitlik 3'te; P_i membrana giriş basıncı, P_o membrandan geçemeyen çözeltinin besleme deposuna geri gönderildiği hat üzerindeki membran çıkış basıncı ve P_p filtrat basıncını ifade etmektedir.

3. SONUÇLAR

İnvertaz enziminin çapraz akış ultrafiltrasyon deneyleri 0.82 m s^{-1} hız ve 40 kPa membran geçiş basıncında; 0.001M, 0.01M ve 0.1 M KCl ile sağlanan iyonik gerilim ve farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. pH değerleri invertaz enziminin izoelektrik noktası olan pH=5.90 değerine göre belirlenmiştir [5]. Her bir çalışılan koşulda yatışkın hal filtrat akı değerleri elde edilene kadar deneyler sürdürülmüştür**.** Zamanla filtrat akısındaki değişimler izlenmiş her bir durumda membran yüzeyinde oluşan kirlilik başlangıç filtrat akısında azalmaya sebep olmuş daha sonra bu azalmayı takiben yatışkın hal filtrat akı değerlerine ulaşılmıştır. Yatışkın hal filtrat akı değerlerinin Eşitlik 1'de kullanılması ile her bir durumda oluşan kek tabakasının direnci belirlenmiş ve Çizelde 1'de sunulmuştur. Eşitlik 2 ile membranın hidrolik direnci (R_m) 0.8x10^9 Pa.s m^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 1. İyonik çevrenin kek tabakası direncine etkisi

	R_cx10^9, Pa s m^{-1}		
pH	**0.001M KCl**	**0.01M KCl**	**0.1 M KCl**
4.17	1.866	1.552	1.200
5.90	1.104	0.866	0.509
7.43	1.151	0.902	0.800

İyonik gerilimin artması ile kek tabakası dirençlerinin azaldığı, invertazın izoelektrik noktasında (pH=5.90) kek tabakası dirençlerinin her üç iyonik gerilim için minimum değerde olduğu gözlenmiştir. İnvertazın izoelektrik noktasında net yükünün sıfır olması nedeniyle elektrostatik etkileşimlerin minimum seviyede olması membran kirliliğin dolayısıyla kek direncinin en az seviyede olmasını sağlamıştır [3].

KAYNAKLAR

1. Salgın, S**.,** Takaç, S., Özdamar, H. T. 2006. Adsorption of bovine serum albumin on polyether sulfone ultrafiltration membranes: determination of interfacial interaction energy and effective diffusion coefficient, Journal of Membrane Science, 278, 251-260.
2. Maruyama, T., Katoh S., Nakajima M. and Nabetani H. 2001. Mechanism of bovine serum albumin aggregation during ultrafiltration, Biotechnology and Bioengineering, 75 (2),233-238.
3. Salgın, S**.,** Takaç, S., Özdamar, H. T. 2005. A parametric study on protein–membrane–ionic environment interactions for membrane fouling, Separation Science and Technology, 40, 1191-1212**.**
4. Takaç, S., Elmas, S., Çalık, P., Özdamar H. T. 2000. Separation of protease enzymes of *Bacillus Licheniformis* from fermentation medium by crossflow ultrafiltration, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75(6), 491-99.
5. Belcarz, A., Ginalska, G., Lobarzewski, J., Penel C. 2002. The Novel Non-Glycosylated Invertase from *Candida utilis* (the Properties and the Conditions of Production and Purification), Biochimica Biophysica Acta, 1594 (1), 40-53.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı 104M402 proje numarası ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

DİKLORO [1- (3,3-DİMETİLALİL) BENZİMİDAZOL] - (*P*-SİMEN) RUTENYUM (II) BİLEŞİĞİNİN ANTİKANSER AKTİVİTESİNİN ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF ANTICANCER ACTIVITY OF DICHLORO [1- (3,3-DIMETHYLYLYL) BENZIMIDAZOL] - (*P*-SIMEN) RUTENIUM (II)

Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI
Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Biyokimya Anabilim Dalı
Neslihan ŞAHİN
Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Temel Eğitim Bölümü

ÖZET

Kanser tüm Dünya'da hala ölümle sonuçlanan hastalıkların başında gelmektedir. Bu nedenle, kanser tedavisi için var olanlardan daha etkili ve daha düşük toksik özellikleri sahip olan yeni anti-kanser ilaç adayı terapötiklerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Organometalik bileşiklere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Rutenyum içeren organometalik bileşikler, farklı biyolojik aktiviteleri nedeniyle ilgi odağı haline gelmişlerdir. Dikloro[1-(3,3-dimetilallil)benzimidazol]-(*p*-simen)rutenyum(II) bileşiğinin insan servikal adenokarsinom (HeLa), insan endometrial adenokarsinom (Ishikawa), insan glioblastoma (U-87), insan kolorektal adenokarsinom (HT-29), insan kronik myeloid lösemi (K562) hücreleri ve sağlıklı insan akciğer fibroblast (WI-38) hücreleri üzerine antikanser aktivitesi 3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromürü (MTT) testi ile araştırılmıştır. Bileşik ayrıca, sağlıklı hücrelere de uygulanarak sağlıklı ve kanserli hücreler arasındaki seçici antikanser aktivitesi de araştırılmıştır. Hücreler, % 10 FBS ve% 1 penisilin / streptomisin içeren DMEM besi yerinde büyütülmüş ve $1x10^5$hücre/mL olacak şekilde 96 kuyulu plakalarda ekilerek, bileşiğin farklı derişimleri uygulanmıştır. 48 saat sonra MTT ölçümü yapılmış ve IC_{50} değerleri (kontrol hücrelerine kıyasla hücre canlılık oranını% 50 azaltan bileşik derişimi olarak tanımlanmıştır), GraphPad Prism 7 (GraphPad Software, San Diego, CA, ABD) kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşik uygulamasının kanser hücrelerinin canlılıklarında azalmaya neden olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antikanser aktivite, Rutenyum, MTT, *p*-Simen

ABSTRACT

Cancer is still one of the leading deaths worldwide. Therefore, studies for the development of new anti-cancer drug candidate therapeutics that are more effective and have lower toxic properties than those available for cancer treatment are gaining importance. The interest in organometallic compounds is increasing day by day. Ruthenium-containing organometallic compounds have become the focus of interest due to their different biological activities. It has been investigated anticancer activity of dichloro-[1-(3,3-dimethylallyl)benzimidazole]-(p-cymene)ruthenium against human cervical adenocarcinoma (HeLa), human endometrial adenocarcinoma (Ishikawa), human glioblastoma (U-87), human colorectal adenocarcinoma (HT-29), human chronic myeloid leukemia (K562) cells and healthy human lung fibroblast (WI-38) cells via 3- (4,5-dimethylthiazol-2-yl) -2,5-diphenyltetrazolium bromide MTT) test. The compound was also administered to healthy cells to investigate selective anticancer activity between healthy and cancerous cells. Cells were grown in DMEM medium containing 10% FBS and 1% penicillin / streptomycin and seeded in 96-well plates at $1x10^5$ cells/mL and added different concentrations of the compound. MTT assay was performed after 48 hours, and IC_{50} values of the compound (defined as the complex concentration that reduced cell viability by 50% compared to control cells) were calculated using GraphPad Prism 7 (GraphPad Software, San Diego, CA, USA). It has been observed compound administration to cause a decrease in the viability of cancer cells.

Keywords: Anticancer activity, Ruthenium, MTT, *p*-Cymene

GİRİŞ

Başta gelişmiş ülkelerde olmak üzere, kanser dünyadaki ölüm nedenlerinin ilk sıralarında yer almaktadır. 2018 yılında tüm dünyada yeni kanser vaka sayısının 18.1 milyon olacağı ve bunlardan 9.6 milyon vakanın ölümle sonuçlanacağı tahmin edilmektedir [1]. Kanser bulaşıcı bir hastalık olmayıp, birçok kanser türünün oluşumunda çevresel faktörlerin önemli rollerinin yanısıra, genetik faktörlerin de rol aldıkları bilinmektedir. Kanserin tedavisi için geçmişten günümüze çok sayıda yöntem ve ilaç geliştirilmiştir. Ancak birçok sitotoksik ilaç, hedef hücrelere karşı zayıf bir seçiciliğe sahiptir, bu da yüksek derecede toksisiteye ve yaşamı tehdit edici yan etkilere neden olmaktadır. Özellikle kanser hücrelerini hedef alan ilaçların tasarlanması büyük bir zorluktur. Araştırmacılar, bu hastalığın tedavisi için yan etkileri daha az ve daha seçici yeni ilaç adayları bulmak için çalışmalar yapmaktadırlar. Cis-platin gibi platin bazlı antikanser ilaçların başarısı, bu ilaçlara benzer fakat bu ilaçlardan farklı olarak DNA'da hasara yol açmayacak, yan etkileri olmayan yeni metal bazlı antikanser komplekslerinin araştırılmasına yön vermiştir. Sentezlenen bazı rutenyum komplekslerinin çeşitli kanser hücre hatalarında [2,3] antikanser aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Bu yüzden birçok araştırmacı daha az toksik olan rutenyum kompleksleri sentezlemeye çalışmaktadır [4-6]. Rutenyum komplekslerini tıbbi uygulamalar için uygun kılan üç ana neden vardır: (i) ligant değişim hızı, (ii) erişilebilir oksidasyon basamağı aralığı ve (iii) rutenyumun bazı biyolojik maddelere bağlanmada demiri taklit etme kabiliyeti [7].

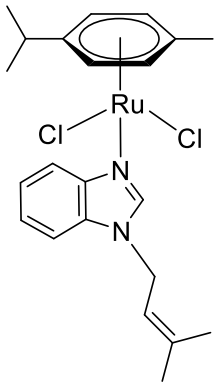
Benzimidazol türevleri, doğal olarak birçok üründe ve çeşitli ilaçlarda bulunan ilginç heterosiklik bileşiklerdir. Ayrıca modern ilaç keşiflerinde önemli bir farmakofor olup, antitümör, antifungal, anti-enflamatuar gibi çeşitli farmakolojik aktivitelere de sahiptirler [8-15]. B12 vitamini veya metaloproteinler gibi çeşitli biyolojik aktif bileşikler, benzimidazollerin geçiş metali kompleksleridir. Bu nedenle, benzimidazol türevli geçiş metali kompleksleri, bazı önemli biyolojik moleküllerin model yapısını oluşturmaktadırlar.

Bu çalışmada benzimidazol türevli dikloro[1-(3,3-dimetilallil)benzimidazol]-(*p*-simen)rutenyum(II) bileşiğinin insan servikal adenokarsinom (HeLa), insan endometrial adenokarsinom (Ishikawa), insan glioblastoma (U-87), insan kolorektal adenokarsinom (HT-29), insan kronik myeloid lösemi (K562) hücreleri ve sağlıklı insan akciğer fibroblast (WI-38) hücreleri üzerine antikanser aktivitesi 3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromürü (MTT) testi ile araştırılmıştır. Bileşik ayrıca, sağlıklı hücrelere de uygulanarak sağlıklı ve kanserli hücreler arasındaki seçici antikanser aktivitesi de araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bileşiğin sentezlenmesi

Dikloro[1-(3,3-dimetilallil)benzimidazol]-(*p*-simen)rutenyum (II) bileşiği [16] (Şekil 1).



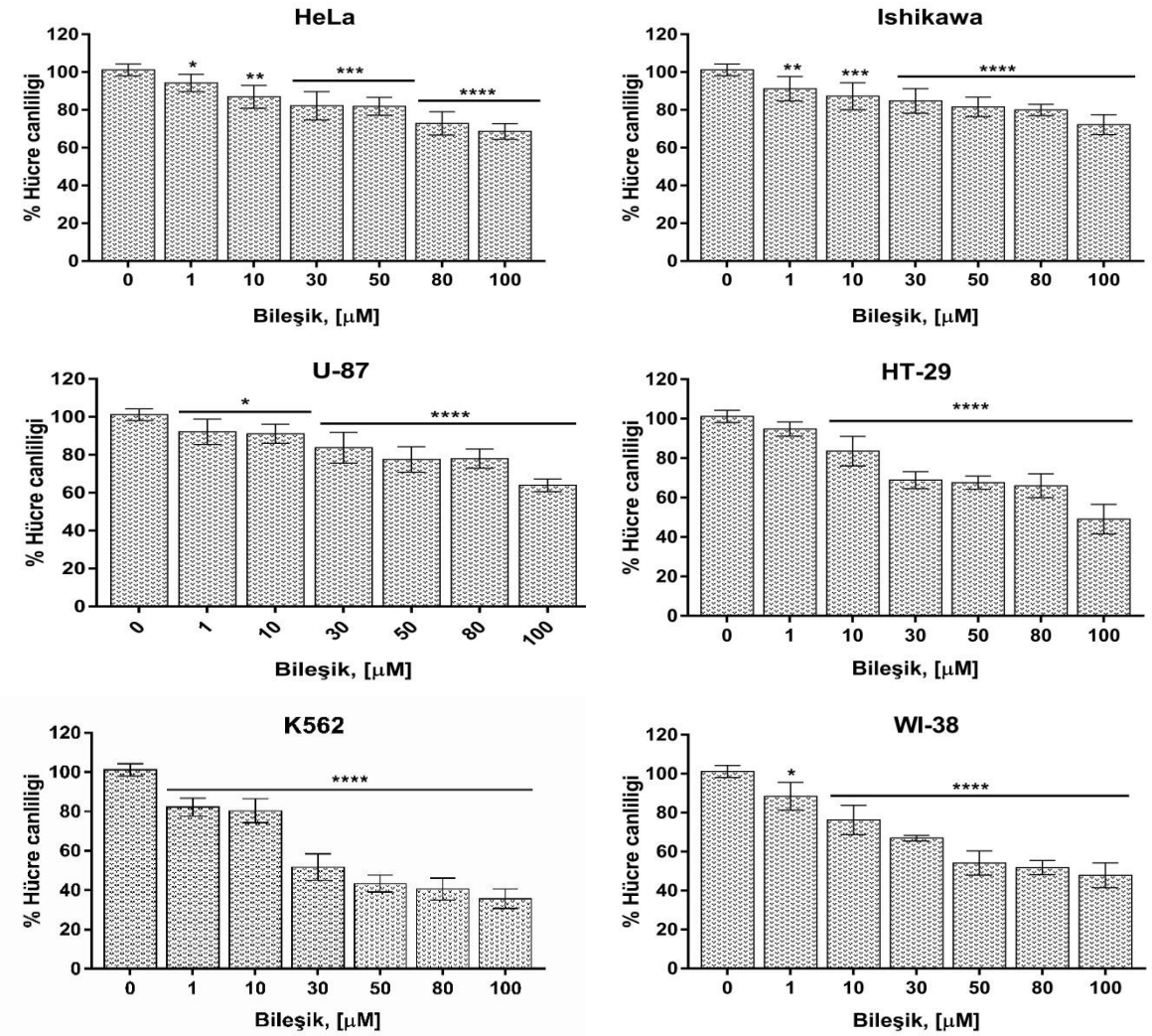
Şekil 1. Dikloro[1-(3,3-dimetilallil) benzimidazol]-(*p*-simen)rutenyum-(II) bileşiği

Bileşiğin seyreltik çözeltilerinin hazırlanması
Bileşik DMSO'da çözülerek stok çözeltisi hazırlandı ve besi yeri ile seyreltilerek farklı derişimlerdeki örnekler hazırlandı.

Antikanser aktivite belirlenmesi; MTT ölçümü
Bileşiğin insan servikal adenokarsinom (HeLa), insan endometrial adenokarsinom (Ishikawa), insan glioblastoma (U-87), insan kolorektal adenokarsinom (HT-29), insan kronik myeloid lösemi (K562) hücreleri ve sağlıklı insan akciğer fibroblast (WI-38) hücreleri üzerine antikanser aktivitesi MTT testi ile belirlendi [17]. HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29, K562 hücreleri 10% (v/v) fetal bovine serum (FBS), 100 Unite/ml penicilin ve 100 µg/ml streptomycin içeren DMEM besi yerinde, WI-38 hücreleri ise RPMI-1640 besi yerinde ve % 95 nem, 5% CO_2 ve 37°C koşullarındaki inkübatörde büyütüldü. Hücreler $1x10^5$ hücre/mL olacak şekilde 96 kuyuku plakalarda ekilerek, bir gece boyunca % 95 nem, % 5 CO_2 ve 37 ^{0}C koşullarındaki karbondioksit inkübatörde bekletildi. Ertesi gün hücrelere farklı derişimlerde bileşik (1–100 µM) uygulandı. 48 saat sonra MTT ölçümü yapılarak bileşiğin antikanser aktivitesi belirlendi. Bileşiğin herbir hücre hattı için IC_{50} değeri (kontrol hücrelerine kıyasla hücre canlılık oranını% 50 azaltan bileşik derişimi olarak tanımlanmıştır), GraphPad Prism 7 (GraphPad Software, San Diego, CA, ABD) kullanılarak hesaplanmıştır.

İstatistiksel çalışmalar
Araştırma kapsamında yapılan tüm deneysel çalışmalar dokuz tekrarlı yapılıp (n=9), sonuçlar standart sapmalarıyla (± SEM) birlikte verilmiştir. GraphPad Prism7 grafik ve istatistik programı (GraphPad Software, San Diego, CA, ABD) kullanılarak one-way analizi uygulanmış ve anlamlılık için *p <0.05, **p < 0.005, ***p < 0.0005, ****p <0.0001 seçilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA
Bileşiğin insan HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29 ve K562 kanser hücreleri ve WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücreleri üzerine antikanser aktivitesi MTT (3-[4,5-Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide; Thiazolyl blue) kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Dikloro[1- (3,3-dimetilalil) benzimidazol]-(*p*-simen)rutenyum (II) bileşiğinin HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29, K562 kanser hücreleri ve WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücreleri üzerine antikanser aktivitesi. Deneyler 9 tekrarlı yapılmış (n=9) ve sonuçlar ±SEM olarak verilmiştir. (Kontrole göre anlamlılık; *p <0.05, **p < 0.005, ***p < 0.0005, ****p <0.0001).

MTT, sitotoksik ajanların etkinliğinin test edilmesi amacıyla en sık kullanılan kolorimetrik yöntemler arasında yer almaktadır. MTT tetrazolium tuzunun sulu çözeltisi sarımtırak renklidir. Canlı hücre varlığında, mitokondrilerindeki dehidrojenaz enzimi yardımıyla sarı renkli çözelti, mor renkli ve çözünmeyen formazon yapıya dönüştürülmektedir. Oluşan yeni formazon yapı, farklı çözücüler yardımıyla çözünür hale getirilerek absorbans değerleri spektrofotometrik olarak okunup miktar tayini yapılmaktadır. Şekil 2'de; x ekseni bileşiğin derişimlerini, y ekseni ise hücrelerin kontrole göre canlılık oranlarını göstermektedir. Şekil 2'e göre, bileşiğin derişimindeki artışla ve zamanla paralel olarak canlı U-87, HT-29, K562 kanser hücreleri ve WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücre sayısında azalma yani antikanser aktivitede artış gözlenmiştir. Şekil 2'deki grafiklerden yararlanılarak, bileşiğin HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29, K562 kanser hücreleri ve WI-38sağlıklı insan akciğer fibroblast hücrelerinin % 50'sini öldürdükleri derişim değerleri (IC_{50}) hesaplanmıştır (Tablo 1). IC_{50} değeri; kanser hücrelerinin %50'sinin öldürülmesi için gerekli derişim değeri olarak tanımlanmaktadır. Bileşiğin hücrelere uygulanmasından 48 saat sonra tüm hücrelerin canlılıklarında anlamlı azalış gözlenmiştir. Ancak, HT-29 ve K562 kanser hücre canlılıklarındaki azalma daha belirgin olup, bu hücrelerin IC_{50} değerleri sırasıyla 99.48 ± 0.06 µM ve 31.62 ± 0.25 µM olarak bulunmuştur.

Tablo 1. Bileşiğin insan servikal, endometrium, glioblastom, kolorektal, kronik myeloid lösemi kanser hücreleri ve insan sağlıklı akciğer hücreleri[a] 'nde 48 saat için IC_{50} değerleri (IC_{50}, μM[b])

Hücre hattı	IC_{50}, (μM)[b]
HeLa	>100
Ishikawa	>100
U-87	>100
HT-29	99.48 ± 0.06
K562	31.62 ± 0.25
WI-38[a]	85.74 ± 0.12

[a] Sağlıklı hücre,.[b] Bileşiğin uygulanmasından 48 saat sonra hücre canlılığı deneysel kısımda açıklanan MTT ölçümüule yapıldı. Herbir IC_{50} değeri birbirindrn bağımsız yapılan 3 ayrı deneyin (n=9) sonucu olarak ± SEM olarak verildi.

WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücreleri ile birlikte, HeLa, Ishikawa, U-87 kanser hücrelerinin IC_{50} değerleri ise >100 μM olarak bulunmuştur. IC_{50} değerinin düşük olması yüksek antikanser aktiviteye işaret etmektedir. Bu nedenle bileşik HT-29 ve K562 kanser hücrelerine karşı yüksek antikanser aktivite gösterirken, HeLa, Ishikawa ve U-87 kanser hücrelerine karşı düşük antikanser aktivite göstermiştir. Bileşiğin antikanser aktivitesinin doza ve hücre hattı türüne göre değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin, WI-38 insan sağlıklı akciğer fibroblast hücrelerine karşı K562 kanser hücrelerine göre daha düşük antikanser aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Özellikle insan kronik myeloid lösemi (K562) hücreleri ve WI-38 sağlıklı hücreler arasında yaklaşık 2.7 kat seçiciliğe sahip olduğu bulunmuştur.

SONUÇ

Kanser günümüzde de hala çok sayıda ölüme neden olan hastalıklar arasında yer almaktadır. Kanser tedavisinde farklı yaklaşımlar bulunmakta olup kullanılan ilaçların yan etkileri ve ilaçlara karşı oluşan direnç nedeniyle, kanser tedavisi için yeni aday bileşiklerin eldesi için yapılan çalışmalar günceliğini korumaktadır. Metal-N-heterosiklik bileşikler arasında yer alan Ru içeren benzimidazol türevleri antikanser aktiviteyi de içeren farklı biyolojik aktivitelere sahiptirler.

Çalışmamızda, rutenyum ve benzimidazol yapılarınının yanısıra p-simen ve metallil yapılarını da içeren bileşiğin sentezi ve HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29, K562 kanser hücreleri ve sağlıklı insan akciğer fibroblast (WI-38) hücreleri üzerine antikanser aktivitesi araştırılmıştır. Bileşiğin hücrelere uygulanmasından 48 saat sonra tüm hücrelerin canlılıklarında anlamlı azalış gözlenmiş olup, bu azalışın HT-29 ve K562 hücrelerinde daha belirgin olduğu saptanmıştır. Özellikle insan kronik myeloid lösemi (K562) hücreleri ve WI-38 sağlıklı hücreler arasında yaklaşık 2.7 kat seçiciliğe sahip olduğu bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Antikanser aktivite çalışmaları Sivas Cumhuriyet Üniversitesiİleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SCÜTAM)'da yapılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Bray F, Ferlay J, Soerjomataram I, Siegel RL, Torre LA, Jemal A 2018. CA Cancer J Clin. 68(6):394-424. doi: 10.3322/caac.21492.
[2] Wong E, Giandomenico CM 1999. Chemical reviews, 99(9): 2451-2466.
[3] Clarke MJ, Zhu F, Frasca DR 1999. Chemical Reviews, 99(9): 2511-2534.
[4] Keppler BK, Rupp W, Juhl UM, Endres H, Nieu R, Balzer WS. Inorg Chem 1987;26:4366.
[5] Monti-Bragadin C, Ramani L, Samer L, Mestroni G, Zassonich G. Antimicrob Agents Chemother 1975;7:825.
[6] Sava G, Zorzet S, Giraldi T, Mestroni G, Zassonivich G. Eur J Cancer Clin Oncol 1984;20:841.
[7] Rathinasamy S, Karki SS, Bhattacharya S, Manikandan L, Prabakaran SG, Gupta M, Mazumder UK 2006. Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry, 21(5): 501-507.
[8] Ashok D, Gundu S, Aamate VK, Devulapally MG 2018. Mol Divers. 22(4):769-778. doi: 10.1007/s11030-018-9828-1.

[9] Bistrović A, Krstulović L, Stolić I, Drenjančević D, Talapko J, Taylor MC, Kelly JM, Bajić M, Raić-Malić S 2018. J Enzyme Inhib Med Chem. 33(1):1323-1334. doi: 10.1080/14756366.2018.1484733.
[10] Ganie AM, Dar AM, Khan FA, Dar BA 2018. Mini Rev Med Chem; doi: 10.2174/1381612824666181017102930.
[11] Kenchappa R, Bodke YD, Telkar S, Aruna Sindhe M 2016. J Chem Biol. 10(1):11-23. doi: 10.1007/s12154-016-0160-x
[12] Khalifa ME, Gobouri AA, Kabli FM, Altalhi TA, Almalki ASA, Mohamed MA 2018. Molecules. 23(12). doi: 10.3390/molecules23123285.
[13] Sharma R, Bali A, Chaudhari BB 2017. Bioorg Med Chem Lett. 27(13):3007-3013. doi:10.1016/j.bmcl.2017.05.017.
[14] Vausselin T, Séron K, Lavie M, Mesalam AA, Lemasson M, Belouzard S, Fénéant L, Danneels A, Rouillé Y, Cocquerel L, Foquet L, Rosenberg AR, Wychowski C, Meuleman P, Melnyk P, Dubuisson J 2016. J Virol. 90(19):8422-34. doi: 10.1128/JVI.00404-16.
[15] Zhang Y, Xu J, Li Y, Yao H, Wu X 2015. Chem Biol Drug Des. 85(5):541-548. doi: 10.1111/cbdd.12442.
[16] Şahin N, Özdemir N, Gürbüz N, Özdemir İ 2019. Appl.Organomet.Chem., 33(2): e4704.
[17] Skehan P, Storeng R, Scudiero D, Monks A, McMahon J, Vistica D, Warren JT, Bokesch H, Kenney S, Boyd MR 1990. J Natl Cancer Inst. 82:1107-12.

ARI SÜTÜ VE ARI SÜTÜ + DOKSORUBİSİN UYGULAMASININ, PC-3 İNSAN PROSTAT KANSER HÜCRELERİ ÜZERİNE ANTİPROLİFERATİF ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF THE ANTIPROLIFERATIVE EFFECT OF APPLICATION OF BEE MILK AND BEE MILK + DOXORUBICIN ON PC-3 HUMAN PROSTATE CANCER CELLS (II)

Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI
Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Biyokimya Anabilim Dalı

ÖZET

Kanser, tüm dünyada ciddi oranlarda ölüme sebep olan hastalıkların başında gelmektedir. Prostat kanserinin erkelerde, akciğer kanserinden sonra en sık görülen ikinci kanser türü olduğu bildirilmiştir. Günümüzde birçok hastalığın tedavisinde tıbbi tedavi sürecini destekleyici günlük diyette, arı sütünün kullanımı giderek artmaktadır. Çalışmamızda ilk olarak; arı sütünün PC-3 insan prostat kanser hücreleri üzerine antiproliferatif etkisi araştırılmıştır. Daha sonra arı sütünün, doksorubisin ile birlikte uygulamasının, PC-3 insan prostat kanser hücreleri üzerine antiproliferatif etkisi de araştırılmıştır. Sonuçlara göre; arı sütü uygulanan PC-3 insan prostat kanser hücre canlılığında anlamlı bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca arı sütünün, doksorubisin ile birlikte uygulanmasının, PC-3 insan prostat kanser hücre canlılığını arı sütü uygulamasına göre daha yüksek oranda azalttığı ve doksorubisinin IC_{50} değerini azaltarak etkinliğini arttırdığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antiproliferatif Aktivite, Arı Sütü, Doksorubisin, Prostat Kanseri

ABSRTACT

Cancer is one of the leading diseases causing serious deaths all over the world. Prostate cancer has been reported to be the second most common type of cancer in men after lung cancer. Today, the use of royal jelly in the daily diet that supports the medical treatment process in the treatment of many diseases is increasing. In our study; The antiproliferative effect of royal jelly on PC-3 human prostate cancer cells was investigated. The antiproliferative effect of royal jelly with doxorubicin on PC-3 human prostate cancer cells was also investigated. According to the results; a significant decrease in cell viability was observed in PC-3 human prostate cancer cells treated royal jelly. In addition, it was found that co-administration of royal jelly with doxorubicin reduced PC-3 human prostate cancer cell viability at a higher rate than royal jelly administration and increased the effectiveness of doxorubicin by reducing IC_{50} value.

Keywords: Antiproliferative Activity, Royal Jelly, Doxorubicin, Prostate Cancer

GİRİŞ

Kanser,dünya genelinde yüksek sayıda ölümle sonuçlanan bir hastalıktır. Bu nedenle yeni anti kanser ilaç bileşenlerinin elde edilmesi sağlık açısından çok büyük öneme sahiptir. Kanserin modern tedavisi birçok farklı ilaç içermesine rağmen, bu ilaçların yan etkileri ve ilaca karşı direncin ortaya çıkması ciddi bir sağlık problemi olarak kabul edilmektedir. 2018 yılında 1,276,106 yeni prostat kanser vakası olacağı ve bunlardan 358,989 vakanın ölümle sonuçlanacağı öngörülmektedir [1]. Prostat kanserinin erkelerde, akciğer kanserinden sonra en sık görülen ikinci kanser türü olduğu bildirilmiştir [1]. Bu veriler, prostat kanserinin 2018 yılında tüm kanser türleri için öngörülen yeni vakaların % 7.1 ini ve ölümlü vakaların ise % 3.8 ini oluşturduğunu göstermektedir. Prostat kanseri erkeklerde, 105 ülkede en çok tanısı konulan kanser olup, ardından akciğer kanseri 37 ülkede ve karaciğer kanseri 13 ülkede en çok tanısı konulan kanser türleri olarak bildirilmiştir [1].

Günümüzde birçok hastalığın tedavisinde tıbbi tedavi sürecini destekleyici günlük diyette, arı sütünün kullanımı giderek artmaktadır. Radyoterapi ve kemoterapi tedavilerini alan ve yüksek miktarda antibiyotik kullanan bireylerde, alınan ilaçların karaciğer ve böbrek gibi organlara verdiği zararları azaltmak ve bu organları korumak amacıyla önerilmektedir [2]. Bu kullanım alanları nedeniyle, arı

sütünün insan sağlığı açısından önemi giderek daha da artmaktadır.1600'lü yıllarda "Royal Jelly" olarak adlandırılan arı sütü, genç işçi arılar tarafından salgılanan ana arı ve genç larvaları da besledikleri besin değeri oldukça yüksek olan beyaz krem renginde bir maddedir. Arı sütü suda çözünmektedir ve keskin fenolik bir kokuya sahip olup içeriğinde yağ asitleri, şekerler, steroller, fosforlu bileşikler ve nükleik asitler de bulunmaktadır [3]. Arı sütünün birçok bakteri ve fungusa karşı antibiyotik etki gösterdiği belirlenmiştir [3,4].

Çalışmamızda, yalnızca arı sütü uygulamasının ve arı sütü + doksorubisin uygulamasının, PC-3 insan prostat kanser hücreleri üzerine antiproliferatif etkisi araştırılmıştır.

MATERYAL ve METOD

Arı Sütünün Seyreltik Çözeltilerinin Hazırlanması

Arı sütü suda çözülerek 313-10000 µg/mL aralığındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı.

Antiproliferatif Aktivite Belirlenmesi

Arı sütünün ve arı sütü + doksorubisin uygulamasının PC-3 insan prostat kanser hücre hattı üzerine antiproliferatif aktivitesi MTT testi ile belirlendi [5]. PC-3 insan prostat kanser hücre hattı, 10% (v/v) fetal bovine serum (FBS), 100 Unite/ml penicilin ve 100 µg/ml streptomisin içeren F-12 besi yerinde %5 CO_2 ve 37 °C koşullarındaki inkübatörde büyütüldü. PC-3 insan prostat kanser hücreleri pasajlanarak $1x10^5$ hücre/ml olacak şekilde 96-kuyulu plakalara ekildi ve hücrelerin plakalara tutunmaları için 24 saat beklenildikten sonra arı sütünün farklı derişimleri (313–10000 µg/mL) uygulandı. Arı sütü uygulamasından 24, 48 ve 72 saat sonra MTT testi ile antiproliferatif aktivite belirlendiç GraphPad Prism7 kullanılarak arı sütünün IC_{50} değerleri hesaplandı. Deneyin ikinci aşamasında ise; doksorubisin farklı derişimleri PC-3 insan prostat kanser hücrelerine uygulanarak 24, 48 ve 72 saat için doksorubisinin IC_{50} değerleri hesaplandı. Son olarak, arı sütünün 24, 48 ve 72 saat için hesaplanan IC_{50} derişim değerleri doksorubisin'in farklı derişimleri ile birlikte uygulanarak doksorubisin için arı sütü varlığındaki IC_{50} derişim değerleri belirlendi.

İstatistik

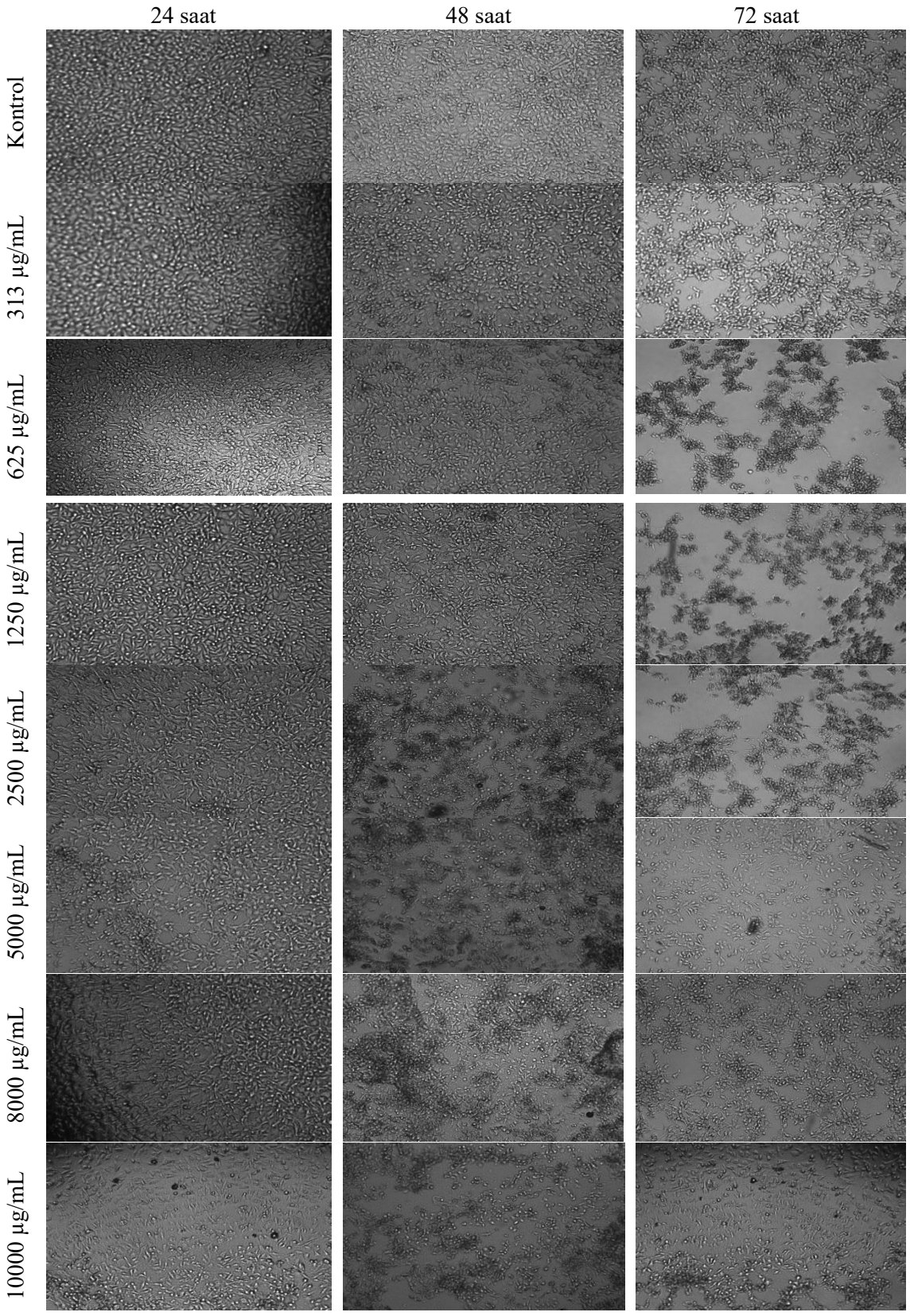
Araştırma kapsamında yapılan tüm deneysel çalışmalar dokuz tekrarlı yapıldı (n=9) ve sonuçlar standart sapmalarıyla (±SEM) birlikte verildi. GraphPad Prism7 grafik ve istatistik programı (GraphPad Software, San Diego, CA, ABD) kullanılarak one-way analizi ve gruplar arasındaki değerlendirme için Tukey's testi kullanıldı ve anlamlılık için **p < 0.005, ***p < 0.0005, ****p <0.0001 kontrole göre; #p<0.05, ####p<0.0001 seçildi.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Şekil 1'de PC-3 prostat kanser hücrelerinin farklı derişimlerdeki (313–10000 µg/mL) arı sütü uygulamasından 24 saat, 48 saat ve 72 saat sonra, gerçek zamanlı hücre görüntüleme cihazı ile alınan görüntüleri verilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi; PC-3 prostat kanser hücre hattına arı sütünün farklı derişimleri uygulandığında, PC-3 prostat kanser hücre canlılığının kontrole göre azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca hücre canlılığındaki azalmanın arı sütünün derişimindeki artışla paralel olduğu da gözlenmiştir.
Arı sütünün PC-3 insan prostat kanser kanseri hücreleri üzerine antiproliferatif aktivitesi MTT (3-[4,5-Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide; Thiazolyl blue) kullanılarak belirlenmiştir [5]. MTT, antiproliferatif aktivitenin belirlenmesi çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir kolorimetrik yöntem olup; sarı renkli MTT'nin canlı hücrelerin mitokondrial enzimlerinden olan dehidrogenaz enzimi yardımıyla suda çözünmeyen mor renkli formazona dönüştürülmesi temeline dayanmaktadır. Bu nedenle MTT yöntemi canlı hücrelerle ilgili bilgi sağlamaktadır.

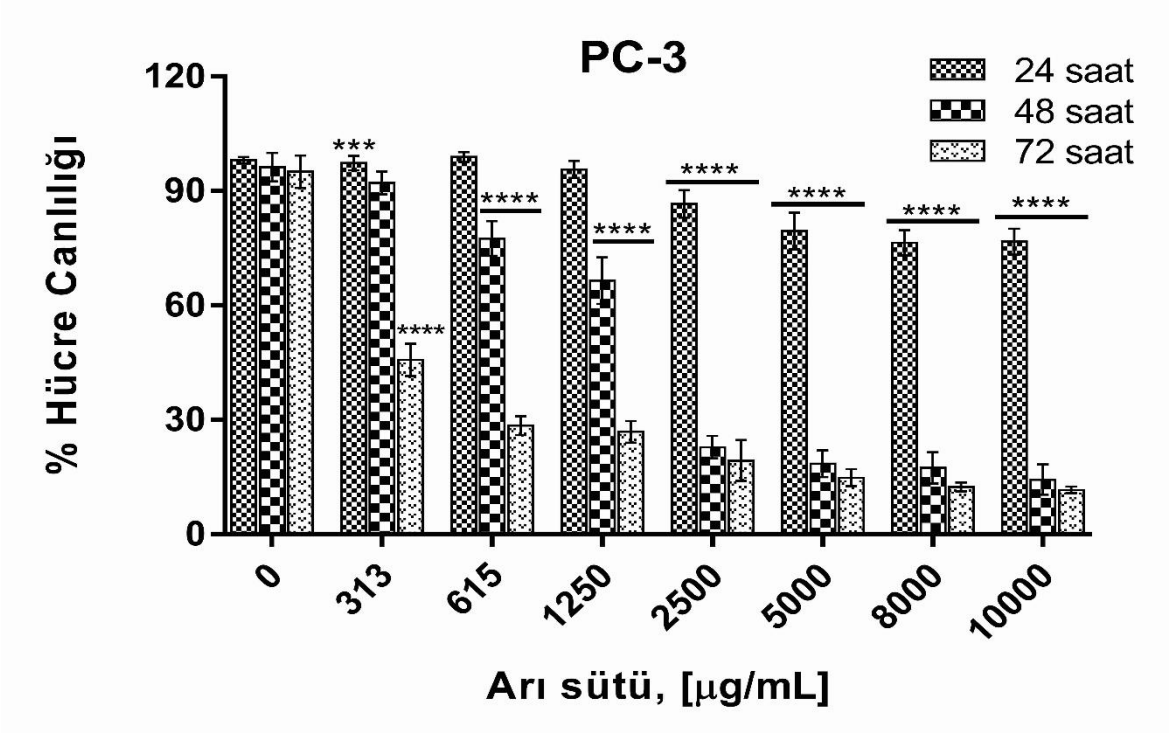
Şekil 2 ve 3'de x-ekseni sırasıyla arı sütü ve doksorubisin derişimlerini, y ekseni ise hücrelerin kontrole göre canlılık oranlarını göstermektedir. Şekil 2 ve 3'e göre, arı sütü ve doksorubisin derişiminlerindeki artışla ve zamanla paralel olarak canlı PC-3 prostat kanser hücre canlılığında azalma yani antiproliferatif aktivitede artış gözlenmiştir. Şekil 1ve 2'deki grafikten yararlanılarak, arı sütünün ve doksorubisinin PC-3 prostat kanseri hücrelerinin % 50'sini öldürdükleri derişim değerleri (IC_{50}) saptanmıştır. Arı

sütünün PC-3 prostat kanseri hücre hattında 24, 48 ve 72 saat için IC_{50} değerleri sırasıyla; >10000 µg/mL, 1323 µg/mL ve 193 µg/mL olarak bulunmuştur (Tablo 1).

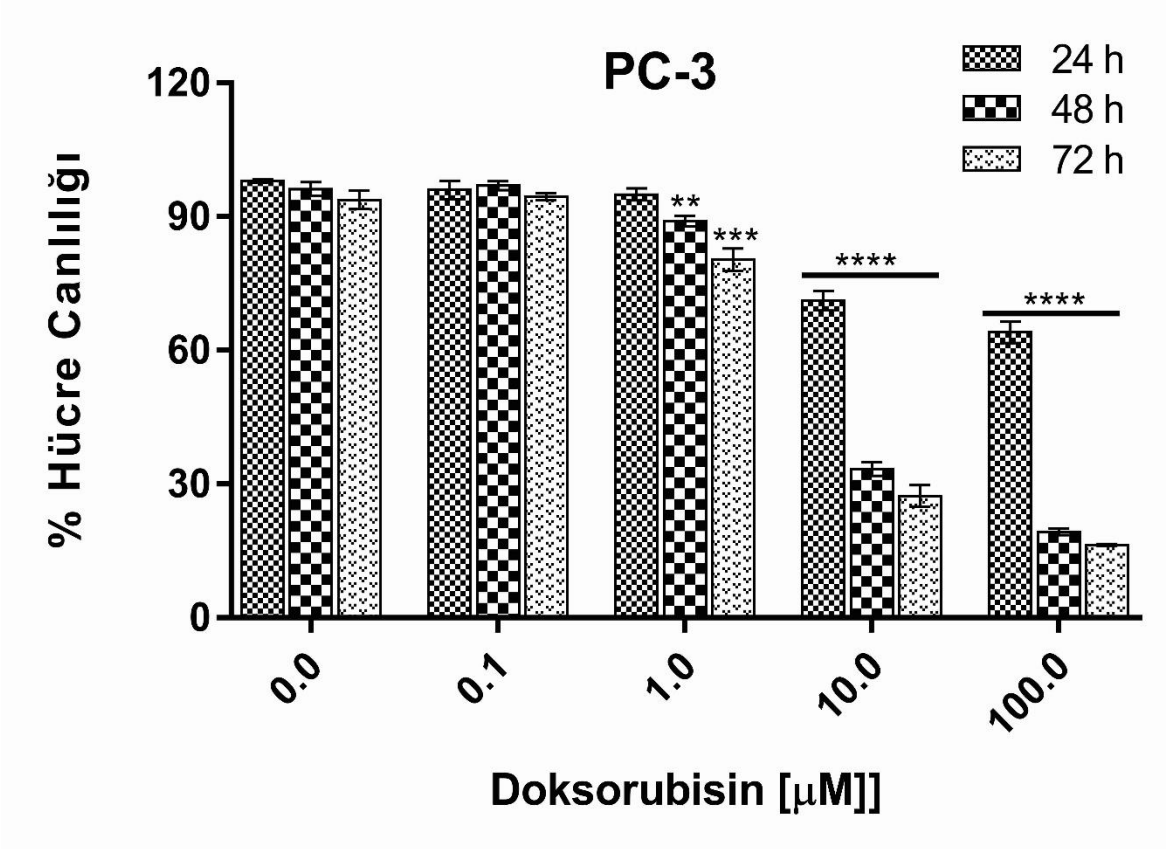


Şekil 1. Arı sütünün PC-3 prostat kanser hücre hattı morfolojisi üzerine etkisi **(a)** Kontrol **(b)** 313

µg/mL (**c**) 615 µg/mL, (**d**) 1250 µg/mL, (**e**) 2500 µg/mL, (**f**) 5000 µg/mL (**g**) 8000 µg/mL, (**h**) 10000 µg/mL (24 saat, 48 saat ve 72 saat)

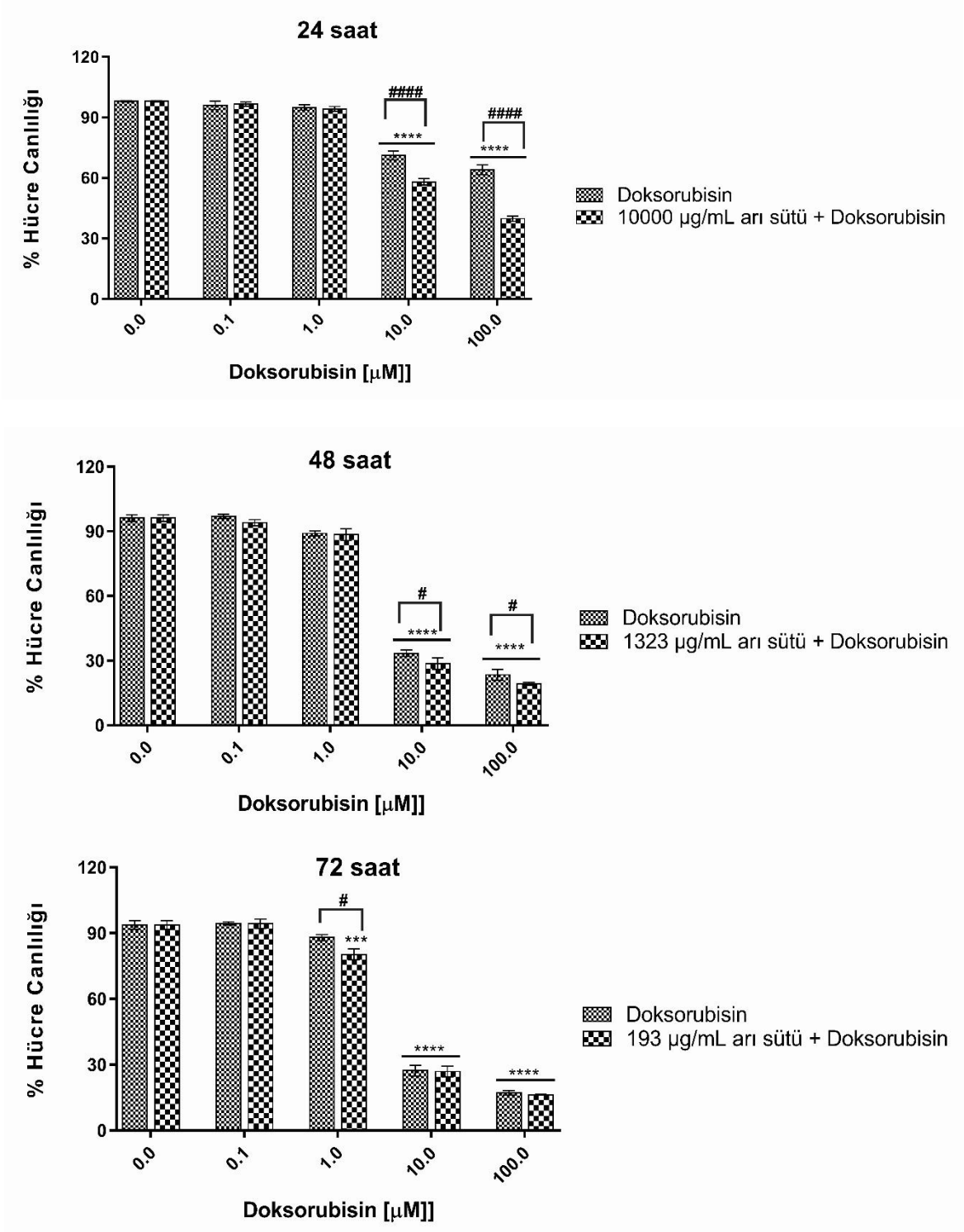


Şekil 2. Arı sütünün PC-3 prostat kanser hücreleri üzerine antiproliferatif etkisi 24 saat, 48 saat, 72 saat (***p< 0.0005, ****p<0.0001 kontrole göre)



Şekil 3. Doksorubisinin PC-3 prostat kanser hücreleri üzerine antiproliferatif etkisi 24 saat, 48 saat, 72 saat (**p < 0.005, ***p < 0.0005, ****p < 0.0001 kontrole göre)

Şekil 4'de x-ekseni doksorubisin derişimini, y-ekseni ise hücrelerin kontrole göre canlılık oranlarını göstermektedir. **Şekil 4'**e göre; PC-3 prostat kanser hücrelerine doksorubisin ve arı sütü + doksorubusin uygulamasıyla, zaman ve doksorubisin derişimindeki artışla paralel olarak kanser hücre canlılığında azalma yani antiproliferatif aktivitede artış gözlenmiştir.



Şekil 4. Doksorubisin ve arı sütü + Doksorubisin uygulamalarının PC-3 prostat kanser hücreleri üzerine antiproliferatif etkisi (***p< 0.0005, ****p<0.0001 kontrole göre; #p<0.05, ####p<0.0001 doksorubisine göre)

Şekil 4'teki grafiklerden yararlanılarak arı sütü+doksorubisin uygulamasının 24 saat, 48 saat ve 72 saat

için IC_{50} değerleri hesaplanmıştır. Arı sütü + doksorubisinin PC-3 prostat kanseri hücre hattına uygulaması sonucunda elde edilen IC_{50} değerlerinin, doksorubisin uygulamasında elde edilen IC_{50} değerlerinden 24 saat ve 48 saat zaman noktalarında anlamlı oranda küçük olduğu gözlenmiştir (**Şekil 4, Tablo 1**). Bu nedenle, arı sütünün doksorubisin ile birlikte kullanılması 24 saat ve 48 saat sürelerinde doksorubisinin etkinliğini anlamlı oranda arttırmıştır.

Tablo 1. Arı sütü, doksorubisin (Dox) ve arı sütü + doksorubicin uygulamalarının, PC-3 prostat kanser hücre hattı üzerine 24, 48 ve 72 saat için IC_{50} değerleri

Zaman	IC_{50} µg/mL		
	Arı sütü (µg/mL)	Doksorubisin (µM)	Arı sütü + Dox (µM)
24	> 10000	> 100	2.77 ± 0.03
48	1323	6.18 ± 0.06	3.15 ± 0.05
72	193.2	3.57 ± 0.04	2.62 ± 0.07

Hücre canlılığı deneysel kısımda ayrıntıları verilen MTT yöntemi ile yapıldı ve 24 saat, 48 saat ve 72 saat için IC_{50} değerleri hesaplandı (n=9) ve sonuçlar ± SEM olarak verildi.

SONUÇ

Günümüzde kanser de dahil olmak üzere birçok farklı hastalığın tedavisinde alternatif tedaviye olan ilgi de yadsınamayacak büyüklüktedir. Kanser tüm dünyada hastalık kaynaklı ölümlerin başlıca nedenlerinden birisidir. Erkeklerde prostat kanseri akciğer kanserinden sonra en sık karşılaşılan kanser türüdür. Kanserin tedavisinde kullanılan farklı ilaçların ciddi yan etkileri nedeniyle yeni antikanser aktiviteye sahip hem sentetik hemde doğal türlerin araştırılması önemini korumaktadır. Besin değeri oldukça yüksek olan arı sütünün günümüzde birçok hastalığın tedavisinde tıbbi tedavi sürecini destekleyici günlük diyette kullanımı giderek artmaktadır.

Çalışmamızda; arı sütü, doksorubisin ve arı sütü + doksorubisin uygulamalarının PC-3 insan prostat kanser hücre hattı üzerine antiproliferatif aktivitesi araştırılmıştır. Sonuçlara göre; arı sütü uygulanan PC-3 insan prostat kanser hücre canlılığında anlamlı bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca arı sütünün, doksorubisin ile birlikte uygulanmasının, PC-3 insan prostat kanser hücre canlılığını arı sütü uygulamasına göre daha yüksek oranda azalttığı ve doksorubisinin IC_{50} değerini azaltarak etkinliğini arttırdığı saptanmıştır.

Teşekkür

Antiproliferatif aktivite çalışmaları Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Ileri Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezi (SCÜTAM)'nde yapılmıştır.

Kaynaklar

[1] Bray F, Ferlay J, Soerjomataram I, Siegel RL, Torre LA, Jemal A 2018. Global cancer statistics. GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. CA Cancer J Clin. 68(6):394-424. doi: 10.3322/caac.21492.

[2] Ethem AKYOL, Yavuz BARAN. Arı Sütünün Yapısı, İnsanlar Ve Arılar İçin Önemi Structure of Royal Jelly, Importance for Humans and Bees Uludağ Arıcılık Dergisi Mayıs 2015, 15 (1): 10-15 / Uludag Bee Journal May 2015, 15 (1): 16-21

[3] Lercker, G; Capella, P; Conte, L S; Ruini, F; Giordani, G (1981) Components of royal jelly: I. Identification of the organic acids. Lipids 16: 912-919.

[4] Lercker, G; Vecchi, M A; Piana, L; Nanetti, A; Sabatini, A G (1984) Composition de la fraction lipidique de la gelée royale de larves d'abeilles reines et ouvrières (Apis mellifera ligustica, Spinola) en fonction de l'âge des larves. Apidologie 15(3): 303-314.

[5] Skehani, P., Storeng, R., Scudiero, D., Monks, A., McMahon, J., Vistica, D. Warren, J. T., Bokesch, H., Kenney, S., & Boyd, M. R. (1990) New Colorimetric Cytotoxicity Assay for Anticancer-Drug Screening, J Natl Cancer Inst., 82(13), 1107-1112

PAROTİS BEZİNİN BÜYÜK HÜCRELİ NÖROENDOKRİN KARSİNOMU VE TANISAL ZORLUKLARI

LARGE CELL NEUROENDOCRİNE CARCİNOMA OF THE PAROTİD GLAND AND ITS DIAGNOSTIC DIFFICULTIES

Fatma ŞENEL
Uzm. Dr., Kayseri Şehir Hastanesi, Patoloji Bölümü

ÖZET

Tükrük bezinde büyük hücreli neuroendokrin karsinom (BHNEK) oldukça nadirdir. İnce iğne aspirasyon sitolojisinde (İİAS) bu tümörleri tanımak zordur. BHNEK nadir görüldüğü için ve yüksek nükleer dereceli olduğu için diğer yüksek dereceli tümörler ile karışabilir. Biz burada İİAS'inde lenfoma olabileceği düşünülen, fakat eksizyon materyalinde büyü hücreli nöroendokrin karsinom tanısı alan vakayı sunduk.

65 yaşındaki kadın hasta sağ parotis bez bölgesinde 2 aydır hızlı büyüyen ağrılı kitle şikayeti ile başvurdu. Hastanın medikal hikayesinde Tip 2 diabetes mellitus vardı. Fizik muayenesinde sağ parotis bez bölgesinde yaklaşık 6x4 cm boyutunda sert, fikse kitle tespit edildi. Sağ servikal bölgede birkaç adet lenf nodu palpe edildi. Hastaya baş ve boyun computed tomography (CT) yapıldı. CT'de sağ parotis bezinde 26x20 mm. boyutlarında yaygın çevresel kontrast tutan düzensiz konturlu, santralinde hipodens alan izlenen yer kaplayıcı lezyon izlendi. Sağ servikal zincirde en büyüğünün boyutu 6x5 mm olan birkaç adet lenf nodu tespit edildi. Sağ parotis bezinin İİAS'sinde veziküler nükleuslu, nükleolleri belirgin, dar sitoplazmalı atipik hücreler izlendi. İİAS sonucu malign tümör, büyük hücreli lenfoma şüphesi olarak rapor edildi . Hastaya sağ süperfisyal parotidektomi ve level 1-4 sağ boyun diseksiyonu yapıldı. 7.5x3.5x3 cm. ölçülerindeki tükrük bezinin kesit yüzünde 4x2.5x2.5 cm. ölçülerinde iyi sınırlı, nekrotik, kirlibeyaz-sarı renkli solid tümör izlendi . Kitlenin histopatolojik incelemesinde pleomorfizm gösteren düzensiz nükleer konturlü, belirgin nükleollü, eozinofilik sitoplazmalı hücrelerden oluşan tümör görüldü. Tümör hücreleri solid adalar, kordlar oluşturmaktaydı. Tümör içinde çok sayıda mitotik figür, dev hücreler ve geniş nekroz alanları, hafif lenfoplazmositer hücre infiltratı görüldü. İmmünohistokimyasal incelemede NSE, CD56, EMA pozitif boyandı. TTF1, HMB45,Melan A, Kromogranin, CK5, CK7 negatif boyandı.Ki67 proliferasyon indeksi 50% civarındaydı. Bu bulgularla vaka BHNEK tanısı aldı. Level 1-4 lenf nodlarında metastaz saptanmadı. Hastaya postoperatif radyoterapi verildi. Hastanın 2 yıllık takibinde nüx ve metastaz saptanmadı.

Tükrük bezinin BHNEK'u yüksek dereceli olup oldukça agresiftir. İİAS 'nde birçok tümör ile karışabilir, bu yüzden dikkatli olmak gerekir. Yaygın tedavi cerrahi eksizyon ve adjuvan radyoterapidir.

Anahtar Kelimeler: Büyük Hücreli Nöroendokrin Karsinom, Parotis Bezi, Tükrük Bezi

ABSTRACT

Large cell neuroendocrine carcinoma (LCNEC) is quite rare in the salivary gland and is difficult to recognize with fine needle aspiration cytology (FNAC). Here, we present a case thought to be a lymphoma in FNAC but was diagnosed as LCNEC with the excision material.

A 65-year old female patient was admitted with the complaint of a two-month old, rapidly growing painful mass in the right parotid region. The patient had Type 2 diabetes mellitus in her medical history. A hard, fixed mass measuring approximately 6×4cm was detected in the right parotid gland region during the physical examination and a few lymph nodes were palpated in the right cervical region. The patient underwent a head and neck computed tomography (CT). A space-occupying lesion was observed in the CT. It had a hypodense area in the center with irregular contours and maintained a circumferential contour of 26×20 mm in the right parotid gland. A few lymph nodes, the largest of which was 6×5 mm, were observed on the right, level 2. The FNAC showed a malignant tumor, possibly large cell lymphoma.

A right superficial parotidectomy and right neck dissection of levels 1-4 were performed on the patient. A well-defined, necrotic, off-white to yellow solid tumor measuring 4×2.5×2.5 cm was observed in the cross section of the salivary gland, which measured 7.5×3.5×3 cm. A tumor was observed in the histopathological examination of the mass. It comprised cells with eosinophilic cytoplasm with prominent nucleoli, irregular nuclear contours, and pleomorphism. Tumor cells formed solid islands and cords.There were many mitotic figures, giant cells, large necrosis areas, perineural invasion, and mild lymphoplasmacytic cell infiltrations. NSE, CD56, and EMA were dyed positively in the immunohistochemical examination. TTF1, HMB45, Melan-A, Chromogranin, CD30, CK5, and CK7 were dyed negatively. The Ki67 proliferation index was around 50%. The case was diagnosed as LCNEC based on these findings. No metastases were detected in Level 1–4 lymph nodes. Forty gray radiotherapy was given to the patient postoperatively because perineural invasion was reported in the pathology report. No relapse and metastases were detected in the two-year follow-up.

LCNEC of the salivary gland is high-grade and quite aggressive. It can be confused with other similar tumors in FNAC, therefore, caution should be exercised. The usual treatment is surgical excision and adjuvant radiotherapy.

Key Words: Large Cell Neuroendocrine Carcinoma, Parotid Gland, Salivary Gland

GİRİŞ

Günümüz serilerinde yazarlar nöroendokrin tümörleri sınıflamada akciğerde olduğu gibi 4 sistem kullanmaktadırlar: İyi diferansiye nöroendokrin karsinom (NEK) =karsinoid tümör; orta diferansiye NEK=atipik karsinoid tümör; kötü diferansiye NEK, küçük hücreli tip=küçük hücreli karsinom ve kötü diferansiye NEK, büyük hücreli tip=BHNEK (1). Son zamanlarda Dünya Sağlık Örgütü (WHO) nöroendokrin tümörleri proliferasyon indeksine göre 3 dereceye ayırır (2). Bu sınıflamaya göre proliferasyon indeksi < 2% (ya da mitoz sayısı < 2 her 10 büyük büyütme alanı) ise grade 1 iyi diferansiye nöroendokrin tümör (NET), proliferasyon indeksi 2-20 % (ya da mitoz sayısı= 2-20 her 10 büyük büyütme alanı) ise grade 2 iyi diferansiye NET, proliferatif index > 20% (ya da mitoz sayısı >20 her 10 büyük büyütme alanı) ise grade 3 NEK olarak sınıflandırmıştır. Grade 3 NEK büyük hücreli ve küçük hücreli tip olarak alt gruba ayrılır. Büyük hücreli nöroendokrin karsinom ilk olarak akciğerde tanımlanmıştır. Bu tümör akciğer dışında serviks, kolon, timus, mide, safra kesesi ve mesanede de görülebilir (3). Baş ve boyun bölgesinde BHNEK daha önceleri spesifik bir antite olarak yer almıyordu, fakat son çalışmalar baş ve boyun bölgesinde bu tümörlerin BHNEK kriterlerini karşıladığı ve bu tümörlerin yüksek dereceli olmalarından dolayı yeni bir antite olarak kabul edilmesi gerektiğini göstermiştir (4). BHNEK tüm tükrük bezi tümörlerinin 1%'inden daha azıdır. Kawartani ve arkadaşları son 40 yıllık pubmed taramasında tükrük bezinde sadece 8 BHNEK vakası bildirmiştir (5). Büyük hücreli nöroendokrin karsinomun çoğu major tükrük bezlerini, özellikle de parotis bezini tutar. Pik insidansı 7-8. dekadlardır, erkeklerde daha sık görülür (6,7). Biz burada İİAS'sinde lenfoma olabileceği düşünülen fakat eksizyon materyalinde BHNEK tanısı alan vakayı rapor ettik.

VAKA SUNUMU

65 yaşındaki kadın hasta sağ parotis bez bölgesinde 2 aydır hızlı büyüyen ağrılı kitle şikayeti ile başvurdu. Hastanın medikal hikayesinde Tip 2 diabetes mellitus vardı. Fizik muayenesinde sağ parotis bez bölgesinde yaklaşık 6x4 cm boyutunda sert, fikse kitle tespit edildi. Sağ servikal bölgede birkaç adet lenf nodu palpe edildi. Hastaya baş ve boyun computed tomography (CT) yapıldı. CT'de sağ parotis bezinde 26x20 mm. boyutlarında yaygın çevresel kontrast tutan düzensiz konturlu, santralinde hipodens alan izlenen yer kaplayıcı lezyon izlendi. Sağ servikal zincirde en büyüğünün boyutu 6x5 mm olan birkaç adet lenf nodu tespit edildi. Sağ parotis bezinin İİAS'sinde veziküler nükleuslu, nükleolleri belirgin, dar sitoplazmalı atipik hücreler izlendi (Resim 1). İİAS sonucu malign tümör, büyük hücreli lenfoma şüphesi olarak rapor edildi . Hastaya sağ süperfisyal parotidektomi ve level 1-4 sağ boyun diseksiyonu yapıldı. 7.5x3.5x3 cm. ölçülerindeki tükrük bezinin kesit yüzünde 4x2.5x2.5 cm. ölçülerinde iyi sınırlı, nekrotik, kirlibeyaz-sarı renkli solid tümör izlendi (Resim 2). Kitlenin histopatolojik incelemesinde pleomorfizm gösteren düzensiz nükleer konturlü, belirgin nükleollü,

eozinofilik sitoplazmalı hücrelerden oluşan tümör görüldü. Tümör hücreleri solid adalar, kordlar oluşturmaktaydı (Resim 3). Tümör içinde çok sayıda mitotik figür, dev hücreler ve geniş nekroz alanları, hafif lenfoplazmositer hücre infiltratı görüldü. İmmünohistokimyasal incelemede NSE (Resim 4), CD56, EMA pozitif boyandı. TTF1, HMB45,Melan A, Kromogranin, CK5, CK7 negatif boyandı.Ki67 proliferasyon indeksi 50% civarındaydı. Bu bulgularla vaka BHNEK tanısı aldı. Level 1-4 lenf nodlarında metastaz saptanmadı. Hastaya postoperatif radyoterapi verildi. Hastanın 2 yıllık takibinde nüx ve metastaz saptanmadı.

TARTIŞMA

Baş ve boyun bölgesinin primer NET'leri nadirdir. BHNEK, NET grubu içinde yer alan yeni bir klinikopatolojik antitedir (3). Primer NET baş ve boyun bölgesinde en sık larinksi tutar, fakat bu lokalizasyondaki bütün tümörlerin sadece 0.5-1% 'idir (8). Larinksi parotis bezi takip eder (9). Kötü diferansiye NEK erkeklerde daha sık görülür (7), bizim vakamız ise kadındır. BHNEK tanısı koymada histopatoloji ve immünohistokimyasal incelemenin rolü büyüktür. BHNEK histopatolojik olarak poligonal şekilli büyük hücrelerden oluşan organoid adalar, rozet yapıları, dev hücreler, inflamatuvar hücreler, yaygın nekroz içerir. Küçük duktal yapılar ve skuamöz diferansiyasyon alanları görülebilir. İmmünohistokimyasal olarak nöroendokrin markırlar pozitiftir ve >20% mitoz her 20 büyük büyütme alanı (10, 6). Bizim vakamız histopatolojik görüntüsü, nöroendokrin markırlardan CD56 ve NSE pozitifliği, yaygın nekroz ve >20% mitotik indexden dolayı BHNEK tanısı almıştır. İİAS tanıda değerlidir, fakat yüksek nükleer derece özelliklerinden dolayı ve nadir görüldükleri için diğer yüksek dereceli tümörler ile karışabilir. Bu nedenle eksizyon materyalinin incelenmesi gereklidir. Bizim vakamız İİAS'sinde nükleer özelliklerinden dolayı lenfoma şüphesi olarak rapor edilmiştir. BHNEK ayırıcı tanısında adenoid kistik karsinom, malign melanom, kötü diferansiye skuamöz hücreli karsinom, metastaz ve bizim vakamızda olduğu gibi lenfoma akla getirilmelidir. BHNEK malign melanomdan immünohistokimyasal olarak S100, HMB45 gibi markırların negatifliği ile ayırtedilir (11). Adenoid kistik karsinomda myoepitelyal tabakada S100 pozitiftir. Luminal hücrelerde CK5/6 pozitiftir. Lenfomadan nöroendokrin markırların pozitifliği ile ayırtedilir. Kötü diferansiye skuamöz hücreli karsinomdan da nöroendokrin markırların pozitifliği ile ayırtedilir (6). TTF1 negatifliği ile akciğerin metastazından ayırtedilir (12). Baş ve boyun bölgesinin BHNEK'u oldukça agresif tavırlı olup nüx ve metastaz sıktır. Metastaz en sık servikal lenf nodları, karaciğer, kemik, cilt ve akciğerleredir. Survival oranı akciğerin küçük hücreli karsinomuna benzer, 2 ve 5 yıllık survival oranı sırasıyla%16 ve %5dir (13). BHNEK'un yaygın tedavisi bazı kaynaklara göre eksizyon ve adjuvan radyoterapidir (6). Postoperatif radyoterapi ve kemoterapi de önerenler de vardır (3). Bizim vakamıza postoperatif radyoterapi verilmiştir.

SONUÇ

Tükrük bezinin BHNEK'u İİAS'sinde birçok tümör ile karışabilir, bu nedenle eksizyon materyalinin incelenmesi ve immünohistokimyasal inceleme şarttır. BHNEK tükrük bezinde nadir görüldüğü ve agresif seyirli olduğu için tanıda dikkatli olunmalıdır. Hastalığın prognozu açısından erken tanı önemlidir.

REFERANSLAR

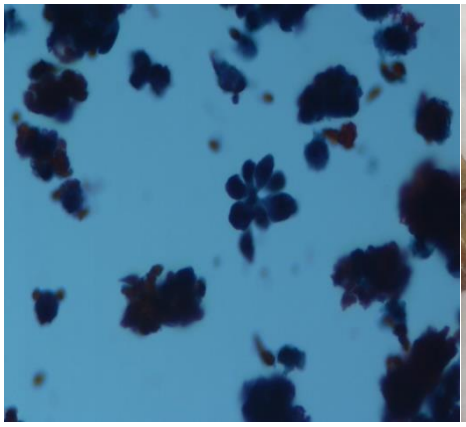
1. Brandwein-Gensler M, Mahadevia P, Gnepp DR. Laryngeal pathology. In: Fried MP, Ferlito A, editors. The Larynx. 3. San Diego: Pleural Publishing Inc; 2009. pp. 355-360.

2. Rindi G, Klimstra DS, Arnold R, et al. Nomenclature and classification of neuroendocrine neoplasms of the digestive system. In: Bosman FT, Carneiro F, Hruban RH, Theise ND, editors. WHO classification of tumours of the digestive system. 4th ed. Lyon: IARC Press; 2010. P. 13-4.

3. Faisal M, Haider I, Waqas O, Taqi M, Hussain SR, Jamshed A. Large Cell Neuroendocrine Carcinoma of Parotid Gland: A Diagnostic Dilemma among High Grade Carcinomas of Parotid Gland-Case Report and Review of Literature. J Rare Dis Diagn Ther. 2016,2:3.

4. Kao, H.L, Chang W.C, Lİ, W.Y, Chia-Heng Li, A, and Fen-Yau Li, A. Head and neck large cell neuroendocrine carcinoma should be seperated from atypical carcinoid on the basis of different clinical features, overall survival, and pathogenesis. Am J Surg Pathol. 2012; 36:185-192.

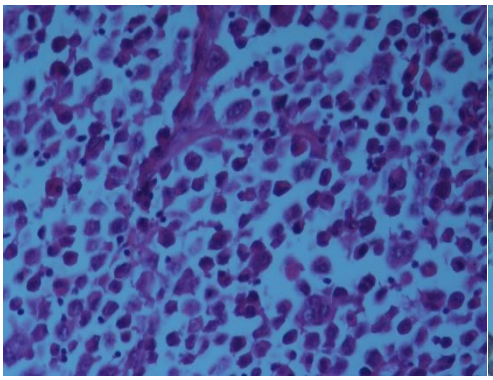
5. Kawaratani H, Tsujimoto T, Yoshikawa M, Kawanami F, Shirai Y, et al. Large cell neuroendocrine carcinoma presenting with neck swelling in the submandibular gland: a case report. J Med Case Rep. 2013,7:81.
6. Eveson J W., Thompson LDR.Malignant Neoplasms of the Salivary Glands.In: Thompson LD, editor. Head and Neck Pathology. 2nd ed. Philadelphia: Elsevier; 2013. p. 332-333.
7. Mills S. E. Neuroectodermal neoplasms of the head and neck with emphasis on neuroendocrine carcinomas. Modern Pathology. 2002;15(3):264-278.
8. Ferlito A, Devaney K. O, Rinaldo A. Neuroendocrine neoplasms of the larynx: advances in identification, understanding and management. Oral Oncology. 2006;42(8):770-778.
9. Van der Laan TP, Plaat BE, van der Laan BF, Halmos GB. Clinical recommendations on the treatment of neuroendocrine carcinoma of the larynx-a meta-analysis of 436 reported cases. Head Neck.2014. 37: 707-715.
10. Kusafuka K, Asano R, Kamijo T, lida Y, Onitsuka T, et al. Large cell neuroendocrine carcinoma of the tongue base: case report of an unusual location with immünohistochemical analysis. Int J oral Maxillofacsurg. 2009. 38: 296-299.
11. Kerr EH, Hameed O, Lewis JS, Jr, Bartolucci AA, Wang D, Said-Al-Naief N. Head and neck mucosal malignant melanoma: clinicopathologic correlation with contemporary review of prognostic indicators. Int J Surg Pathol. 2012;20(1):37-46.
12. Olga Martinez-Saez . PrimaryNeuroendocrine Tumor of the Parotid Gland: A Case Report and a Comprehenssive Review of a Rare Entity.Case Rep Otolaryngol. 2016; 6971491.
13. Meacham R, Matrka L, Ozer E, Ozer H.G, Wakely P, Shah M. Neuroendocrine carcinomas of the head and neck: a 20-year case series. Ear, Nose and Throat Journal. 2012;91(3):E20-E24.



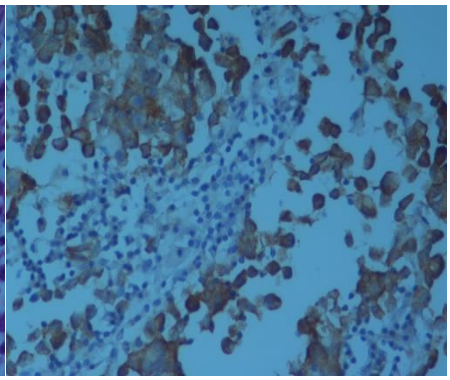
Resim 1



Resim 2



Resim 3



Resim 4

SEREBROVASKÜLER OLAY SONUCU HEMİPLEJİ GELİŞEN HASTALARDA MOTOR FONKSİYON YAŞAM KALİTESİ DEĞERLENDİRİMİ VE REHABİLİTASYON İLİŞKİSİ

THE RELATIONSHIP BETWEEN MOTOR FUNCTION LIFE QUALITY ASSESSMENT AND REHABILITATION IN PATIENTS WITH HEMIPLEGIA AFTER CEREBROVASCULAR EVENT

Askeri TÜRKEN
Uzm. Dr., Diyarbakır Gazi Yaşargil Eğitim ve Araştırma Hastanesi

ÖZET

Bu çalışma Ankara Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon Eğitim ve Araştırma Hastanesinde SVO sonrası hemipleji nedeniyle rehabilite edilen 85 hasta yatış ve taburculukta motor fonksiyon için daha basit ve kısa sürede uygulanabilen motricity index (MI) ve gövde kontrol test (GKT) ile daha detaylı bir test olan ve uygulaması uzun zaman gerektiren rivermead motor assessment (RMA) arasındaki korelasyon araştırılmıştır. Bu araştırma yapılırken değerlendirme formları oluşturularak hastaların yaş, cinsiyet, medeni durum, eğitim durumları, etyoloji, hemiplejik taraf, dominant tarafı, hastaneye yatana kadar geçen süre, hastanede kalış süresi, eşlik eden hastalıklar kaydedildi. SVO etyolojileri tromboembolik ve hemorajik şeklinde değerlendirildi. İstatistiksel değerlendirmede SSPS programı kullanıldı, veriler arasındaki ilişkinin hesaplanmasında Spearman sıra farkları korelasyon katsayıları hesaplandı. Giriş ve çıkış değerlerinin farkları hesaplanmasında Wılcoxon matched pairs signed testi, düzeyler arasındaki farkı incelemek amacıyla chi-square testi kullanıldı. Testlerin, ilgili alt skalalarını kendi aralarında korele ederek ve bu testlerin giriş değerleri ile günlük yaşam aktivitelerini değerlendiren barthel indeksinin taburculuk skorlarını karşılaştırarak, (testlerin hastaların rehabilitasyona kabulündeki motor durumları ile rehabilitasyon sonrası fonksiyonel durumlarını tahmin edebilmede) prediktif değerinin olup olmadığını araştırmak amaçlanmıştır**.** Çalışma sonucunda; hastanın erken rehabilitasyon programına ile oluşabilecek alınması, hemipleji komplikasyonlarında azalma olduğu görülmüştür. İnmeli hastalarda motor fonksiyon değerlendirmek için uygulanan uzun zaman alıcı ve detaylı bir test olan RMA yerine uygulanması kısa zaman olan ve basit MI ve GKT kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Hastalarının motor ve fonksiyonel iyileşmelerinin yaş, cinsiyet, etyoloji, hemiplejik tarafla ilişkisi bulunmamıştır. Rehabilitasyon programı uygulanması ile hastaların motor ve fonksiyonel durumlarında giriş ve çıkış değerlendirmeleri sonucunda anlamlı ilerleme gösterdikleri tespit edilmiştir. İnme yaşam kalitesinde önemli ölçüde azalmaya neden olur. Rehabilitasyon ünitesine girişte objektif ölçütlerle yapılan değerlendirmelerin, rehabilitasyon hedefinin saptaması ve prognozun belirlenmesinde önemli olduğu, yatışta motor durum skorlarının rehabilitasyon sonrası fonksiyonel durum tahmin edebilmede prediktif değerinin olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Rehabilitasyon, Motricity index (MI), Gövde kontrol test (GKT), Rivermead motor assessment (RMA), Serebrovasküler Olay (SVO), İnme, Hemipleji

ABSTRACT

In this study, 85 patients who were rehabilitated for hemiplegia after SVO in Ankara Physical Therapy and Rehabilitation Training and Research Hospital were evaluated with motricity index (MI) and trunk control test (GKT) which could be applied more easily and in a short time for hospitalization and discharge. Correlation between rivermead motor assessment (RMA) requiring long time application was investigated. During this research, evaluation forms were created and age, gender, marital status, educational status, etiology, hemiplegic side, dominant side, time to hospitalization, hospital stay, accompanying diseases were recorded. Etiology of SVO was evaluated as thromboembolic and hemorrhagic. SSPS program was used for statistical evaluation, and Spearman order correlation coefficients were calculated for the relationship between the data. In order to calculate the differences between the input and output values, Wilcoxon paired signed test and chi-square test were used to examine the unity between the levels. The aim of the study was to investigate whether the predictive value of the tests (by predicting the motor status of the patients to rehabilitation and post-rehabilitation functional status) by correlating the relevant subscales of each other and comparing the entry values of

these tests with the discharge status scores of the barthel index evaluating daily living activities. In the results of working; It was observed that the patient may be admitted to the early rehabilitation program and hemiplegia complications decreased. It was concluded that instead of RMA which is a long time consuming and detailed test to evaluate motor function in stroke patients, simple MI and GKT can be used instead of RMA. The motor and functional improvements of the patients were not associated with age, gender, etiology, hemiplegic side. It has been determined that patients have shown significant improvement in motor and functional status as a result of input and output evaluations with the implementation of rehabilitation program. Stroke leads to a significant reduction in quality of life. It was concluded that evaluations with objective criteria at the entrance to the rehabilitation unit were important in determining the rehabilitation goal and prognosis, and motor status scores had a predictive value in predicting functional status after rehabilitation.

Keywords: Rehabilitation, Motricity index (MI), Trunk control test (GKT), Rivermead motor assessment (RMA), Cerebrovascular Event (SVO), Stroke, Hemiplegia

Giriş:
Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ)'nün tanımına göre inme; damarsal nedenler dışında görünürde başka bir neden olmaksızın, hızlıca yerleşip, bölgesel veya tüm beyni ilgilendiren işlev bozukluğuna yol açan, belirtileri 24 saatten daha uzun süren veya ölümle sonuçlanabilen klinik bir sendromdur (9).
Beyni besleyen damarlarda veya bunlardan geçen kanın özelliklerinde oluşan değişiklikler sonucu damarın tıkanmasıyla ya da kanamasıyla oluşan akut nontravmatik beyin hasarıyla gelişen nörolojik tabloya Serebrovasküler Olay (SVO) denir (10).

DSÖ'nün yayınladığı rapora göre inme dünya çapında ölüm sebepleri arasında ikinci ve özürlülük sebepleri arasında üçüncü sıradadır (6). Ülkemizde ise ölümlerin %24,3'ünün serebrovasküler hastalıklardan kaynaklandığı bildirilmektedir (11).

SVO'ya bağlı gelişen hemipleji rehabilitasyonunda amaç; hastayı özellikle fiziksel yönden olabildiğince bağımsız ve üretken bir duruma getirmektir (5).

Hastanın SVO'dan sonra iyileşme potansiyelinin değerlendirilmesi hasta ve yakınları prognoz için hazırlanmasını sağlarken, hekiminde rehabilitasyon alanında uygun ve gerçekçi hedefleri belirleyebilmesine yardımcı olur (2).

Amaç:
Bu çalışmanın amacı; SVO sonrası hemipleji nedeniyle rehabilite edilen hastaların yatış ve taburculukta motor fonksiyon için daha basit ve kısa sürede uygulanabilen motrisity ındeks (MI) ve gövde kontrol test (GKT) ile daha detaylı bir test olan ve uygulaması uzun zaman gerektiren rivermead motor assessment (RMA) arasındaki korelasyonun araştırılmıştır.

Yöntem:
Çalışma; kesitsel ve tanımlayıcı bir çalışmadır. Çalışmaya Ankara Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon Eğitim ve Araştırma Hastanesinde Haziran 2001 ile Ocak 2002 arasında SVO sonrası hemipleji nedeniyle rehabilite edilen 85 alınmıştır.

Hastalara giriş ve taburculukta Motor gelişimlerin değerlendirmesi için Rivermead Motor Assessment (RMA), Gövde kontrol test (GKT) ve Motricity indeks(MI) uygulandı.

Günlük yaşam aktiviteleri Barthel indeksi (BI) ile değerlendirildi. Hastaların ambulasyon açısından değerlendirilmesinde; Fonksiyonel Ambulasyon Skalası (FAS) kullanıldı.

Elde edilen veriler SPSS programında değerlendirilmiştir. Veriler arasındaki ilişkinin hesaplanmasında Spearman sıra farkları korelasyon katsayıları hesaplandı. Giriş ve çıkış değerlerinin farkları

hesaplanmasında Wılcoxon matched paires signed testi, düzeyler arasındaki farkı incelemek amacıyla chi-square testi kullanıldı.

Bulgular:
Hastaların yaş, cinsiyet, medeni ve eğitim durumları tablo1'de belirtilmiştir. Buna göre; hastaların %52.9'u kadın bireylerden oluşmaktadır. Evli bireyler çalışmanın %67.1'ini oluşturmakta ve bireylerin çoğu Okur-yazar olmayan bireylerden oluşmaktadır. Çalışmaya katılan bireylerin yaş ortalaması ise; 61.01'dir.

Tablo 1 Hastaların yaş, cinsiyet, medeni ve eğitim durumları

		n	**%**
Cinsiyet	Erkek	40	%47.1
	Kadın	45	%52.9
Medeni Durum	Evli	57	67.1
	Dul	22	25.9
	Bekar	6	7.1
Eğitim Durumu	Okur-Yazar değil	42	49.4
	İlköğretim	35	41.1
	Lise	5	5.9
	Yükseköğretim	3	3.5
		Ort.	**Min.-Max.**
Yaş	Yaş ortalaması	61.01	(28-79)

Hastaların etyoloji, dominant el, ortalama hastalık süresi ile yatış süresi ve hemiplejik tarafı tablo2'de belirtilmiştir. Buna göre; hastaların çoğunluğunu Enfarkta bağlı hemipleji gelişen sağ dominant ekstermiteye sahip bireylerden oluşmaktadır.

Tablo 2 Hastaların etyoloji, dominant el, ortalama hastalık süresi ile yatış süresi ve hemiplejik tarafı

	n	**%**
Enfarkt	59	%69.4
Hemorajik	26	%30.4
Sağ dominant	78	%91.8
Sol dominant	7	8.2
Sağ Hemipleji	47	%55.3
Sol Hemipleji	38	%44.7
	Ort.	**Min.-Max.**
Hastalık süresi (gün)	124.09	(9-365)
Yatış süresi (gün)	32.48	(14-75)

Hastaların eşlik eden hastalıklar dağılımı tablo 3'te belirtilmiştir. Buna göre; hastaların çoğunluğunda eşlik eden bir hastalık bulunmaktadır.

Tablo 3 Hastaların eşlik eden hastalıklar dağılımı

	n	%
Hipertansiyon	32	%37.6
Kalp hastalığı	7	%8.2
Diabetes mellitus	1	%1.2
Kalp hast., hipertansiyon	20	%23.5
Kalp hast., D.M	3	%3.5
Kalp Has., D.M, hipertansiyon	9	%10.6
Ek hastalığı olmayanlar	13	%15.2

Hastaların giriş ve çıkıştaki Mİ ve GKT 'nin sonuçları tablo 4' te belirtilmiştir. Buna göre; Tüm üst, alt ekstremite, total motor fonksiyonlarında ve Gövde Kontrol Testi skorlarında; taburculuk aşamasında istatistiksel anlamlı artışlar saptanmıştır (p<0,05).

Tablo 4 Hastaların giriş ve çıkıştaki Mİ ve GKT 'nin sonuçları

	Giriş Ort.±SS	Çıkış Ort.±SS	z	P
Ml üst ext.	27.79±31.10	42.712±35.63	-5.8413	0.001
MI alt ext.	40.24±29.27	58.192±34.17	-6.6724	0.001
MI total	34.69±27.97	68.252±162.12	-7.0087	0.001
GKT total	68,33±31.57	86.41±25.53	-5.8572	0.001

Hastaların giriş ve çıkıştaki RMA istatistiksel değerleri tablo 5' belirtilmiştir. Buna göre; RMA'nın her üç alt grubunda da taburculuk aşamasında giriş değerlerine göre istatistiksel olarak anlamlı artışlar kaydedilmiştir (p<0,05).

Tablo 5 Hastaların Giriş ve Çıkıştaki RMA İstatistiksel Değerleri

	Giriş Ort.±SS	Çıkış Ort.±SS	z	p
RMA kol	4.61±8.53	9.75±13.59	-6.0927	0.001
RMA göv. bac.	3.39±2.66	5.48±3.00	-7.1149	0.001
RMA gros	3.15±3.71	6.56±4.31	-6.9009	0.001
RMA total	11.15±4.90	21.66±18.72	-7.6238	0.001

Hastaların; RMA ile GKT ve MI aralarındaki korelasyonu tablo 6'da belirtilmiştir.Buna göre; MI'nin üst ekstremitesi ile RMA'nın üst ekstremite skorları arasında, MI 'nin alt ekstremitesi ile RMA'nın gövde ve bacak skorları arasındaki, GKT ve RMA'nın gros fonksiyon alt skalaları arasındaki ilişkiyi değerlendirdiğimizde, her 3 testin ilgili alt grupları arasında yüksek derecede korelasyon saptanmıştır (p<0.001).

Tablo 6 RMA ile GKT ve MI aralarındaki korelasyon

MI üst eks. ile RMA üst ext.		MI alt eks. ile RMA gör. Bac.		GKT ile RMA gros.	
Giriş	**Çıkış**	**Giriş**	**Çıkış**	**Giriş**	**Çıkış**
z=0.881 p<0.001	z=0.931 p<0.001	z=0.742 p<0.001	z=0.875 p<0.001	z=0.857 p<0.001	z=0.786 p<0.001

Hastaların giriş ve çıkışta FAS istatistiksel değerleri tablo 7'de belirtilmiştir. Buna göre; FAS skalasını FAS 0-1-2-3 (bağımlı) ve FAS 4-5 (bağımsız) olarak iki grupta incelendiğinde girişte bağımlı olan hasta sayısı 57 (%67,1) iken çıkışta bu hastaların 23 (%27,1) bağımsız ambule duruma geldiği gözlenmiştir ve bu gelişmenin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür (p<0.001).

Tablo 7 Hastaların giriş ve çıkışta FAS istatistiksel değerler

	FAS giriş	**FAS çıkış**
Bağımlı (0,1,2,3)	57 (%67.1)	34 (%40)
Bağımsız (4,5)	28 (%32.9)	51 (%60)
Toplam	85	85

Hastaların giriş ve çıkışta BI ortalamaları tablo 8'de belirtilmiştir. Buna göre; Hastaların barthel indeks giriş ortalaması 40.18±19.74 olup çıkış ortalaması 64.48±23.75'dir. Bu artış istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (p<0.001).

Tablo 8 Hastaların giriş ve çıkışta BI ortalamaları

Barthel indeks		**z=2.7960**	**p<0.001**
Giriş ortalaması	40.18±19.74		
Çıkış ortalaması	64.48±23.75		

Hastaların giriş ve çıkışta BI ile RMA, MI ve GKT korelasyonları tablo 9'da belirtilmiştir. Buna göre; Hastaların rehabilitasyon öncesi motor değerlendirme giriş skorları ile taburculuktaki günlük yaşam aktivitelerindeki bağımsızlık düzeylerini tahmin edebilme değerini araştırmak için yatıştaki MI, GKT ve RMA değerleri ile taburculuktaki BI skorları korele edildiğinde, her üç testin total ve alt skorları ile BI arasında korelasyon saptanmıştır (p<0.001).

Tablo 9 Hastaların giriş ve çıkışta BI ile RMA, MI ve GKT korelasyonları

	Giriş		**Çıkış**	
	r	**p**	**r**	**p**
MI üst	0.511	0.001	0.610	0.001
MI total	0.602	0.001	0.712	0.001
GKT total	0.602	0.001	0.653	0.001
RMA üst	0.721	0.001	0.703	0.001
RMA gör. bac.	0.554	0.001	0.638	0.001
RMA gros	0.742	0.001	0.826	0.001
RMA total	0.760	0.001	0.858	0.001

Tartışma:

Serebrovasküler olaylara bağlı olarak gelişen nörolojik sekellerin rehabilitasyonunda hastayı fiziksel, psikolojik, sosyoekonomik ve mesleki yönden en kısa zamanda maksimum fonksiyonel kapasiteye ulaştırmak ve mümkün olduğunca bağımsız, üretken bir duruma getirmek amaçlanır.

MI'ni ve hem de GKT'yi uygulamak 5 dakikadan az zaman alırken RMA'yı tamamlamak 40 dakika

kadar sürmüştür. Uygulanan testlerin hekim tarafından kolayca tekrarlanabilecek kısa ve basit olması avantajdır (1). Bu üç motor skala arasındaki ilişkiyi incelediğimizde literatür ile uyumlu şekilde çok yüksek korelasyonlar elde etmemiz yine her 3 motor skalanın BI ile ilişkilerinde yüksek korelasyon nedeniyle rehabilitasyon öncesi değerlendirmede Mİ ve GKT'nin birlikte uygulanmasının uygun ve yeterli olacağını düşündük.

Sandin ve Smith haftaalık ölçtükleri oturma dengesi ile yine haftalık Bartel İndeks skorları arasında oldukça güçlü bir ilişki bulmuşlardır (8).

Lowwen ve ark. 'da 50 strok hastasında yaptıkları çalışmada MMAS ve BI kullanmışlar ve oturma dengesi, üst ekstremite motor skoru ile yürüme arasında güçlü bir ilişki bulmuşlardır (7).

Endres ve arkadaşları hemiplejik hastaları motor yönden RMA ve günlük yaşam aktiviteleri yönünden BI ile değerlendirmişler ve RMA ile BI arasında önemli korelasyon saptamışlardır (3).

Franchignoni ve arkadaşlarının akut stroklu hastalarda başvurudaki GKT skorları ile taburculuktaki FIM skorlarını karşılaştırarak, GKT'nin prediktif değerini göstermek için yaptıkları bir çalışmada giriş GKT ile çıkış FIM skorları arasında yüksek korelasyonlar saptanmıştır (4).

Wade ve ark (12). ve Loewen ve ark. 'nın yaptığı farklı iki çalışmada oturma dengesinin hastanın fonksiyonel çıkış durumunu tahmin etmede iyi bir gösterge Olduğuna işaret edilmiştir (7).

Çalışmamızda;
Rehabilitasyon programına başlangıçtaki RMA üst ekstremite RMA gros, RMA total, Ml üst ekstremite, MI alt ekstremite, MI total, ve GKT motor skalanın taburculuk aşamasındaki BI ile korelasyonlarını incelediğimizde literatürle uyumlu olarak yüksek korelasyon tespit ettik. Böylece kullandığımız motor skalaların giriş değerlerinin taburculuktaki günlük yaşam aktivitelerindeki bağımsızlık düzeyini tahminleme gücünün olduğuna (bağımsızlık düzeyini belirlemede prediktif değerinin olduğuna) karar verdik. Çalışmamızda her 3 motor skalanın ilgili alt skalaları arasındaki ilişkiyi incelediğimizde yüksek korelasyonlar saptadık.

Sonuç:
Hastanın erken rehabilitasyon programına alınması ile, oluşabilecek hemipleji komplikasyonlarında azalma olduğu görülmüştür.

İnmeli hastalarda motor fonksiyon değerlendirmek için uygulanan uzun zaman alıcı ve detaylı bir test olan RMA yerine uygulanması kısa zaman olan ve basit MI ve GKT kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Hastalarının motor ve fonksiyonel iyileşmelerinin yaş, cinsiyet, etyoloji, hemiplejik tarafla ilişkisi bulunmamıştır.

Rehabilitasyon programı uygulanması ile hastaların motor ve fonksiyonel durumlarında giriş ve çıkış değerlendirmeleri sonucunda anlamlı ilerleme gösterdikleri tespit edilmiştir.

İnme yaşam kalitesinde önemli ölçüde azalmaya neden olur.

Rehabilitasyon programına başlangıçtaki RMA üst ekstremite RMA gros, RMA total, Ml üst ekstremite, MI alt ekstremite, MI total, ve GKT motor skalanın taburculuk aşamasındaki BI ile korelasyonlarını incelediğimizde literatürle uyumlu olarak yüksek korelasyon tespit ettik.

Rehabilitasyon ünitesine girişte objektif ölçütlerle yapılan değerlendirmelerin, rehabilitasyon hedefinin saptaması ve prognozun belirlenmesinde önemli olduğu, yatışta motor durum skorlarının rehabilitasyon

sonrası fonksiyonel durum tahmin edebilmede prediktif değerinin olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar:

1) Collin C, Wade D. Assessing motor impairment after stroke: A pilot rehability study. J. Neur. Neurosur- Psyh 1990;53:576-579
2) De weerdt W, Lincoln NB, Harrison MA: Prediction of arm and function recovery in stroke patients. int. J. Rehabil. Res, 1987;10:110-112
3) Enders M, Nyary I, Banhihi M. Stroke rehabiliation: a Method and evaluation. Int of Rehab Res, 1990;13:225-236.
4) Franchignoni FP, Tesio L, Ricupero MD, Martino MT. Trunk Control Test as an early predictor of stroke rehabilitation outcome. Stroke: 1997;28(7):1382-85
5) George S, Turnbull PhD, jack charteris, MS, James C.W: Deficiencies in Standing Weight Shifts by Ambulant Hemiplegic Subjects. Ach phys med Rehabil 1996;77: 356-362
6) Johnson, W., Onuma, O., Owolabic, M. and Sachdeva, S. (2016). Stroke: A global response is needed. Bulletin of the World Health Organization, 94(9), 634
7) Louewen CS. Anderson A. Predictors of stroke outcome using objective measurement scales. Stroke 1990;21:78-81
8) Sandin KJ, Smith BS, The measure of balance sitting in stroke rehabilitation prognosis 1990;21:82-86
9) Sudlow, C. and Warlow, C. (1996). Comparing stroke incidence worldwide. Stroke,27(3), 550-558.].
10) Torbey, M.T. ve Selim, M.H. (2013). The stroke book. New York: Cambridge University Press
11) TUİK. Türkiye İstatistik Kurumu (2015) URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.tuik.gov.tr%2FPreHaberBultenleri.do%3Fid%3D21526.&date=2017-07-10, Son Erişim Tarihi:10.07.2017
12) Wade DT, Skilbeck CE, Hever RL, Predicting Bartel ADL Score at 6 month after an acute stroke. Arch Phys Med Rehabil 1983;64:24-28

KABUKLULARDA BİRİKEN AĞIR METALLERİN SIÇANLARIN MİDE DOKUSUNA ETKİSİ

EFFECT OF HEAVY METALS ACCUMULATED IN CRUSTACEANS ON STOMACH TISSUE OF RATS

İlhan ÖZDEMİR
Öğr. Gör., Erzurum Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Kadın Hastalıkları ve Doğum AD.
Yunus Emre TOPDAĞI
Dr. Öğr. Üye., Gaziantep Sanko Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Kadın Hastalıkları ve Doğum AD.
Şamil ÖZTÜRK
Öğr. Gör. Dr., Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO

ÖZET

Sanayileşmenin çok hızlı gelişme göstermesi ile ortaya çıkan çevresel kirliliği, sucul canlılarının yaşamlarını tehdit etmekle kalmayıp, bu canlıları gıda maddesi olarak tüketen insanlarda ve insanların besin kaynağı olan diğer sucul canlılarda da toksisiteye neden olduğu bilinmektedir. Çalışma planımız Çanakkale boğazında belirlenen lokasyonlara göre gerçekleştirildi. Çünkü önemli bir güzergâh olan Çanakkale Boğazı yıllardır çevresel kirliliğe maruz kalmaktadır. Aslında Boğaz hem balık göçü hem de kabuklu ürünlerin yetiştiriciliği bakımından önem arz etmektedir. Boğaz'dan yakalanan balıklar ve kabuklu deniz ürünleri bölge insanının yanı sıra diğer bölgelerde de tüketilmektedir. Çevresel kirliliğe maruz kalan deniz ürünlerinin başka canlılardaki toksisitesi ile ilgili çok fazla veri bulunmamaktadır. Bu nedenle bölge halkı tarafından çok sevilen ve besin kaynağı olarak tüketilen midyelerin, sıçanların sindirim sisteminde oluşturabileceği histopatolojik değişiklikleri tespit edebilmek için bu çalışmayı planladık.

Araştırmamızda sıçanlara besin olarak verilen midyeler, kabukluların çok fazla bulunduğu ve toplandığı bölgeler tespit edilerek bu bölgelerden toplandı. Çalışmada, Wistar albino cinsi 24 adet erkek sıçan (250-300 ± 10 gr.) kullanıldı. Birinci grup (n:6): standart sıçan yemi ile beslenen, ikinci grup (n:6): % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi ile hergün; üçüncü grup (n:6): % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi ile gün aşırı; dördüncü grup (n:6): % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi ile her üç günde bir verilecek şekilde gruplar oluşturuldu. Denek ve kontrol gruplarından alınan tüm mide doku örnekleri için rutin histopatolojik takip yapıldıktan sonra, Hematoksilen- eozin ile boyanan dokular ışık mikroskopta incelenerek analiz edildi.

Hematoksilen-Eozin ile yapılan boyamalarda, kontrol grubu olan birinci grupta yer alan sıçanların mide mukozalarında herhangi bir histopatolojik bulguya rastlanmadı. Midye ile beslenen sıçanların mide dokularında ise mononükleer inflamasyondan kaynaklanan kronik gastrit oluştuğu dikkati çekti. Özellikle her gün midye verilen sıçanlarda inflamasyonun oldukça yaygın ve şiddetli olduğu görüldü. Hergün midye ile beslenen sıçanların mide epitel hücrelerinde herhangi bir değişiklik görülmesede bundan sonraki adımda yapacağımız immünohistokimyasal boyamlarla oksidan-antioksidan değişimine bağlı nükleer yada sitoplazmik aktiviteler belirlenecektir. Sonuçta, özellikle çevresel kirliliği dikkate almadan elde edilen ve pazarlanan midye tüketiminin sindirim sistemi hastalıklarını tetikleyebileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnflamasyon, Ağır metal, Mide, Midye, Gastrit.

ABSTRACT

It is known that environmental pollution caused by the rapid development of industrialization not only threatens the life of aquatic organisms, but also causes toxicity in humans consuming these organisms as food stuffs and in other aquatic organisms which are the food source of humans. Our study plan was realized according to the locations determined in the Dardanelles. Because the Dardanelles, which is an important route, has been exposed to environmental pollution for years. In fact, this region is important for both fish migration and crustaceans. Fish and Shell fish caught from the Bosphorus are consumed in

other regions as well as the people of the region. There is not much data on the toxicity of seafood exposed to environmental pollution in other organisms. Therefore, we planned this study to determine the histopathological changes in the digestive system of rats which are widely loved by the local people and consumed as a food source mussels.

In our study, mussels, which are given as nutrients to rats, were determined and collected from the regions where crustaceans were found and collected too much. Twenty-four male Wistar albino rats (250-300) were used in the study. The first group (n: 6): fed with standard rat feed, the second group (n: 6): 75% mussel + 25% standard rat feed daily; third group (n: 6): 75% mussel + 25% standard rat feed every other day, the fourth group (n: 6): groups were formed with 75% mussel + 25% standard rat feed every three days. Control and subjects groups stomach tissue samples stained with hematoxylin-eosin after routine histopathological follow-up and analyzed with light microscope.

Hematoxylin-Eosin staining showed no histopathologic findings in the gastric mucosa of the rats in the first group. Chronic gastritis caused by mononuclear inflammation was observed in the stomach tissues of mussel-fed rats. Inflammation was very common and severe, especially in rats given mussels daily. Although there is no change in the gastric epithelial cells of rats fed with mussels every day, the next step will be to determine the nuclear or cytoplasmic activities due to oxidant-antioxidant exchange by immunohistochemical staining. As a result, it has been shown that the consumption of mussels obtained and marketed without considering environmental pollution may trigger digestive system diseases.

Key Words: Inflammation, Heavy metal, Stomach, Mussel, Gastritis.

GİRİŞ

Midyeler (Mytilus Galloprovincialis), tatlı ve tuzlu su ortamını kirleten tüm etkenleri biriktirebilen su canlılarıdır. Çanakkale Boğazı yıllardır çevresel kirliliğe maruz kalmakla birlikte çift kabuklu yetiştirme açısından önemli bir bölgedir. Çanakkale Boğazı'nda sürekli bir akıntının olması midyelerin beslenmesine katkı sağlamakla birlikte aynı zamanda midyelerin çevresel etkenlere daha fazla maruz kalmasına neden olmaktadır. Bu bölgelerden toplanan veya yetiştirilen kabuklular önemli bir Pazar edinmiş durumda ve tüketimleri her geçen gün artmaktadır. Son günlerde, deniz kirliliğine bağlı olarak balık ve midyelerde ağır metal gibi toksik maddelerin biriktiği bildirilmektedir (Kayhan, 2006). Biz de yapılmış araştırmalarda, Çanakkale Boğazında yetişen tek ve çift kabuklu deniz ürünlerinde birçok ağır metalin varlığını gösteren çalışmalardan yola çıkarak (Gezen, 2011; Demir, 2011) tüketilen deniz kabuklularının sıçan sindirim sistemi üzerine etkilerini araştırmayı amaçladık. Bu amaçla öncelikle tüketim şekline göre ilk maruz kalan mide dokusu üzerindeki histopatolojik değişimler değerlendirildi. Ülkemiz denizlerinin kirlilik seviyesinin artmasında sanayileşmenin yanı sıra deniz trafiğinin de belirgin artması önemli rol oynamaktadır. İnsan sağlığı açısından tehlikeli olduğu bilinen ağır metaller de doğrudan veya dolaylı yollardan su kaynaklarımıza ulaşarak su kaynaklarında yaşayan canlıların yanı sıra insanlarda da kalıcı önemli hasarlara yol açmaktadır (Akçalı, 2009; Atabeyoğlu, 2010).

Özellikle kıyı yerleşim alanlarında yaşayan insanlar için besin halkasının önemli bir kısmını oluşturan bu canlılar, içerdikleri ağır metaller ve toksinler ile insanları tehdit ettikleri düşünülmektedir. Çanakkale Boğazı'nda yetişen midyelerin diğer canlılarda meydana getirebileceği histopatolojik değişiklikleri belirleyebilmek için bu çalışma gerçekleştirildi.

MATERYAL METOD

Araştırmada kullanılan midyeler Çanakkale Boğazı'nda belirlenen çeşitli lokasyonlardan dalış yapılarak 1-2 metre derinlikten çıkarıldı. Midyeler aynı bölgeden ve aynı büyüklüğe yakın olanlardan seçildi. Midyelerin kabuklu olarak ortalama ağırlıkları 60 ± 10 gr. olup, haşlanıp etüvde suyu alındıktan sonraki midye içleri çalışma gruplarına yem olarak yedirildi. Bu çalışmada kullanılan Wistar albino cinsi 24 adet erkek sıçan (250-300 gr ağırlıkta) kullanıldı. Tüm sıçanlar sıcaklığı ortalama 22 ± 1 °C, nem oranı 55 ± 5 olan, havalandırma ve klima sistemi bulunan 12 saat ışık, 12 saat karanlık ortamda barındırıldı. Sıçanlara, içebildikleri kadar su verildi. Yemleme planlamasında her sıçanın ağırlığının %15'ine göre

standart sıçan yemi ve midye verildi.

Birinci grup (6); Standart sıçan yemi (Bilyem Ankara),
İkinci grup (6); Hergün % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi,
Üçüncü grup (6); Gün aşırı % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi; diğer gün standart sıçan yemi,
Dördüncü grup (6); Üç günde bir % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi; diğer iki gün standart sıçan yemi; olmak kaydıyla 30 gün süre ile beslendi.

Histopatolojik Değerlendirme
Tüm gruplardan alınan mide doku örnekleri % 10'luk nötral tamponlu formaldehit solüsyonunda (Bio Optica) 24 saat süre ile tespit edildi. Tespit edilen doku örnekleri dereceli alkollerden geçirilerek suları alındı. Daha sonra ksilen'den geçirilen dokular şeffaflaştırıldı ve dokuların alkolleri giderildi. 60 °C'lik etüvde ksilen+parafin ve parafin aşamalarından geçirilen doku örnekleri içine parafin girmesi sağlandı. Parafinden çıkartılan doku örnekleri doku gömme cihazı kullanılarak bloklandı. Bloklara alınan doku örnekleri rutin histopatolojik boyamalar için mikrotomda 4-5 mikron kalınlığında kesilerek su banyosuna alındı. Burada açılan doku örnekleri normal lam üzerine alındı ve Hematoksilen Eozin boyaması uygulandı.

BULGULAR
Histolojik olarak alınan mide dokularındaki değerlendirmelerde Hematoksilen-Eozin ile yapılan boyamalarda, kontrol grubu olan birinci grupta yer alan sıçanların mide mukozalarında herhangi bir histopatolojik bulguya rastlanmadı, foveolaların ve gastrik bezlerin normal olduğu görülmüştür. Midye ile beslenen sıçanların mide dokularında ise mononükleer inflamasyondan kaynaklanan kronik gastrit oluştuğu dikkati çekti. Özellikle her gün midye verilen sıçanlarda inflamasyonun oldukça yaygın ve şiddetli olduğu görüldü.Gün aşırı midye verilen sıçanların mide dokularında inflamasyonun hergün midye yedirilene göre azaldığı, üç günde bir midye yedirilen sıçanlarda ise kontrole yakın histolojik yapının olduğu gözlendi.

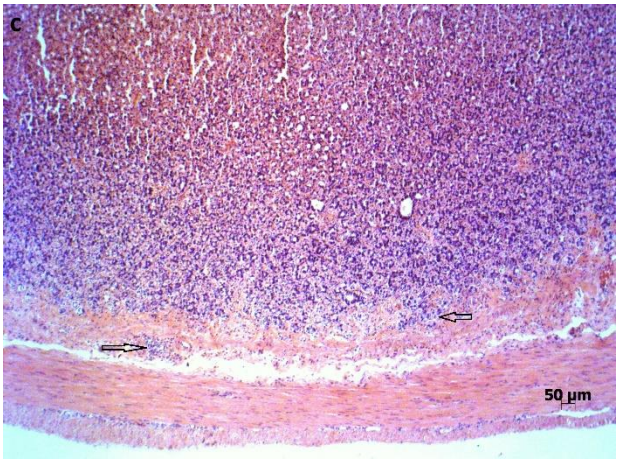
Hergün midye ile beslenen sıçanların mide epitel hücrelerinde herhangi bir değişiklik görülmesede bundan sonraki adımda yapacağımız immünohistokimyasal boyamlarla oksidan-antioksidan değişimine bağlı nükleer yada sitoplazmik aktiviteler belirlenecektir. Sonuçta, özellikle çevresel kirliliği dikkate almadan elde edilen ve pazarlanan midye tüketiminin sindirim sistemi hastalıklarını tetikleyebileceği gösterilmiştir.



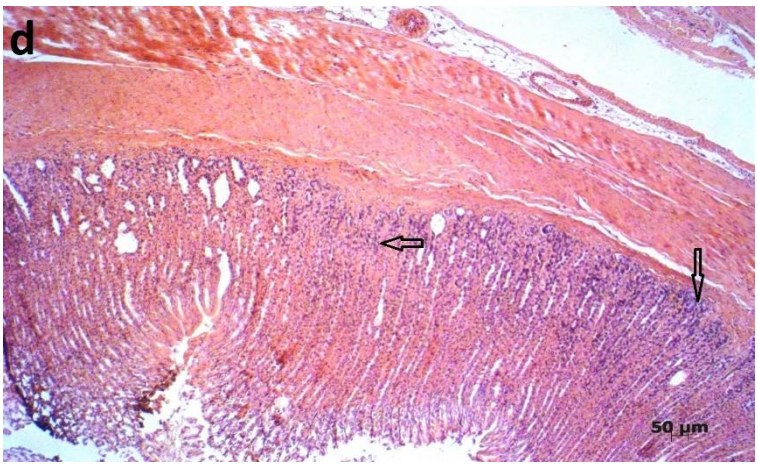
Şekil 1. Kontrol grubu sıçan mide dokusu (H&E, x5, Yıldız: Lamina propriya, Ok: Gastrik çukurlar, GL: Gastrik Lümen).



Şekil 2. Hergün midye yedirilen grubun mide dokuları (H&E, x5, Yıldız: İnflamasyon, GL: Gastrik lümen).



Şekil 3. Gün aşırı midye yedirilen sıçanların mide dokusu (H&E, x10, Ok: İnflamasyon).



Şekil 4. Üç günde bir midye yedirilen grubun mide dokuları (H&E, x5, Ok: İnflamasyon).

TARTIŞMA

Yapılan bir çalışmada Mytilus galloprovincialis türü midyelerde biriken arsenik bileşiklerinin midyenin sindirim bezinde diğer yumuşak dokulara oranla daha fazla biriktiği görülmüştür (Argese, 2005). Ağır metal birikim düzeyi sadece bölgesel kirliliğe göre değil, aynı zamanda midyenin büyüklüğüne ve derinliğe göre de değişim göstermektedir (Kayhan, 2006). İstanbul Boğazı'nda Akdeniz midyelerinde kadmiyum ve kurşunun biyolojik birikimi araştırılmış, mevsimsel olarak toplanan midye örneklerinin

ağır metal konsantrasyonlarının insan tüketimi için kabul edilebilir sınırı aşmış olduğu gözlenmiştir (Kayhan, 2007). Antalya körfezinde yapılan bir çalışmada, insan sağlığı açısından önemli olan Pb ve Cd yumuşakçalarda oldukça yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiş (Yazkan, 2004).

Kabuklular iyi bir filtre sistemine sahip canlılardır ve beslenmelerini süzerek gerçekleştirirler. İyi bir ağır metal biriktirme potansiyelleri mevcuttur. Yapılan çalışmada in vivo olarak çift kabuklularda biriken kurşun miktarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Sánchez-Marín, 2019). Bazı çalışmalarda denizlerdeki ağır metal birikimlerinin ekolojik sistemi bozduğu, gıda zincirinin bir parçası olan deniz ürünlerindeki bu birkimin insan sağlığı açısından göz ardı edilemiyeceği, özellikle de erişkinlere oranla çocuklarda daha tehlikeli olabileceği belirtilmiştir (Yi, 2011).

Gerek bölge insanı gerekse denize kıyısı olan birçok yerleşim yerinde özelikle midye dolması çok tüketilen bir gıda maddesidir. Midye dolmalarının bir defada çok sayıda tüketildiği göz önüne alındığında, ağır metal, pestisit, atık sular gibi çevresel faktörlere maruz kalan midyelerin yenmesi halinde çok ciddi sindirim sistemi hastalıklarının ortaya çıkabileceği düşünülmektedir. Midyenin önemli ekonomik geliri ve insanlarımızı alışkanlıklarından vazgeçirmenin zor olduğu düşünüldüğünde, en azından çevresel kirliliğe maruz kalmamış midyelerin tüketime sunulması için gerekli tedbirlerin alınması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Akçalı, İ., Küçüksezgin, F., Ege Denizi Kıyılarında Görülen Kahverengi, Alg Cystoseira sp.'de Ağır Metal Birikimi, E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences 26, 3:159-163, (2009).

Argese, E.C., Bettiol, C., Rigo S., Bertini, S., Colomban, P., Ghetti, F., Distribution of arsenic compound in Mytilus galloprovincialis of the Venice Lagoon, Italy. Science of the Total Environment, 15, 267-277, (2005).

Atabeyoğlu, K., Atamanalp, M., Yumuşakçalarda (Molluska) Yapılan Ağır Metal çalışmaları. Atatürk Üniversitesi Vet. Bil. Derg. 5 (1): 35-42, (2010).

Demir, N., Gezen, M.R., M., Ballı, M., Çanakkale Boğazı'nın Karacaören Kıyısındaki Deniz Suyu ve Bazı Yumuşakçalarda (Bivalvia ve Gastropoda) Ağır Metal Düzeylerinin Araştırılması, Ekoloji 2011 Sempozyumu, Düzce (2011) 177.

Gezen, M.R., Demir, N., Çetin, M., Çanakkale Boğazı'nın Umurbey Kıyısındaki Deniz Suyu ve Bazı Yumuşakçalarda (Bivalvia ve Gastropoda) Ağır Metal Düzeylerinin Araştırılması, Ekoloji 2011 Sempozyumu, Düzce (2011) 178.

Kayhan, F.E., Balkıs, N., Aksu, A., İstanbul balık halinden alınan akdeniz midyelerinde (Mytilus galloprovincialis) arsenik düzeyleri. Ekoloji 2006; 61, 1-5, (2006).

Kayhan, F.E., Gulsoy, N., Balkıs, N., Yüce, R., Cadmium and lead levels of Mediterranean mussels (Mytilus galloprovincialis) from Bosphorus, İstanbul, Turkey. Pakistan Journal of Biological Sciences, 10, 915-919, (2007).

Sánchez-Marín P, Durán R, Beiras R. In vivo oral bioavailability of Pb sequestered in metal rich granules in bivalves. Ecotoxicol Environ Saf.181:330-335. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.06.02, (2015).

Yazkan, M., Özdemir, F., Gölükcü, M., Antalya körfezinde avlanan bazı yumuşakçalar ve karideste Cu, Zn, Pb ve Cd içeriği. Turk J. Vet Anim Sci., 28, 95-100, (2004).

Yi, Y., Yang, Z., Zhang, S.,. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reachesof the Yangtze River basin. Environmental Pollution, 159, 2575-85, (2011).

BESİN OLARAK TÜKETİLEN MİDYENİN RAT KARACİĞERİ ÜZERİNDEKİ HEPATOTOKSİK ETKİSİNİN İNCELENEMESİ

INVESTIGATION OF HEPATOTOXIC EFFECTS OF MUSSELS CONSUMED AS NUTRIENTS ON RAT LIVER

Şamil ÖZTÜRK
Öğr. Gör. Dr., Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO
Aslı MURATLI
Dr. Öğr. Üye., İzmir Başkent Üniversitesi, Zübeyde Hanım Uygulama ve Araştırma Merkezi
İlhan ÖZDEMİR
Öğr. Gör. Erzurum Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Kadın Hastalıkları ve Doğum AD.
Suat ÇAKINA
Dr. Öğr. Üye., Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO

ÖZET

Midyeler (Mytilus Galloprovincialis), tatlı ve tuzlu su ortamini kirleten tüm etkenleri biriktirebilen sucul canlılardır. Çanakkale Boğazı yıllardır çevresel kirliliğe maruz kalmakla birlikte kabuklu yetiştiriciliğinde de önemli bir bölgedir. Çanakkale Boğazı'nda sürekli bir akıntının olması midyelerin beslenmesine katkı sağlar ama aynı zamanda midyelerin çevresel etkenlere daha fazla maruz kalmasına da neden olmaktadır. Midye tüketimi kıyı bölgelerimizde artış göstermekte, bu bölgeden çıkartılan midyeler iç pazarda azımsanmayacak kadar rağbet görmektedir.

Son yıllarda, deniz kirliliğine bağlı olarak balık ve midyelerde ağır metal gibi toksik maddelerin biriktiği bildirilmektedir. Önceki araştırmalarımızda deniz suyu ve kabuklu ürünlerine ait ağır metal tespit edilen bölgelerden temin edilen midyeleri sıçanlara yedirerek sindirim sisteminin önemli bir bezi olan karaciğer parankimasında meydana gelebilecek histopatolojik değişiklikleri araştırmayı hedefledik.

Araştırmamızda sıçanlara besin olarak verilen midyeler, kabukluların çok fazla bulunduğu ve toplandığı bölgeler tespit edilerek bu bölgelerden toplandı. Çalışmada, Wistar albino cinsi 24 adet erkek sıçan (250-300 ± 10 gr.) kullanıldı. Birinci grup (n:6): standart sıçan yemi ile beslenen, ikinci grup (n:6): % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi ile hergün; üçüncü grup (n:6): % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi ile gün aşırı; dördüncü grup (n:6): % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi ile her üç günde bir verilecek şekilde gruplar oluşturuldu. Denek ve kontrol gruplarından alınan tüm karaciğer doku örnekleri rutin histopatolojik takip yapıldıktan sonra Hematoksilen- eozin ile boyanarak ışık mikroskopta görüntü analiz sistemi ile analiz edildi.

Hematoksilen-Eozin ile yapılan boyamalarda, kontrol grubu olan birinci grupta yer alan sıçanların karaciğer dokularında herhangi bir histopatolojik bulguya rastlanmadı. Midye ile beslenen sıçanların karaciğer parenşimasında, portalalanlar çevresinde mononükleer hücrelerin inflamasyona sebep olduğu, sinüzoidlerde dilatasyon ve konjesyonun arttığı, hepatositlerde vakuolizasyona bağlı dejenerasyon meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca non- alkolik yağlanmanında başladığı gözlenmiştir. Özellikle her gün midye verilen sıçanlarda hepatotoksik etkinin oldukça fazla olduğu görüldü.

Sonuçta, özellikle çevresel kirliliği dikkate almadan elde edilen ve pazarlanan midye tüketiminin sindirim sistemi hastalıklarını tetikleyebileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimler: Karaciğer, Dejenrasyon, Midye, Ağır metal.

ABSTRACT

Mussels (Mytilus Galloprovincialis) are aquatic organisms that can accumulate all the factors that pollute the fresh and salt water environment. Although the Dardanelles Strait has been exposed to environmental pollution for many years, it is also an important region for crustaceans. Continuous currents in the Dardanelles make a significant contribution to the nutrition of mussels, but at the same

time cause mussels to be exposed more to environmental factors. Mussel consumption is increasing in our coastal regions and mussels extracted from these regions are in demand in the domestic market.

In our previous research, mussels were collected from the regions where heavy metal of seawater and shellfish products was detected. We aimed to investigate the histopathological changes in the liver parenchyma which is an important gland of the digestive system by feeding these mussels to rats.

In our study, mussels, which are given as nutrients to rats, were determined and collected from the regions where crustaceans were found and collected too much. Twenty-four male Wistar albino rats (250-300 ± 10 g) were used in the study. The first group (n: 6): fed with standard rat feed, the second group (n: 6): 75% mussel + 25% standard rat feed daily; third group (n: 6): 75% mussel + 25% standard rat feed every other day, the fourth group (n: 6): groups were formed with 75% mussel + 25% standard rat feed every three days. All liver tissue samples taken from the subjects and control groups were stained with hematoxylin-eosin after routine histopathological follow-up and analyzed with light microscope image analysis system.

Hematoxylin-Eosin staining showed no histopathological findings in the liver tissues of rats in the first group. It was observed that mononuclear cells caused inflammation of portal areas, increased sinusoidal dilatation and congestion and degeneration due to vacuolization in hepatocytes in the liver parenchyma of mussel-fed rats. In addition, non-alcoholic lubrication has been observed. Hepatotoxic effects were observed especially in rats given mussels daily.

As a result, it has been shown that the consumption of mussels obtained and marketed without considering environmental pollution may trigger digestive system diseases.

Key words: Liver, Degeneration, Mussels, Heavy metals.

GİRİŞ

Sağlıklı yiyecekler ve kaliteli yaşam arasındaki ilişki her geçen gün önem kazanmaktadır. Buna bağlı olarak tüketicilerin sağlıklı bir beslenme ve diyet için doğal çevrelerde yetiştirilmiş, ilaç veya kimyasallarla kontamine olmamış, doğal ve lezzetli ürünlere olan yönelimi de artmaktadır. Bütün bu olumlu düşünceler olmasına rağmen her geçen gün artan nüfüs ve buna paralel gelişen besin tüketimindeki artış alternatif besin kaynaklarına yönelimi artırmaktadır. Farklı lezzet arayışları da eklenince deniz ürünlerindeki çeşitlilikten faydalanmak için insanlar bu alternatiflere daha çok önem vermeye başlamıştır. Balık ve deniz kabuklularındaki tüketim dönem dönem patlamalar yapmaktadır. Özellikle kıyı kesimlerde yemek kültürü haline gelmiş deniz kabukluları bulunmaktadır. Midye, istiridye ve deniz kestanesi gibi canlılar besin olarak daha fazla tercih edilen ürünler arasında yer almaktadır. Midyeler sudaki organik maddeleri ve fitoplanktonu filtre ederek beslenen canlılardır. Midyeler suyu süzme işlemi sırasında toksik maddeleri de filtre edebilirler. Bu özellikleri nedeniyle su içindeki zararlı maddeleri de vücutlarında depolayabilirler (Şahin, 2000). Midyeler özellikle yaz aylarında nörotoksin salgılayan mikroorganizmalarla beslenirler. Deniz suyunun çevresel faktörlerle kirlenmesi sonucu bu canlıların vücudunda bulunan toksin düzeyleri artmaktadır (Dökmeci, 2005). Ağır metal birikim düzeyi sadece bölgesel kirliliğe göre değil, aynı zamanda midyenin büyüklüğüne ve derinliğe göre de değişim göstermektedir (Kayhan, 2006). İstanbul Boğazı'nda Akdeniz midyelerinde kadmiyum ve kurşunun biyolojik birikimi araştırılmış, mevsimsel olarak toplanan midye örneklerinin ağır metal konsantrasyonlarının insan tüketimi için kabul edilebilir sınırı aşmış olduğu gözlenmiştir (Kayhan, 2007). Antalya körfezinde yapılan bir çalışmada, insan sağlığı açısından önemli olan Pb ve Cd yumuşakçalarda oldukça yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiş (Yazkan, 2004).

Karaciğer anatomik lokalizasyonu, fizyolojik ve biyokimyasal rolü nedeni ile birçok toksik, zararlı madde ve ilaçlara sıkça maruz kalan bir organdır. Karaciğerde hasara ve çeşitli patolojik tablolara yol açan yüzlere ajan vardır (Robbins, 2000). Bu hasarın değişik şekillerinin, oksidatif stres ve bunu takiben ortaya çıkan serbest radikallerle oluştuğu bilinmektedir. Toksik oksi ve hidroksi radikallerinin lipit

peroksidasyonu ve başka yollarla hepatosit membranlarını hasarlayabilecekleri in vivo/in vitro ortamlarda deneysel olarak gösterilmiştir (Sherlock, 1986). Vücudun öneli bir organı olan karaciğer kabuklulurda filtre edilerek dokularında biriken ağır metaller, viral ve bakteriyel organizmaların çeşitli formlarının memeli karaciğerinde önemli histopatolojik sonuçlar ortaya çıkarması kaçınılmaz olmaktadır.

MATERYAL METOD

Araştırmada kullanılan midyeler Çanakkale Boğazı'nda belirlenen çeşitli lokasyonlardan dalış yapılarak 1-2 metre derinlikten çıkarıldı. Midyeler aynı bölgeden ve aynı büyüklüğe yakın olanlardan seçildi. Midyelerin kabuklu olarak ortalama ağırlıkları 60 ± 10 gr. olup, haşlanıp etüvde suyu alındıktan sonraki midye içleri çalışma gruplarına yem olarak yedirildi. Bu çalışmada kullanılan Wistar albino cinsi 24 adet erkek sıçan (250-300 gr ağırlıkta) kullanıldı. Tüm sıçanlar sıcaklığı ortalama 22 ± 1 °C, nem oranı 55 ± 5 olan, havalandırma ve klima sistemi bulunan 12 saat ışık, 12 saat karanlık ortamda barındırıldı. Sıçanlara, içebildikleri kadar su verildi. Yemleme planlamasında her sıçanın ağırlığının %15'ine göre standart sıçan yemi ve midye verildi.

Birinci grup (6); Standart sıçan yemi (Bilyem Ankara),
İkinci grup (6); Hergün % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi,
Üçüncü grup (6); Gün aşırı % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi; diğer gün standart sıçan yemi,
Dördüncü grup (6); Üç günde bir % 75 midye + % 25 standart sıçan yemi; diğer iki gün standart sıçan yemi; olmak kaydıyla 30 gün süre ile beslendi.

Dokuların Alınması

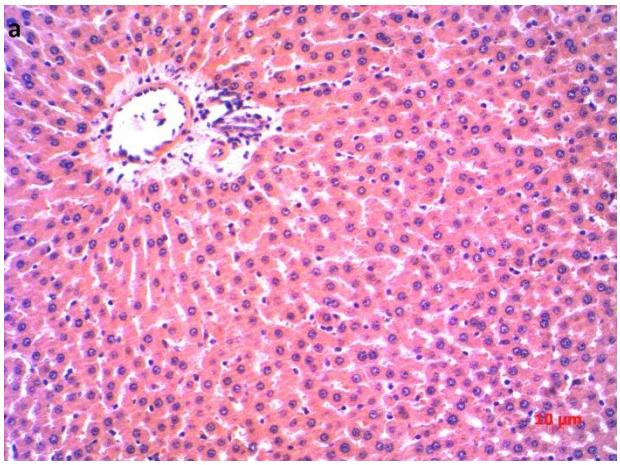
Çalışmanın başlangıcından 30 gün sonra sıçanlar ketalar (150 mg/kg; İP) ve alfazyne %2 (25 mg/kg; İP) anestezisi altında, biyokimyasal analizlerin yapılabileceği de düşünülerek kalplerinden kanları alınarak serumları çıkartıldı ve – 86 °C de saklandı. Kanları alınan sıçanlar sakrifiye edildikten sonra bu çalışma için karaciğerleri alındı.

Histopatolojik analizler

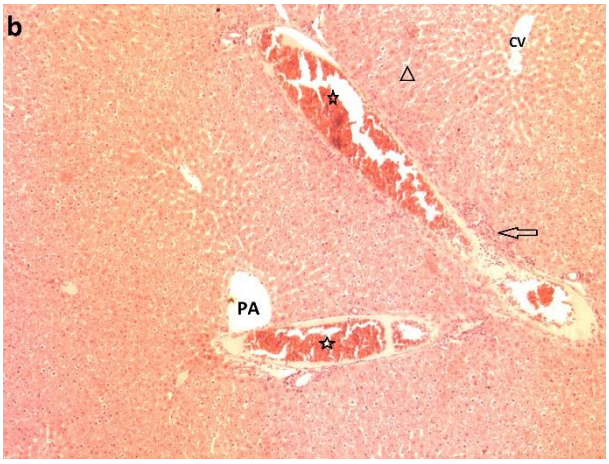
Tüm gruplardan alınan karaciğer doku örnekleri % 10'luk nötral tamponlu formaldehit solüsyonunda (Bio Optica, dilüsyon : 1/7) 24 saat süre ile tespit edildi. Tespit edilen doku örnekleri dereceli alkollerden geçirilerek suları alındı. Daha sonra ksilen'den geçirilen dokular şeffaflaştırıldı ve dokuların alkolleri giderildi. 60 °C'lik etüvde ksilen+parafin ve parafin aşamalarından geçirilen doku örnekleri içine parafin girmesi sağlandı. Parafinden çıkartılan doku örnekleri doku gömme cihazı kullanılarak bloklandı. Bloklara alınan doku örnekleri rutin histopatolojik boyamalar için mikrotomda 4-5 mikron kalınlığında kesilerek su banyosuna alındı. Burada açılan doku örnekleri normal lam üzerine alındı ve Hematoksilen Eozin boyaması uygulandı.

BULGULAR

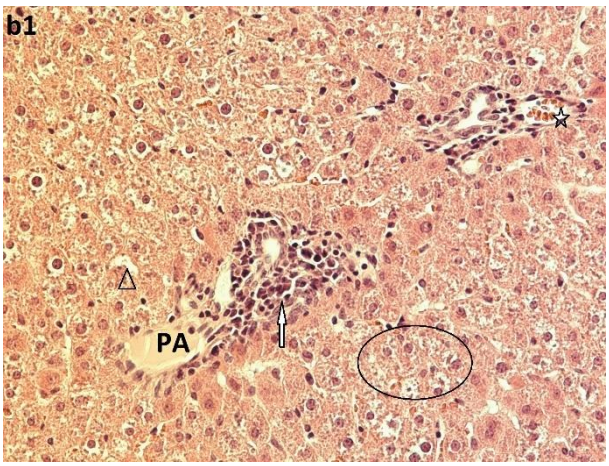
Rutin Hematoksilen-Eozin ile yapılan histolojik boyamalarda, kontrol grubu olan birinci grupta yer alan sıçanların karaciğer dokularında herhangi bir histopatolojik bulguya rastlanmadı. Klasik karaciğer lobulüne ait merkezde santral ven ve lobulü oluşturan hepatosit römorklarının normal olduğu gözlendi. Portal alanlarda inflamatuvar hücre kümelerine rastlanmadı. Midye ile beslenen sıçanların karaciğer parenşimasında, portal alanlar çevresinde mononükleer hücrelerin inflamasyona sebep olduğu, sinüzoidlerde dilatasyon ve santral ve portal vende konjesyonun arttığı, hepatositlerde vakuolizasyona bağlı dejenerasyon meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca non- alkolik yağlanmanında başladığı gözlenmiştir. Özellikle her gün midye verilen sıçanlarda hepatotoksik etkinin oldukça fazla olduğu görüldü.



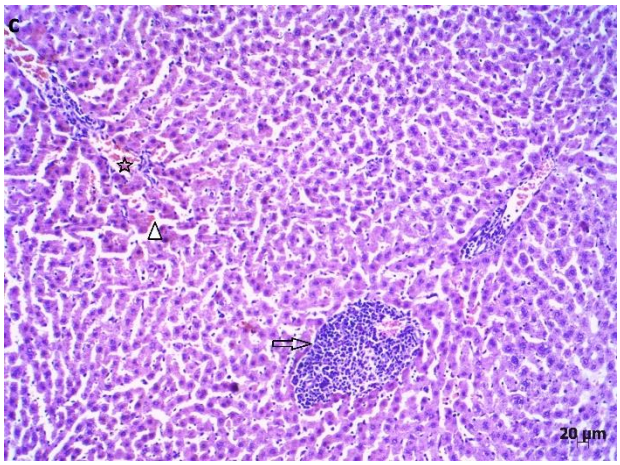
Şekil 1. Kontrol grubu karaciğer dokusunun H&E boyaması (x20).



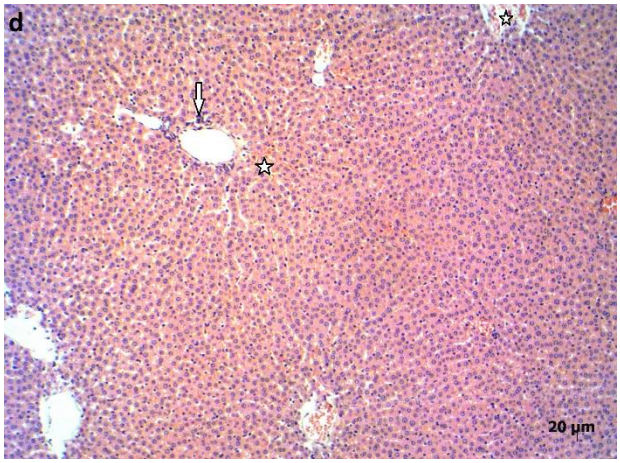
Şekil 2. Her gün midye ile beslenen deneklere ait karaciğer dokusu (H&E, x10, PA: Prortal alan, Yıldız: Konjesyon, Üçgen: dilatasyon, Cv: Santral ven, ok: inflamasyon).



Şekil 3. Her gün bir midye yedirilen sıçanlara ait karaciğer dokusu (H&E, x20, PA: Portal alan, Ok: inflamasyon, Üçgen: dilatasyon, Yıldız: Konjesyon, Daire: Dejenere hepatositler).



Şekil 4. İki günde bir midye yedirilen deneklerin karaciğer dokusu (H&E, x20, Ok: İnflamasyon,Üçgen: Dilatasyon, Üçgen: Konjesyon).



Şekil 5. Üç günde bir midye yedirilen sıçanların karaciğer dokuları (H&E, x10, Ok: İnflamasyon, Yıldız: Konjesyon).

TARTIŞMA

Çalışmamızda beslenme alışkanlıklarına göre tüketilen çeşitli besin kaynaklarından kaynaklanan karaciğer hasarına eklenebilme potansiyeli yüksek olan deniz kabuklularından midyeler üzerinde araştırma yaptık. Hem ticari hem de besin değeri oldukça yüksek olan midyeler çevresel olarak kirli ortamlardan temin edildiklerinde sindirim sistemi başta olmak üzere birçok organda kalıcı hasralar bırakabilir. Özellikle kıyı kesimlerde yemek kültürü haline gelen ve çok sık tüketilen midye yemekleri karaciğer gibi vücudumuzun çok önemli organlarından birinde de kalıcı hasralar oluşturabilir. Araştırma bulgularımızda bu hipotezi destekler niteliktedir. Özellikle çok sık tüketilen ve sağlıksız ortamlardan (endüstriyel atıklara maruz kalan) toplanan midyelerin karaciğer üzerinde histopatolojik etkilerinin boyutunun küçümsenmeyecek kadar büyük olduğu görüldü. Son günlerde, deniz kirliliğine bağlı olarak balık ve midyelerde ağır metal gibi toksik maddelerin biriktiği bildirilmektedir (Kayhan, 2006). Araştırmalarda, Çanakkale Boğazında yetişen tek ve çift kabuklu deniz ürünlerinde birçok ağır metalin varlığını tespit edilmiştir (Gezen, 2011). Ülkemizde Çanakkale ve İstanbul boğazı transit gemi geçişlerinden dolayı yıllık kirlilik oranı bölgelerine göre oldukça yüksek çıkmaktadır. Akdeniz'de yapılan ağır metal tespiti araştırmalarında çift kabuklularda kadmiyum, demir, bakır gibi eser elementlerin biriktiği tespit edilmiştir (Göksu, 2003).

Hemorajik şok sonucu tetiklenen karaciğer hasarlarında deniz kabuklularından elde edilen protein takviyeleriyle hasarın azaldığı, inflamasyon belirteci olan TNF alfanın seviyesinin düştüğü gösterilmiştir (Lee, 2012). Oysaki çevre kirliliği dikkate alınmadan toplanan ve tüketilen deniz

kabuklularından kaynaklanan karaciğer hasarından inflamasyonun şiddetinin arttığı gösterildi. Koruyucu etkilerine yönelik çalışmlar primer karaciğer kültüründe de gösterilmiştir. Karbon tetra kolorürle indüklenen hücrelere kabuklulardan elde edilen protein ürünleri verildiğinde antioksidan seviyesinin yükseldiği ve hücrelerde hasarın azaldığı gösterilmiştir (Chi, 2010). Başka bir çalışmada pasifik istiridiyesi ekstarktının karaciğer fibrozisini azalttığı TGF- beta ve NF-KB gibi inflamatuvar belirteçlerin azaldığı bildirilmiştir (Zhou, 2015).

Kabuklular iyi bir filtre sistemine sahip canlılardır ve beslenmelerini süzerek gerçekleştirirler. İyi bir ağır metal biriktirme potansiyelleri mevcuttur. Yapılan çalışmada in vivo olarak çift kabuklularda biriken kurşun miktarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Sánchez-Marín, 2019).

Midye kaynaklı diyareik olmayan bir toksin olan pektenotoksin - I (PTX1) 'in karaciğer hücreleri üzerindeki etkileri floresan mikroskopisi ile araştırıldığında, bu hücrelere PTX1'in vitro uygulamasında, mikrotübüllerin radyal düzenlemesinde sayı ve kayıpta azalmaya neden olduğu gösterilmiştir (Zhou ZH, 1994). Ayrıca midye tüketimine bağlı gıda zehirlenmeleri de azımsanmayacak kadar çoktur. Hollanda ve İrlanda da ortaya çıkan ilk zehirlenme vakalarında azaspiratis ajanının zehirlenme sebebi olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarımız aslında birçok bölge ve ülkede karşılaşılan ve tüketim miktarına ve çevresel kirliliğe bağlı değişen parametre sonuçlarını doğrulamıştır. Çanakkale boğazından toplanan midyelerde ağır metal birikiminin karaciğerde inflamasyona ve dejenerasyona sebep olduğu görüldü. Alternatif besin kaynağı ararken çevresel faktörlerin göz ardı edilmemesi ve özellikle sindirim sistemi başta olmak üzere birçok sistemde doku hasarlarına sebep olduğundan temiz ve sağlıklı ürünlerin tüketilmesine dikkat edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Chi HM, Chou ST, Lin SC, Su ZY, Sheen LY. Protective effects of water extract of clam on normal and CCl_4-induced damage in primary cultured rat hepatocytes. Am J Chin Med. 38(6):1193-205, (2010).
Dökmeci , H., Toksikoloji, Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi, İstanbul, Nobel Tıp Kitapları, 2005: 377.
Göksu Mz, Akar M, Çevik F, Fındık O. Bioaccumulation of Some Heavy Metals (Cd, Fe, Zn, Cu) in Two Bivalvia Species. Turk J Vet Anim Sci 29;89-93, (2005).
Kayhan, F.E., Balkıs, N., Aksu, A., İstanbul balık halinden alınan akdeniz midyelerinde (Mytilus galloprovincialis) arsenik düzeyleri. Ekoloji, 2006; 61, 1-5, (2006).
Kayhan, F.E., Gulsoy, N., Balkıs, N., Yüce, R., Cadmium and lead levels of Mediterranean mussels (Mytilus galloprovincialis) from Bosphorus, İstanbul, Turkey. Pakistan Journal of Biological Sciences, 10, 915-919, (2007).
Robbins SL, Cotran RS, Kumar: V Basic Pathology. 6th Ed, Philadelphia, WB Saunders Company, 516-519, (2000).
Lee RP, Subeq YM, Lee CJ, Hsu BG, Peng TC. Freshwater clam extract decreased hemorrhagic shock-induced liver injury by attenuating TNF-α production. Biol Res Nurs. 14(3):286-93. doi: 10.1177/1099800411408881, (2012).
Sherlock S: The spectrum of hepatotoxicity due to drugs. Lancet 2: 440-444, (1986).
Sánchez-Marín P, Durán R, Beiras R. In vivo oral bioavailability of Pb sequestered in metal rich granules in bivalves. Ecotoxicol Environ Saf.181:330-335. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.06.02, (2015).
Şahin, Y., Hayvan Sistematiği, Bilim Teknik Yayınevi, Eskişehir, 2000; 167.
Yazkan, M., Özdemir, F., Gölükcü, M., Antalya körfezinde avlanan bazı yumuşakçalar ve karideste Cu, Zn, Pb ve Cd içeriği. Turk J. Vet Anim Sci., 28, 95-100, (2004).
Zhou ZH, Komiyama M, Terao K, Shimada Y. Effects of pectenotoxin-1 on liver cells in vitro. Nat Toxins. 2(3):132-5, (1994).
Zhou J, Liang Y, Pan JX, Wang FF, Lin XM, Ma RJ, Qu F, Fang JQ. Protein extracts of Crassostrea gigas alleviate CCl_4-induced hepatic fibrosis in rats by reducing the expression of CTGF, TGF-β1 and NF-κB in liver tissues. Mol Med Rep.11(4):2913-20. doi: 10.3892/mmr.2014.3019, (2015).

DİKLORO[1-(2-METİL-2-PROPENİL)-3-(ANTRASEN-9-İLMETİL) BENZİMİDAZOL-2-İLİDEN] PİRİDİN PALADYUM(II), BİLEŞİĞİNİN SİTOTOKSİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Neslihan ŞAHİN
Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Temel Eğitim Bölümü
Serap ŞAHİN-BÖLÜKBAŞI
Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Biyokimya Anabilim Dalı

ÖZET
N-heterosiklik karbenlerin ligant olarak geçiş metalleriyle ilk kompleksleri Öfele ve Wanzlick tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ilk serbest karbenin elde edilmesiyle N-heterosiklik karben bileşiklerine olan ilgi artmıştır. Bu keşiften sonra N-heterosiklik karben ligantlarının çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiş, katalitik ve biyolojik uygulamalarda etkin olarak kullanılmışlardır.

Bu çalışmada dikloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(antrasen-9-il-metil)benzimidazol-2-iliden]piridin paladyum(II) kompleksinin insan servikal adenokarsinom (HeLa), insan endometrial adenokarsinom (Ishikawa), insan glioblastoma (U-87), insan kolorektal adenokarsinom (HT-29) ve insan meme kanseri (MCF-7) hücreleri üzerine sitotoksik etkisi araştırıldı. Ayrıca aynı bileşik sağlıklı insan akciğer fibroblast hücrelerine (WI-38) de uygulanarak kanserli ve sağlıklı hücreler arasında seçici davranıp davranmadığı da araştırıldı. Bileşiğin hücre canlılığı üzerine etkisi 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) yöntemi ile belirlenmiştir. Bileşiğin insan kolorektal adenokarsinoma (HT-29) kanser hücrelerine karşı diğer kanser hücrelerine göre daha yüksek sitotoksik etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: N-heterosiklik karben, Paladyum, MTT, Sitotoksik aktivite.

ABSTRACT
The first complexes of N-heterocyclic carbenes with transition metals as ligands were performed by Öfele and Wanzlick. Later, interest in the N-heterocyclic carbene compounds was increased by obtaining the first free carbene. After this discovery, various metal complexes of N-heterocyclic carbene ligands have been synthesized and used effectively in catalytic and biological applications.

In this work, it has been investigated that the cytotoxic effects of the dichloro[1-(2-methyl-2-propenyl)-3-(anthracene-9-yl-methyl)benzimidazole-2-ylidene]pyridine palladium(II) complex on human cervical adenocarcinoma (HeLa), human endometrial adenocarcinoma (Ishikawa), human glioblastoma (U-87), human colorectal adenocarcinoma (HT-29), and human breast cancer (MCF-7) cells. The same compound was also administered to healthy human lung fibroblast cells (WI-38) to determine whether they act selectively between cancer and healthy cells. The effect of the compound on cell viability was determined by 3- (4,5-dimethylthiazol-2-yl) -2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) method. It has been observed that the compound has a higher cytotoxic effect against human colorectal adenocarcinoma (HT-29) cancer cells than other cancer cells.

Keywords: N-heterocyclic carbene, Palladium, MTT, Cytotoxic activity.

GİRİŞ
Kararlı olmaları, düşük toksisiteye sahip olmaları, kuvvetli σ-donör ve zayıf π-akseptör özelliklerine sahip olmalarından dolayı N-heterosiklik karbenler (NHC) organometalik kimyanın çok önemli bir ligant grubudur [1-4]. İlk N-heterosiklik karben bileşikleri 1968 yılında Öfele, Wanzlick and Schonherr tarafından sentezlenmiştir. [5,6]. 1991 yılında Arduengo'nun ilk serbest NHC'ni bulmasıyla birlikte NHC'lere olan ilgi artmıştır [7]. Bu keşiften sonra birçok metal-NHC kompleksi sentezlenmiş ve katalitik ve biyolojik uygulamalarda kullanılmışlardır [8-11].

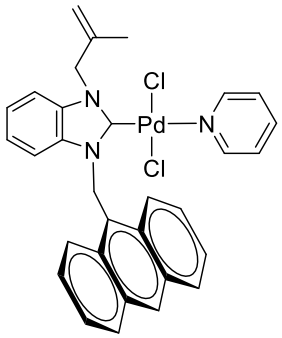
PEPPSI-tipi Pd-NHC kompleksleri kolay sentezlenebilmeleri, kararlı olabilmeleri ve ticari olarak ekonomik olmaları nedeniyle koordinasyon kimyasında yaygın olarak çalışılan bir türdür. İlk defa Organ tarafından tanımlanan PEPPSI kompleksleri iki halojenür, bir kararsız piridin türevi ve bir hacimli NHC ligandı içerir ve "**P**yridine **E**nhanced **P**recatalyst **P**reparation **S**tabilization and **I**nitiation" (PEPPSI) olarak adlandırılır [12,13].

Her yıl milyonlarca insanın yaşamını kaybetmesine neden olan kanser, kalp hastalıklarından sonra ölüm nedenleri arasında ikinci sırada yer almaktadır. 2018 yılında 18.1 milyon yeni kanser vakası olacağı ve bunlardan 9.6 milyon vakanın ölümle sonuçlanacağı tahmin öngörülmektedir [14]. Kanser tedavisinde kullanılan yöntem ve ilaçların ciddi yan etkileri bulunmaktadır ve bu yan etkilerin azaltılarak kanserin uzamış tedavisinde yaşam kalitesinin arttırılması amacıyla düşük toksisite ve daha az yan etkiye sahip olan yeni aday antikanser bileşiklerin araştırılması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada dikloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(antrasen-9-il-metil)benzimidazol-2-iliden]piridin paladyum(II) kompleksi sentezlendi ve daha sonra insan servikal adenokarsinom (HeLa), insan endometrial adenokarsinom (Ishikawa), insan glioblastoma (U-87), insan kolorektal adenokarsinom (HT-29) ve insan meme kanseri (MCF-7) hücreleri üzerine sitotoksik etkisi araştırıldı. Ayrıca bu bileşik sağlıklı insan akciğer fibroblast (WI-38) hücrelerine de uygulanarak, sağlıklı ve kanserli hücreler arasında seçici davranışları da araştırıldı.

MATERYAL VE METOT

Bileşiğin sentezlenmesi

Dikloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(antrasen-9-il-metil) benzimidazol-2-iliden]piridinpaladyum(II)) bileşiği literatüre göre sentezlenmiştir [15].(Şekil 1).



Şekil 1. Dikloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(antrasen-9-il-metil)benzimidazol-2-iliden]piridin paladyum(II) bileşiği

Bileşiğin seyereltik çözeltilerinin hazırlanması

Bileşik DMSO'da çözülerek stok çözeltisi hazırlandı ve besi yeri ile seyreltilerek farklı derişimlerdeki örnekler hazırlandı.

Sitotokisk etkinin belirlenmesi; MTT ölçümü

Bileşiğin insan servikal adenokarsinom (HeLa), insan endometrial adenokarsinom (Ishikawa), insan glioblastoma (U-87), insan kolorektal adenokarsinom (HT-29), insan meme kanseri (MCF-7) hücreleri ve sağlıklı insan akciğer fibroblast (WI-38) hücreleri üzerine sitotoksik etkisi MTT testi ile belirlendi [16]. HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29, MCF-7 hücreleri 10% (v/v) fetal bovine serum (FBS), 100 Unite/ml penicilin ve 100 µg/ml streptomycin içeren DMEM besi yerinde, WI-38 hücreleri ise RPMI-1640 besi yerinde ve % 95 nem, 5% CO_2 ve 37°C koşullarındaki inkübatörde büyütüldü. Hücreler $1x10^5$ hücre/mL olacak şekilde 96 kuyuku plakalarda ekilerek, bir gece boyunca % 95 nem, % 5 CO_2 ve 37 ^{0}C koşullarındaki karbondioksit inkübatörde bekletildi. Ertesi gün hücrelere farklı derişimlerde bileşik (1–100 µM) uygulandı. 48 saat sonra MTT ölçümü yapılarak bileşiğin sitotoksik etkisi belirlendi. Bileşiğin herbir hücre hattı için IC_{50} değeri (kontrol hücrelerine kıyasla hücre canlılık oranını% 50 azaltan bileşik

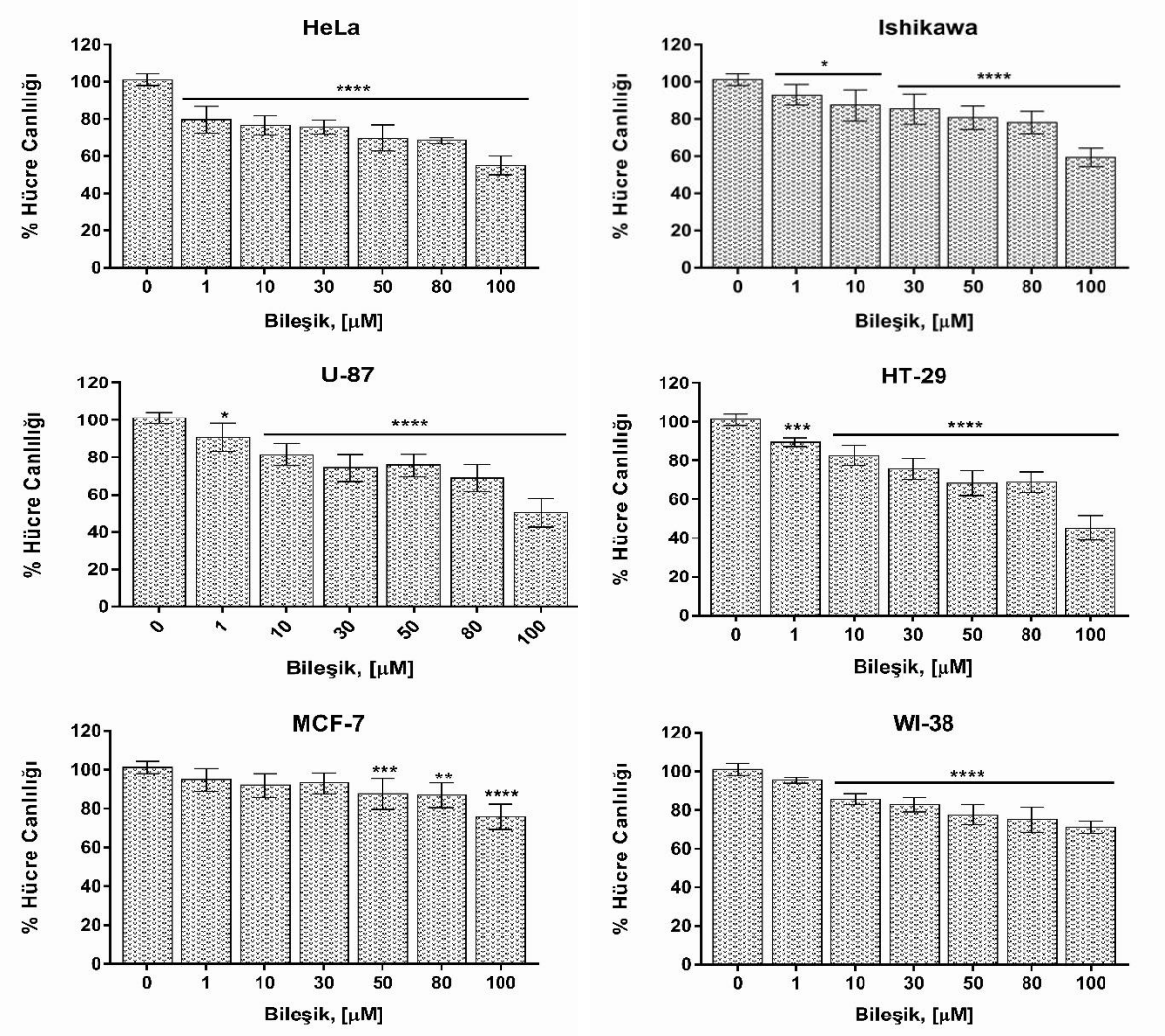
derişimi olarak tanımlanmıştır), GraphPad Prism 7 (GraphPad Software, San Diego, CA, ABD) kullanılarak hesaplanmıştır.

İstatistiksel çalışmalar

Araştırma kapsamında yapılan tüm deneysel çalışmalar dokuz tekrarlı yapılıp (n=9), sonuçlar standart sapmalarıyla (± SEM) birlikte verilmiştir. GraphPad Prism7 grafik ve istatistik programı (GraphPad Software, San Diego, CA, ABD) kullanılarak one-way analizi uygulanmış ve anlamlılık için *p <0.05, **p < 0.005, ***p < 0.0005, ****p <0.0001 seçilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bileşiğin insan HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29 ve MCF-7 kanser hücreleri ve WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücreleri üzerine sitotoksik etkisi MTT (3-[4,5-Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide; Thiazolyl blue) kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Dikloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(antrasen-9-il-metil)benzimidazol-2-iliden]piridin paladyum(II) bileşiğinin HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29, MCF-7 kanser hücreleri ve WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücreleri sitotoksik etkisi. Deneyler 9 tekrarlı yapılmış (n=9) ve sonuçlar ±SEM olarak verilmiştir. (Kontrole göre anlamlılık;, **p < 0.005, ***p < 0.0005, ****p <0.0001)

MTT, sitotoksik ajanların etkinliğinin test edilmesi amacıyla en sık kullanılan kolorimetrik yöntemler arasında yer almaktadır. MTT tetrazolium tuzunun sulu çözeltisi sarımtırak renklidir. Canlı hücre varlığında, mitokondrilerindeki dehidrojenaz enzimi yardımıyla sarı renkli çözelti, mor renkli ve çözünmeyen formazon yapıya dönüştürülmektedir. Oluşan yeni formazon yapı, farklı çözücüler

yardımıyla çözünür hale getirilerek absorbans değerleri spektrofotometrik olarak okunup miktar tayini yapılmaktadır. Şekil 2'de; x ekseni bileşiğin derişimlerini, y ekseni ise hücrelerin kontrole göre canlılık oranlarını göstermektedir. Şekil 2'e göre, bileşiğin derişimindeki artışla ve zamanla paralel olarak canlı U-87, HT-29, MCF-7kanser hücreleri ve WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücre sayısında azalma yani antikanser aktivitede artış gözlenmiştir. Şekil 2'deki grafiklerden yararlanılarak, bileşiğin HeLa, Ishikawa, U-87, HT-29, MCF-7 kanser hücreleri ve WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücrelerinin % 50'sini öldürdükleri derişim değerleri (IC_{50}) hesaplanmıştır (Tablo 1). IC_{50} değeri; kanser hücrelerinin %50'sinin öldürülmesi için gerekli derişim değeri olarak tanımlanmaktadır. Bileşiğin hücrelere uygulanmasından 48 saat sonra U-87 ve HT-29 kanser hücrelerinin canlılıklarında anlamlı azalış gözlenmiştir. U-87 ve HT-29 kanser hücreleri için IC_{50} değerleri sırasıyla 98.75 ± 0.04µM ve 84.65 ± 0.08µM olarak bulunmuştur.

Tablo 1. Bileşiğin insan servikal, endometrium, glioblastom, kolorektal, meme kanser hücreleri ve insan sağlıklı akciğer hücreleri[a] 'nde 48 saat için IC_{50} değerleri (IC_{50}, µM[b])

Hücre hattı	IC_{50}, (µM)[b]
HeLa	>100
Ishikawa	>100
U-87	98.75 ± 0.04
HT-29	84.65 ± 0.08
MCF-7	>100
WI-38[a]	>100

[a] Sağlıklı hücre.
[b] Bileşiğin uygulanmasından 48 saat sonra hücre canlılığı deneysel kısımda açıklanan MTT ölçümüule yapıldı. Herbir IC_{50} değeri birbirindrn bağımsız yapılan 3 ayrı deneyin (n=9) sonucu olarak ± SEM olarak verildi.

WI-38 sağlıklı insan akciğer fibroblast hücreleri ile birlikte, HeLa, Ishikawa, MCF-7 kanser hücrelerinin IC_{50} değerleri ise >100 µM olarak bulunmuştur. IC_{50} değerinin düşük olması yüksek antikanser aktiviteye işaret etmektedir. Bu nedenle bileşik U-87 ve HT-29 kanser hücrelerine karşı yüksek antikanser aktivite gösterirken, HeLa, Ishikawa ve MCF-7 kanser hücrelerine karşı düşük antikanser aktivite göstermiştir. Bileşiğin sitotoksik etkisinin doza ve hücre hattı türüne göre değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin, WI-38 insan sağlıklı akciğer fibroblast hücrelerine karşı HT-29 kanser hücrelerine göre daha düşük antikanser aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada, dikloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(antrasen-9-il-metil)benzimidazol-2-iliden]piridin paladyum(II) bileşiği sentezlenerek, insan servikal adenokarsinom (HeLa), insan endometrial adenokarsinom (Ishikawa), insan glioblastoma (U-87), insan kolorektal adenokarsinom (HT-29) ve insan meme kanseri (MCF-7) hücreleri üzerine sitotoksik etkisi araştırıldı. Ayrıca aynı bileşik sağlıklı insan akciğer fibroblast hücrelerine (WI-38) de uygulanarak kanserli ve sağlıklı hücreler arasında seçici davranıp davranmadığı da araştırıldı. Bileşiğinin sitotoksik etkisinin derişim ve hücre türüne göre değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin, WI-38 insan sağlıklı akciğer fibroblast hücrelerine karşı HT-29 kolorektal ve U-87 glioblastom kanser hücrelerine göre daha düşük antikanser aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Sitotoksik etki çalışmaları Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SCÜTAM)'da yapılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] D.J. Nelson, S.P. Nolan, Quantifying and understanding the electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 6723-6753.
[2] W.A. Herrmann, N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis, Angew. Chem. Int. Edit. 41 (2002) 1290-1309.
[3] S.P. Nolan, *N*-Heterocyclic carbenes in synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
[4] Y.Q. Tang, J.M. Lu, L.X. Shao, NHC–Pd (II)–Im (NHC= *N*-heterocyclic carbene; Im= 1-methylimidazole) complexes as efficient catalysts for Suzuki-Miyaura coupling reactions of aryl chlorides, J. Organomet. Chem. 696 (2011) 3741-3744.
[5] Wanzlick, H. W., & Schönherr, H. J. (1968). Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. Angewandte Chemie International Edition, *7*(2), 141-142.
[6] Öfele, K. (1968). 1, 3-Dimethyl-4-imidazolinyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. Journal of Organometallic Chemistry, 12(3), P42-P43.
[7] Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., & Kline, M. (1991). A stable crystalline carbene. Journal of the American Chemical Society, *113*(1), 361-363.
[8] Miecznikowski JR, Crabtree RH. Hydrogen transfer reduction of aldehydes with alkali-metal carbonates and iridium NHC complexes. Organometallics, 2004;23:629-631.
[9] Özdemir İ, Demir S, Gürbüz N, Çetinkaya B, Toupet L, Bruneau C, Dixneuf PH. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of New N-Heterocyclic Bis (carbene) ruthenium Complexes. Eur J Inorg Chem. 2009;13;1942-1949.
[10] Serebryanskaya TV, Zolotarev AA, Ott I. A novel aminotriazole-based NHC complex for the design of gold (I) anti-cancer agents: synthesis and biological evaluation. MedChemComm. 2015;26:1186-1189.
[11] Ray S, Mohan R, Singh JK, Samantaray MK, Shaikh MM, Panda D, Ghosh P. Anticancer and antimicrobial metallopharmaceutical agents based on palladium, gold, and silver N-heterocyclic carbene complexes. J Am Chem Soc. 2007;129:15042-15053.
[12] M.G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E.A.B. Kantchev, C.J. O'Brien, C. Valente, A User-Friendly, All-Purpose Pd–NHC (NHC= N-Heterocyclic Carbene) Precatalyst for the Negishi Reaction: A Step Towards a Universal Cross-Coupling Catalyst, Chem. Eur. J. 12 (2006) 4749-4755.
[13] C.J. O'Brien, E.A.B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G.A. Chass, A. Lough, M.G. Organ, Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction, Chem. Eur. J. 12 (2006) 4743-4748.
[14] Bray F, Ferlay J, Soerjomataram I, Siegel RL, Torre LA, Jemal A 2018. Global cancer statistics. GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. CA Cancer J Clin. 68(6):394-424.
[15] Şahin N 2019. PEPPSI-type 2-methyl-2-propenyl-functionalized N-heterocyclic carbene-palladium complexes: Synthesis, structural characterization and catalytic activity on Suzuki–Miyaura reaction. J. Mol. Struct., 1177: 193-198.
[16] Skehan P, Storeng R, Scudiero D, Monks A, McMahon J, Vistica D, Warren JT, Bokesch H, Kenney S, Boyd MR 1990. New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening. J Natl Cancer Inst. 82:1107-12.

CERRAHİ EVRELENMİŞ ENDOMETRİOİD TİP ENDOMETRİUM KANSERİNDE İZOLE PARAAORTİK LENF NODU METASTAZI SIKLIĞI

Akbar İBRAHIMOV
Hacettepe Üniversitesi Tip Fakültesi
Azerbaycan Tip Üniversitesi

ÖZET
İzole paraaortik lenf nodu metastazı sıklığı ve risk faktörlerinin belirlenmesi konservatif yaklaşımlar açısından önemlidir. Çünkü pelvik lenf nodu negatif olan veya sentinel lenf nodu negatif olan hastalarda, paraaotik lenf nodu diseksiyonu yapılmadığında, izole paraaortik lenf nodu metastazı varlığında, aslında EvreIII C2 hastalığı olan hastalar yanlış olarak düşük evre kabul edilmekte ve adjuvan tedavileri eksik kalmakta ve sonuç olarak prognoz olumsuz etkilenmektedir. Bu çalışmada evreleme cerrahisi yapılan endometrioid tip endometrium kanseri hastalarında lenf nodu metastazı sıklığı ve izole paraaortik lenf nodu metastazı sıklığının saptanması ve lenfadenektominin gerekliliğinin ve anatomik seviyesinin sorgulanması amaçlandı. Bölümünde 2000-2015 tarihleri arasında cerrahi tedavi uygulanan 835 endometrium kanseri vakası olup izole paraaortik lenf nodu metastazı olan 417 hasta çalışmaya alındı. Endometrioid histolojik tip tümörü olan, Histolojik grade I-III, Pelvik ve paraaortik lenf nodu diseksiyonu uygulanan olgular araştırmaya dahil edildi. Paraaortik lenf nodu diseksiyonu yapılmayan ve Non-endometrioid histolojiye sahip olgular çalışma dışı bırakıldı.Araştırma retrospektif olarak planlandı.Hastaların kliniko-patolojik verileri hasta dosyaları ve hastane bilgi sisteminden elde edildi.Hastalar FIGO 2009 kriterlerine göre evrelendirildi.Ayrıca çalışmaya alınan hastalarda periton sitolojisi ve servikal glandüler tutulum gibi ek kriterler de değerlendirilmiştir. Sağkalım ve rekürrens ile ilişkili faktörler tek değişkenli Cox regresyon analizi ile belirlendi ve anlamlı bulunanlar çok değişkenli Cox regresyon modeline dahil edilerek bağımsız prediktörler saptandı. Hastaların %23'ünde LVAİ pozitif, %25,2'sindeServikal glanduler tutulum pozitif ve %15,3'ünde Servikal stromal tutulum pozitif olarak saptandı. Pelvik lenf nodu metastazı (LNM) pozitif olan hasta oranı %10,3, Paraaortik lenf nodu metastazı pozitif hasta oranı %5,3 olarak saptandı. Tüm popülasyonda izole paraaortik lenf nodu metastazı sıklığı %1,19 olarak saptandı. Ortanca total lenf nodu sayısı 30 (aralık 5-108) idi. Total lenf nodu sayısı 10'dan küçük olan hastaların oranı %2,6 (n:11) idi. İzole paraaortik lenf nodu olan hastalarda olmayanlara kıyasla rekürrens gelişme riski açısından anlamlı fark bulunmadı.İzole paraaortik LNM olan hastaların tümünde tümör boyutu 2 cm ve üzeri ve %40'ı grade III olarak saptandı. Ayrıca Retroperitoneal LNM ve paraaortik LNM'yi öngören ortak bağımsız prediktörler LVAİ ve servikal glandüler tutulum olarak saptandı.

Anahtar Sözükler: Endometriyel Kanser, Lenf Nodu Metastazı, Izole Paraaortik Lenf Nodu Tutulumu

GİRİŞ
Endometrium kanseri en sık görülen jinekolojik kanserdir. Dünya çapında 2008 yılında yaklaşık 287,100 kadın endometrium kanseri tanısı almıştır[1].Bir kadında yaşam boyu endometrium kanseri gelişme riski %2,6'dir.Endometrium kanseri tanısı alan hastaların %70-80'i tanı esnasında evre 1'dirve %96 oranında 5 yıllık yaşam şansına sahiptir.Endometrium kanseri sıklıkla postmenopozal dönemde görülmektedir ve ortalama görülme yaşı 61'dir.Endometrium kanserinde en önemli prognostik faktörlerden biri özellikle pelvik ve paraaortik lenf nodu metastazlarını içeren ekstrauterin hastalığın varlığıdır. Lenf nodu değerlendirilmesine yaklaşım özellikle erken evre endometrium kanserine sahip hastalarda tartışmalıdır. Nodal yayılım oranı tümörün evre ve diferansiyasyon derecesine göre değişmektedir.İyi diferansiyasyon ve yüzeyel invazyona sahip olgularda bu risk %3-5 iken, kötü diferansiyasyon ve derin invazyona sahip olgularda ise bu risk %20 gibi yüksek bulunmuştur [2].

Endometrium kanserinde uygulanacak olan cerrahi sırasında lenfadenektominin rutin cerrahi prosedüre eklenip eklenmemesi tartışmalıdır. Pelvik ve paraaortik lenfadenektominin morbiditeyi arttırdığı belirtilmektedir [3]. Ayrıca erken evrede lenfadenektominin cerrahi prosedüre eklenmesinin sadece total abdominal histerektomi ve bilateral salpingoooforektomi yapılmasına göre sağ kalımı iyileştirmediği

saptanmıştır [4]. Dolayısıyla her endometrium kanseri hastasına lenfadenektomi uygulamak gereksiz agresif tedaviye ve morbidite artışına neden olacaktır. Endometrium kanserinde hastalığın lenf nodlarına yayılmış olabileceğini gösteren risk faktörlerini preoperatif veya intraoperatif dönemde saptamak ve bunları taşıyan hasta grubunda lenfadenektomi yapmak uygun bir cerrahi tedavi seçeneği olacaktır. Yüksek riskli histopatolojik subtipler(papiller seröz, berrak hücreli, karsinosarkom) için tam bir cerrahi evreleme yapılması genel bir kabulse de endometrioid tip endometriyal kanserler için merkezler ve cerrahlar arasında oldukça farklı görüşler vardır [5].

Günümüzde özellikle sentinel nod değerlendirmeleri için kullanılan "ultrastaging" teknikleri (seri kesitler alınması, H&E ve immünhistokimyasal boyama ve moleküler teknikler) klasik yöntemlerle saptanamamış mikrometastazları ortaya koyabildiği gösterilmiştir[6]. Literatürde endometrium kanseri vakalarında, farklı risk gruplarında (Evre I, Evre II, orta veya yüksek risk) rekürrens oranı %4-19 arasında değişiklik göstermektedir [7,8].Ayrıca rekürrenslerin %70-80'inin tanı sonrasında ilk 3 yıl içinde geliştiği belirtilmektedir [8, 9, 10].

Pozitif peritoneal sitoloji sonuçlarının endometrium kanseri prognozundaki önemi tartışmalıdır[11, 12]. 1988'de FIGO evreleme sistemi içerisinde yer alırken, 2009 yılında FIGO evreleme sisteminden çıkarılmıştır.Pozitif peritoneal sitoloji lenf nodu metastazı, derin myometrial invazyon, yüksek tümöre grade'i ve adneks metastazı ile ilişkilidir [11, 12].

Pelvik ve paraaortik lenfadenektominin veya lenf nodu örneklemesi oldukça tartışmalı bir konudur.Lenfadenektomi yapılan hastalarda pelvik lenf nodu tutulum oranı % 5-18 arasında değişmektedir. Pelvik ya da paraaortik lenf nodu tutulumunda ise kötü prognoz ortaya çıkmakta ve 5 yıllık sağkalım %44-52 civarında olmaktadır[13].

Paraaortik lenf nodu metastazı genel olarak endometriyum kanser vakalarında %0-17 arasında değişen oranlarda rapor edilmiştir [13].Ancak sistematik infrarenal para-aortik lenf nodu diseksiyonunun morbidite riski vardır. Para-aortik lenf nodu metastazı ile ilişkili faktörler Hirahatake ve ark.'nın çalışmalarında ileri evre, yüksek grade, derin MI, servikal tutulum ve LVAI olarak verilmiştir [12].

Çalışmaların önemli bir kısmı lenf nodu metastazını cerrahi sonrası patoloji spesmenindeki lenf nodlarında saptanan metastazlar olarak tanımlamıştır. Çalışmaların bir kısmı lenfadenektomi yeterliliğini değerlendirmek için lenf nodu sayısı alt sınırını pelvik bölge için 10 ve para-aortik bölge için 5 olarak belirlemişlerdir [14, 15].Dolayısıyla düşük lenf nodu sayılarına sahip çalışmalarda mikroskopik metastazların atlanabileceği düşünülebilir.Bu metodolojinin diğer dezavantajı ise yeterli sayıda lenf nodunun çıkarıldığı vakalarda bile lenf nodlarının klasik yöntemlerle kesitler alınarak ve sadece Hematoxylen-Eozin ile boyanması sonucunda saptanan metastazlar olarak değerlendirilmeleridir.

Endometrium kanseri için yeni uygulamalardan birisi de sentinel lenf nodu biyopsisi olup henüz araştırma aşamasındadır [15]. Endometrioid tip endometrium kanserlerinde lenf nodu diseksiyonu ve diseksiyonun seviyesi halen tartışma konusudur.Son yıllarda daha konservatif yaklaşım benimsenmiş olup, bazı kriterler belirlenerek lenf nodu diseksiyonu seçilmiş hastalarda uygulanmaya başlanmıştır.Benzer olarak endometrium kanserlerinde sentinel lenf nodu uygulamaları da popüler bir yaklaşım olarak benimsenmeye başlanmıştır.Bu yaklaşımlar ile cerrahi morbiditeyi azaltmak için seçilmiş hastalarda paraaortik lenf nodu diseksiyonu standart cerrahi yaklaşımdan çıkarılmaya başlanmıştır.Ancak literatürde endometrium kanserinde izole paraaortik lenf nodu metastazı ile ilgili çelişkili sonuçlar mevcuttur.İzole paraaortik lenf nodu metastazı sıklığı ve risk faktörlerinin belirlenmesi konservatif yaklaşımların güvenliği açısından çok önemlidir.Çünkü, pelvik lenf nodu negatif olan veya sentinel lenf nodu negatif olan hastalarda, paraaotik lenf nodu diseksiyonu yapılmadığında, izole paraaortik lenf nodu metastazı varlığında, aslında EvreIIIC2 hastalığı olan hastalar yanlış olarak düşük evre kabul edilmekte ve adjuvan tedavileri eksik kalmakta ve sonuç olarak prognoz olumsuz etkilenmektedir.

Bu çalışmada evreleme cerrahisi yapılan endometrioid tip endometrium kanseri hastalarında lenf nodu metastazı sıklığı ve izole paraaortik lenf nodu metastazı sıklığının saptanması ve lenfadenektominin gerekliliğinin ve anatomik seviyesinin sorgulanması amaçlandı.

MATERİYAL ve YÖNTEM

Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Erişkin Hastanesinin Kadın Hastalıkları ve Doğum Bölümünde 2000-2015 tarihleri arasında cerrahi tedavi uygulanan 835 endometrium kanseri vakası olup izole paraaortik lenf nodu metastazı olan 417 hasta üzerinden araştırma popülasyonu oluşturuldu. Hacettepe Üniversitesi Girişimsel Olmayan Klinik Araştırmalar Etik Kurulu'nun bilimsel ve etik açılardan onayı alınarak çalışma planlandı (Ek 1). Çalışmaya Dahil Olma Koşulları-Endometrioid histolojik tip tümörü olan,Histolojik gradeI-III,Pelvik ve paraaortik lenf nodu diseksiyonu uygulanan olgular. Hastaların kliniko-patolojik verileri Hacettepe Üniversitesi bilgisayarlı veri tabanından elde edilerek retrospektif çalışma formatında gerçekleştirildi.İlgili çalışmanıntakip çizelgesi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.Tüm işlemler jinekolog onkologlar tarafından yapılmıştır.Tüm hastalara total abdominal histerektomi, bilateral salpingooforektomi, sitolojialınması, pelvik ve paraaortik lenfadenektomi uygulandı.Pelvik lenfadenektomi eksternal ve kommon iliak damarlar üzerindeki veobturator fossadaki lenfatik dokuların çıkarılmasını kapsamaktadır. Paraaortik lenf nodu diseksiyonu aort bifurkasyonudan başlayarak lateraldeparakaval ve paraaortik lenfatik dokuların ve superiorda ise sol renal damarlara kadar olan tüm lenfatik dokuların çıkarılmasını kapsamaktadır. Endometrium kanseri olan hastalarrevize 2009 Uluslararası Jinekolojive Doğum Federasyonu (FIGO) evreleme sistemi kullanılarak evrelendi.Ayrıca çalışmaya alınan hastalardaperiton sitolojisi ve servikal glandüler tutulum gibi ek kriterler de değerlendirilmiştir.Hastaların klinik ve patolojik özellikleri, hastanın yaşı, histolojik alt tipi, FIGO grade, myometrial invazyon derinliği, tümör boyutu, LVAI, servikal ve adneksiyal tutulum ve lenf nodu metastazı varlığı değerlendirildi.

İstatistiksel değerlendirme SPSS (Statistical Package for Sociaences) 20 for Windows(IBM SPSS Inc., Chicago, IL) programı kullanılarak yapıldı. Verilerin normal dağılımı Kolmogorov-Smirnov testi ile değerlendirildi.Sayısal değişkenlerden normal dağılım sergileyenler ortalama±standart sapma olarak, normal dağılım sergilemeyenler ortanca (min-max) olarak gösterildi.Kategorik değişkenler sayı ve yüzde olarak belirtildi. İki kategorili risk grupları ile ilişkili faktörlerin tespitinde bağımsız örneklemlerde T testi (normal dağılım sergileyen sayısal değişkenlerde) ve Mann Whitney U testi (normal dağılmayan sayısal değişkenlerde) kullanıldı. Kategorik verilerin kıyaslanmasında Pearson Ki-Kare ve Fisher'in Kesin Ki-Kare testi kullanıldı.Retroperitoneal LNM ve Paraaortik LNM varlığı üzerinde etkili olabilecek olası risk faktörleri tek değişkenli lojistik regresyon analizi ile incelendi, bağımsız belirteçler ise çok değişkenli lojistik regresyon analizi ile saptandı. Rekürrens ve mortalite üzerinde etkili olabilecek olası risk faktörleri tek değişkenli cox regresyon analiz ile incelendi. Rekürrens riskini öngören bağımsız belirteçler çok değişkenli Cox regresyon ile saptandı.Sağkalım riskini öngören bağımsız belirteçler exitus olan hasta sayısının azlığı nedeniyle saptanamadı. Risk faktörlerine ait sağkalım süreleri Kaplan-Meier analizi ile test edildi.İstatistiksel analizlerde $p<0.05$ değeri anlamlı olarak kabul edildi.

ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışma popülasyonu,total abdominal histerektomi, bilateral salpingo- ooforektomi (TAH+BSO), sitoloji alınması ve pelvik+paraaortik lenfadenektomi uygulanan toplam 417 hasta alınmıştır.Çalışmaya alınan hastaların yaş aralığı 26-86 yıl arasında olup ortalama yaş 58,8±10,1 yıl idi.Premenopozal hasta oranı %19,7 (n:82), postmenopozal hasta oranı %80,3 (n:335) idi. Grade I hasta oranı %59 (n:246), grade II hasta oranı %28,1 (n:117), grade III hasta oranı %11 (n:46) idi,hastaların %1,9'unda (n:8) otoliz nedeniyle grade değerlendirilemedi. Tümör 50 hastada endometriuma sınırlı(%12), 186 hastada (%44,6) <%50 yüzeyel invazyon, 181 hastada(%43,4) derin invazyon olarak tespit edildi.Tümör boyutu için sınır değer 2 cm. kabul edilerek, hastaların %30,5'inde (n:127) tümör boyutu 2 cm ve altı, geriye kalan (%69,5; n:290) ise 2cm'nin üzerinde bulundu.Hastaların %23'ünde (n:96) LVAİ pozitif, %77'sinde (n:321) negatif bulundu. Servikal glanduler tutulum pozitif hasta oranı %25.2 (n:105), negative hasta

oranı %74,8 (n:312) olarak saptandı.Servikal stromal tutulum pozitif hasta oranı %15,3 (n:64), negative hasta oranı %84,7 (n:353) olarak saptandı. Pelvik lenf nodu metastazı (LNM) pozitif olan hasta oranı %10,3 (n:43), negative hasta oranı %89,7 (n:374) olarak belirlendi.Paraaortik lenf nodu metastazı pozitif hasta oranı %5,3 (n:22), negatif hasta oranı %94,7 (n:395) olarak bulundu. Paraaortik lenf nodu metastazı pozitif olan 22 hastadan 17 olguda pelvik ve paraaortik lenf nodlarının birlikte tutulumu izlenirken, 5 hastada ise sadece izole paraaortik lenf nodu metastazı saptandı. Dolayısıyla 417 hastada izole paraaortik lenf nodu metastazı sıklığı %1,19 olarak saptandı. Hastalardan çıkartılan ortancapelvik lenf nodu sayısı 24(aralık 3-90), ortanca paraaortik lenf nodu sayısı 5(aralık 1-50), ortanca total lenf nodu sayısı 30(aralık 5-108) idi. Total lenf nodu sayısı 10'dan küçük olan hastaların oranı %2,6 (n:11) idi. Hastaların %2,4'ünde (n:10), omentum tutulumu pozitif, geri kalanlarda negatif (%97,6; n:407) saptandı. Sitoloji 24 hastada(%5.8) pozitif, 393 hastada (%94.2) negatif saptandı. Hastaların %11,5'inde (n:48) lenf nodu metastazı pozitif, %88.5'inde (n:369) negatif saptandı. Değerlendirilen hastalardan 5 hastada (%1.2) izole paraaortik ,17 hastada pelvik ve paraaortik birlikte, 26 hastada ise sadece pelvik lenf nodu metastazı mevcuttu.

Tablo1. Hastaların demografik ve patolojik verileri

Değişkenler	Tüm Popülasyon n = 417
Yaş (yıl)	58,8±10,1
>60	178 (% 42.6)
≤60	239 (%57,4)
Menopozal Durum	
Premenopozal	82 (%19,7)
Postmenopozal	335 (%80,3)
FIGO Grade	
Grade I	246 (%59,0)
Grade II	117 (%28,0)
Grade III	46 (%11,0)
Otoliz	8 (%2,0)
Lenfovaskuler alan invazyonu	
Var	96 (%23,0)
Yok	321 (%77,0)
Primer tümör boyutu (cm)	
≤2cm	127 (%30,5)
>2cm	290 (%69,5)
Servikal glanduler tutulum	
Yok	312 (%74,8)
Var	105 (%25,2)
Servikal stromal tutulum	
Yok	353 (%84,7)
Var	64 (%15,3)
Myometrial invazyon	
Yok	50 (%12,0)
MI <1/2	186 (%44,6)
MI>1/2	181 (%43,4)
Lenf nodu tutulumu	
Pozitif	48 (%11,5)
Negatif	369 (%88,5)
Pelvik lenf nodu tutulum	
Pozitif	43 (%10,3)
Negatif	374 (%89,7)
Paraaortik lenf nodu tutulumu	
Pozitif	22 (%5,3)
Negatif	395 (%94,7)
Peritoneal sitoloji	
Pozitif	24 (%5,8)
Negatif	393 (%94,2)
Omentum tutulumu	
Pozitif	10 (%2,4)
Negatif	407 (%97,6)

Tüm hastalara pelvik+paraaortik lenf nodu diseksiyonu uygulanmıştır.

Sayısal değişkenler ortalama±standart sapma ile gösterildi.
Kategorik değişkenler sayı (%) olarak gösterildi.

Grade III olan hastalarda retroperitoneal LNM oranı Grade I-II olanlara kıyasla daha yüksekti (%26,1 karşı %9,6; p=0,003). Primer tümör boyutu (PTB) 2 cm üzerinde olan hastalarda retroperitoneal LNM oranı PTB≤ 2 cm olan gruba kıyasla daha yüksekti (%14,5 karşı %4,7; p=0,004). Servikal glanduler tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM oranı daha yüksekti (%24,8 karşı %7,1; p<0,001). Servikal stromal tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM oranı daha yüksekti (%29,7 karşı %8,2; p<0,001) .Derin myometrial invazyon olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM oranı yüksekti (%19,3 karşı %5,5; p<0,001).Peritoneal sitoloji pozitif olan hastalarda negatif olanlara kıyasla retroperitoneal LNM oranı yüksekti (%29,2 karşı %10,4; p=0,013). Adneksiyel tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM oranı yüksekti (%45,2 karşı %8,8; p<0,001).LVAİ varlığı olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM oranı yüksekti (%29,2 karşı %6,2; p<0,001).Düşük risk bulguları olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM oranı yüksekti (%97,8 karşı %85,9; p=0,002) .

Tablo2. Retroperitoneal LNM ile önemli ilişkisi olan histolojik faktörler

Değişkenler	Retroperitoneal LNM		p
	Var n=48	Yok n=369	
FIGO Grade[§]			
I-II	35 (%9,6)	328 (%90,4)	0,003*
III	12 (%26,1)	34 (%73,9)	
Primer tümör boyutu (cm)			
≤2cm	6 (%4,7)	121 (%95,3)	0,004*
>2cm	42 (%14,5)	248 (%85,5)	
Servikal glanduler tutulum			
Var	26 (%24,8)	79 (%75,2)	<0,001*
Yok	22 (%7,1)	290 (%92,9)	
Servikal stromal tutulum			
Var	19 (%29,7)	45 (%70,3)	<0,001*
Yok	29 (%8,2)	324 (%91,8)	
Derin myometrial invazyon			
Var	35 (%19,3)	146 (%80,7)	<0,001*
Yok	13 (%5,5)	223 (%94,5)	
Peritoneal sitoloji			
Pozitif	7 (%29,2)	17 (%70,8)	0,013*
Negatif	41 (%10,4)	352 (%89,6)	
Adneksiyel tutulum			
Var	14 (%45,2)	17 (%54,8)	<0,001*
Yok	34 (%8,8)	352 (%91,2)	
LVAİ varlığı			
Var	28 (%29,2)	68 (%70,8)	<0,001*
Yok	20 (%6,2)	301 (%93,8)	
Düşük risk bulguları*			
Var	89 (%97,8)	2 (%2,2)	0,002*
Yok	280 (%85,9)	46 (%14,1)	

LVAİ lenfovasküler alan invazyonu Tümör boyutu <2 cm, grade I–II endometrioid histoloji ve myometrial invazyon<50.
[§]Grade 409 hasta üzerinden değerlendirilmiştir, 8 hasta otoliz nedeniyle değerlendirilmedi

Grade III olan hastalarda paraaortik LNM oranı Grade I-II olanlara kıyasla daha yüksekti (%15,2 karşı %3,9; p=0,005). Primer tümör boyutu 2 cm üzerinde olan hastalarda paraaortik LNM oranı PTB≤ 2 cm olan gruba kıyasla daha yüksekti (%6,9 karşı %1,6; p=0,025). Servikal glanduler tutulum olan

hastalarda olmayanlara kıyasla paraaortik LNM oranı yüksekti (%12,4 karşı %2,9; p<0,001). Servikal stromal tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla paraaortik LNM oranı yüksekti (%14,1 karşı %3,7; p=0,003) . Derin myometrial invazyon olan hastalarda olmayanlara kıyasla paraaortik LNM oranı yüksekti (%9,4 karşı %2,1; p=0,001).Peritoneal sitolji pozitif olan hastalarda negatif olanlara kıyasla paraaortik LNM oranı yüksekti (%16,7 karşı %4,6; p=0,030). Adneksiyel tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla paraaortik LNM oranı yüksekti (%19,4 karşı %4,1; p=0,003). LVAİ varlığı olan hastalarda olmayanlara kıyasla paraaortik LNM oranı yüksekti (%15,6 karşı %2,2; p<0,001). Pelvik LNM olan hastalarda olmayanlara kıyasla paraoartik LNM oranı daha yüksekti (%39,5 karşı %1,3; p<0,001).

Tablo .3. Paraaortik LNM ile önemli ilişkisi olan histolojik faktörler

Değişkenler	Paraaortik LNM		p
	Var n=22	Yok n=395	
FIGO Grade§			
I-II	14 (%3,9)	349 (%96,1)	0,005*
III	7 (%15,2)	39 (%84,8)	
Primer tümör boyutu (cm)			
≤2cm	2 (%1,6)	125 (%98,4)	0,025*
>2cm	20 (%6,9)	270 (%93,1)	
Servikal glanduler tutulum			
Var	13 (%12,4)	92 (%87,6)	<0,001*
Yok	9 (%2,9)	303 (%97,1)	
Servikal stromal tutulum			
Var	9 (%14,1)	55 (%85,9)	0,003*
Yok	13 (%3,7)	340 (%96,3)	
Derin myometrial invazyon			
Var	17 (%9,4)	164 (%90,6)	0,001*
Yok	5 (%2,1)	231 (%97,9)	
Peritoneal sitoloji			
Pozitif	4 (%16,7)	20 (%83,3)	0,030*
Negatif	18 (%4,6)	375 (%95,4)	
Adneksiyel tutulum			
Var	6 (%19,4)	25 (%80,6)	0,003*
Yok	16 (%4,1)	370 (%95,9)	
LVAİ varlığı			
Var	15 (%15,6)	81 (%84,4)	<0,001*
Yok	7 (%2,2)	314 (%97,8)	
Pelvik lenf nodu tutulum			
Var	17 (%39,5)	26 (%60,5)	<0,001*
Yok	5 (%1,3)	369 (%98,7)	

LVAİ: lenfovasküler alan invazyonu
§Grade 409 hasta üzerinden değerlendirilmiştir, 8 hasta otoliz nedeniyle değerlendirilmedi

Paraaortik LNM olan hastaların (n:22) 2'sinde rekürrens saptandı, exitus olan ise 2 hasta mevcuttu. Rekürrens olan 2 hasta izlem süresi boyunca sağ idi.

Paraaortik lenf nodu tutulumu olan hastaların %22,7'sinde (n:5) izole paraaortik LNM saptandı. Grade III olan hastalarda Grade I-II'e kıyasla izole paraoartik LNM oranı yüksek olmasına karşın istatistiksel anlamlılık saptanmadı (%4,3 karşı %0,8; p=0,099). Primer tümör çapı 2 cm üzerinde olan hastaların %1,7'sinde izole paraoartik LNM saptandı ve ayrıca izole paraoartik LNM olan hastaların

tümünde primer tümör çapı 2 cm üzerinde idi. Servikal glanduler tutulum ve servikal stromal tutulum varlığı ile izole paraaortik LNM arasında ilişki saptanmadı. Derin myometrial invazyon olan hastalarda olmayanlara kıyasla izole paraaortik LNM oranı yüksek olmasına karşın istatistiksel anlamlılık saptanmadı (%2,2 karşı %0,4; p=0,171). Peritoneal sitolojisi pozitif olan hastalarda negatif olan hastalara kıyasla da izole paraaortik LNM oranı yüksek gözlensede istatistiksel olarak anlamlılık göstermedi (%4,2 karşı %1,0; p=0,258). Adneksiyel tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla izole paraaortik LNM oranı anlamlı olarak daha yüksekti (%6,5 karşı %0,8; p=0,046) .LVAİ varlığı ve pelvik LNM varlığı ile izoleparaaortik LNM arasında anlamlı ilişki saptanmadı (p>0,05).

Tablo 4. İzole ParaaortikLNM ile önemli ilişkisi olan histolojik faktörler

Değişkenler	İzole Paraaortik LNM		p
	Var n=5	Yok n=412	
FIGO Grade[ǂ]			
I-II	3(0,8)	360(99,2)	0,099
III	2(4,3)	44(95,7)	
Primer tümör boyutu (cm)			
≤2cm	-	127(100,0)	0,329
>2cm	5(1,7)	285(98,3)	
Servikal glanduler tutulum			
Var	2(1,9)	103(98,1)	0,604
Yok	3(1,0)	309(99,0)	
Servikal stromal tutulum			
Var	2(3,1)	62(96,9)	0,170
Yok	3(0,8)	350(99,2)	
Derin myometrial invazyon			
Var	1(0,4)	235(99,6)	0,171
Yok	4(2,2)	177(97,8)	
Peritoneal sitoloji			
Pozitif	1(4,2)	23(95,8)	0,258
Negatif	4(1,0)	389(99,0)	
Adneksiyel tutulum			
Var	2(6,5)	29(93,5)	0,046*
Yok	3(0,8)	383(99,2)	
LVAİ varlığı			
Var	2(2,1)	94(97,9)	0,325
Yok	3(0,9)	318(99,1)	
Pelvik lenf nodu tutulum			
Var	-	43(100,0)	0,999
Yok	5(1,3)	369(98,7)	
Paraaortik lenf nodu tutulumu			
Var	5(22,7)	17(77,3)	<0,001*
Yok	-	395(100,0)	

İzoleparaaortik LNM olan hastalarda rekürrens saptanmadı, exitus olan ise 1 hasta mevcuttu.
Retroperitoneal LNM ve paraaortik LNM ile ilişkili bulgular Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de gösterilmiştir. Buna göre ilişkili bulunan olası risk faktörleri geriye dönük eleme (backward) metodu ile çok değişkenli lojistik regresyona dahil edilerek bağımsız belirteçler tespit edildi (Tablo 4.5).Retroperitoneal LNM'yi öngören bağımsız belirteçler; servikal glandüler tutulum (OR=2,25; p=0,24), LVAİ varlığı (OR=4,20; p<0,001) ve Adneksiyel tutulum (OR=4,61; p=0,001) olarak saptandı.Paraaortik LNM'yi öngören bağımsız belirteçler; servikal glandüler tutulum (OR=2,85; p=0,29) ve LVAİ varlığı (OR=5,83; p<0,001) olarak saptandı.

Servikal glandüler tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM riski 2,25 kat idi, paraaortik LNM riski ise 2,85 kat idi. LVAİ varlığı olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM riski 4,20 kat idi, paraaortik LNM riski ise 5,83 kat idi. Adneksiyel tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla retroperitoneal LNM riski 4,61 kat idi, paraaortik LNM için bağımsız prediktör olarak saptanmadı.Hastaların %6,5'unda (n:27) rekürrens saptandı. Hastaların ortanca hastalıksız sağkalım süresi (HSKS) 168,8 aydı.Derin myometrial invazyon olan hastalarda olmayanlara kıyasla ortanca hastalıksız sağkalım süresi daha kısa idi (158,8 karşı 176,7; p=0,001). Sitolojisi pozitif olan hastalar negatif hastalara kıyasla daha kısa ortanca HSKS saptandı (139,7 karşı 170,7; p=0,001). Lenf nodu tutulumu olan hastalarda olmayanlara kıyasla ortanca HSKS daha kısaydı (145,6 karşı 169,3; p=0,001). Pelvik lenf nodu tulumu olan hastalarda olmayanlara kıyasla ortanca HSKS daha düşüktü (142,9 karşı 171,3; p=0,001). Adneksiyel tutulum olan hastalarda olmayanlara kıyasla ortanca HSKS daha düşüktü (147,0 karşı 170,2; p=0,017). LVAİ varlığı olan hastalarda olmayanlara kıyasla ortanca HSKS daha düşüktü (154,6 karşı 172,6; p=0,001). Paraaotik LNM ve izole paraaortik LNM varlığı ile rekürrens ve HSKS açısından anlamlı bir farklılık saptanmadı.Total lenf nodu sayısı ile rekürrens gelişme riski arasında anlamlı ilişki saptanmadı.Rekürrens açısından diğer histolojik risk faktörleri ile ilişki saptanmadı (Tablo 5).

Tablo 5. Hastalıksız sağkalım bulguları

Değişkenler	HSKS (ay)	5 yıllık HSK(%)	HR	%95 G.A	p
Yaş (yıl)					
≤60	167,0	%94	ref		
>60	169,0	%91	1,27	0,60-2,71	0,531
Menopozal Durum					
Premenopozal	166,2	%91	ref		
Postmenopozal	169,2	%93	0,82	0,33-2,04	0,674
FIGO Grade					
I-II	169,3	%93	ref		
III	163,3	%88	1,50	0,52-4,35	0,453
Primer tümör boyutu (cm)					
≤2cm	172,3	%96	ref		
>2cm	166,4	%90	2,30	0,87-6,09	0,093
Servikal glanduler tutulum					
Yok	170,7	%93	ref		
Var	157,8	%89	1,86	0,85-4,06	0,120
Servikal stromal tutulum					
Yok	169,8	%93	ref		
Var	148,7	%91	1,84	0,74-4,56	0,188
Derin myometrial invazyon					
Yok	176,7	%97	ref		
Var	158,8	%87	4,90	1,98-12,15	0,001*
Peritoneal sitoloji					
Negatif	170,7	%94	ref		
Pozitif	139,7	%74	4,98	2,01-12,35	0,001*
Lenf nodu tutulumu					
Negatif	171,2	%94	ref		
Pozitif	145,6	%78	3,83	1,67-8,75	0,001*
Pelvik lenf nodu tutulum					
Negatif	171,3	%94	ref		
Pozitif	142,9	%76	4,21	1,841-9,62	0,001*
Paraaortik LNM					
Yok	169,3	%93	ref		
Var	103,4	%88	2,10	0,49-8,92	0,314
İzole paraaortik LNM					
Yok	172,8	%92	ref		
Var	79,0	%100	0,49	0,01-185,50	0,751
Total lenf nodu					
<10	135,0	%91	ref		
10 ve üzeri	168,0	%94	0,656	0,089-4,849	0,679
Omentum tutulumu					

Negatif	169,5	%93	ref		
Pozitif	102,9	%76	4,06	0,96-17,17	0,057
Adneksiyel tutulum					
Yok	170,2	%99	ref		
Var	147,0	%93	3,25	1,23-8,60	0,017*
LVAİ varlığı					
Yok	172,6	%95	ref		
Var	154,6	%83	3,50	1,64-7,45	0,001*
Düşük risk bulguları					
Yok	175,8	%98	ref		
Var	162,7	%96	1,39	0,16-11,88	0,765

LVAİ: Lenfovasküler invazyon, LNM: Lenf nodu metastazı, HSKS: Hastalıksız sağkalım süresi, HSK: Hastalıksız sağkalım, HR: Hazard ratio, GA: Güven aralığı
***p<0,05 istatistiksel anlamlılık göstermektedir.**

Rekürrens ile ilişkili olan bulgular (Tablo 4.6) çok değişkenli cox regresyon modeline dahil edildi. Buna göre pozitif sitoloji (HR: 4,03; p=0,003), Pelvik lenf nodu tutulumu (HR:2,62; p=0,026) ve LVAİ varlığı (HR:2,67; p=0,016) rekürrens riskini öngören bağımsız belirteçler olarak saptandı .

TARTIŞMA ve SONUÇ

Çalışmamızda pozitif (malign) peritoneal sitolojiye sahip hasta grubunda rekürrens oranı %25, negatif (benign) peritoneal sitolojiye sahip grupta %5,3 olarak saptanmıştır. 5 yıllık hastalıksız sağ kalım oranları açısından incelendiğinde, pozitif peritoneal sitolojiye sahip hasta grubunda %74, negatif olan grupta ise %94 olarak bulunmuş ve çok değişkenli regresyon analizinde diğer risk faktörlerinden bağımsız olarak pozitif peritoneal sitolojiye sahip hastalarda negatiflere kıyasla 4,03 kat rekürrens gelişme olasılığı saptanmıştır. Bulgularımız pozitif peritoneal sitolojiye sahip hasta grubunun klinik gidişinin daha kötü olduğunu düşündürmektedir.

Araştırmamızda pelvik lenf nodu tutulumu rekürrensin bağımsız bir öngördürücüsü olup araştırma popülasyonuda %10,3'ü oranında görüldü. Pelvik LNM olmayan hastalarda 5 yıllık hastalıksız sağkalım oranı %94 iken pelvik LNM olan hastalarda %76 idi, rekürrens gelişme riski 2,62 kat daha fazlaydı. Araştırmamızda pelvik LNM olmadan izole paraaortik LNM oranı %1,2 olup paraaortik LNM olan hastaların %22,7'sine denk gelmektedir.Araştırmamızın önemli bulguların dan biri de LVAI varlığıdır.Literatürde endometrial karsinomlarda LVAI oranı %5 ile %42 arasında değişmektedir ve rekürrens için bağımsız prediktor olduğu belirtilmektedir [16,-17,18]. Araştırmamızda LVAI oranı %23 olmakla birlikte, retroperitoneal LNM, paraoartik LNM ve rekürrensi öngören bir belirteç olarak saptanmış, ayrıca LVAI olan hastalarda olmayanlara kıyasla izole paraaotik LNM oranı yüksek gözlenmiş fakat istatistiksel anlamlılık saptanmamıştır. Bunun nedeni olarak izole paraaortik LNM hasta sayısının azlığına bağlı olduğu düşünülmüştür.Çalışmamızda pelvik ve paraaortik lenf nodu metastazı oranları sırasıyla %10,3 ve %5,3'dür ve FİGO grade, tümör boyutu, MI derinliği, LVAI, servikal yayılım, sitoloji ve adneksiyel tutulum her iki bölge lenf nodu metastazıyla ilişkili bulunmuştur.

Araştırmamızdaki bulgular endometroid tip hastalarda literatürde geçerli olan lenf nodu diseksiyonu tartışmalarından bazılarıyla benzerlik göstermiştir. Fakat çalışma vakalarında hem sonlanımlar için hemde izole paraaortik LNM saptanan vakaların limitli olması nedeniyle sonuçların güvenirliliği açısından daha fazla hastayla yapılacak prospektif çalışmalara ihtiyaç vardır. Bu bulgular ışığında araştırmamızda pelvik, paraaortik ve izole paraaortik LNM olan hastalarda lenf nodu diseksiyon yapılması hastalıksız sağkalımı kısalttığına dair bulguların olması hastaların lenfadenektomiden ziyade takibi daha önemli kılmaktadır. Buna ragmen MI derinliğinin ≥%50 olması, servikal yayılım varlığı, LVAI, pozitif peritoneal sitoloji ve adneksiyel ve omental tutulum gibi risk faktörlerinin olması durumunda lenfadenektomi pelvik ve para-aortik bölgeyi kapsayacak şekilde yapılmalıdır.

KAYNAKÇA

1. Jemal, A., et al., Global cancer statistics. CA Cancer J Clin, 2011. 61(2): p. 69-90.
2. Kitchener, H., et al., Efficacy of systematic pelvic lymphadenectomy in endometrial cancer (MRC ASTEC trial): a randomised study. Lancet, 2009. 373(9658): p. 125-36.
3. Hidaka, T., et al., Omission of lymphadenectomy is possible for low-risk corpus cancer. Eur J Surg Oncol, 2007. 33(1): p. 86-90.
4. group, A.s., et al., Efficacy of systematic pelvic lymphadenectomy in endometrial cancer (MRC ASTEC trial): a randomised study. Lancet, 2009. 373(9658): p. 125-36.
5. Soliman, P.T., et al., Lymphadenectomy during endometrial cancer staging: practice patterns among gynecologic oncologists. Gynecol Oncol, 2010. 119(2): p. 291-4.
6. Bezu, C., et al., Ultrastaging of lymph node in uterine cancers. J Exp Clin Cancer Res, 2010. 29: p. 5.
7. AlHilli, M.M., et al., Risk-scoring system for the individualized prediction of lymphatic dissemination in patients with endometrioid endometrial cancer. Gynecol Oncol, 2013. 131(1): p. 103-8.126. Descamps, P., et al., Predictors of distant recurrence in clinical stage I or II endometrial carcinoma treated by combination surgical and radiation therapy. Gynecol Oncol, 1997. 64(1): p. 54-8.
8. Sartori, E., et al., Factors influencing survival in endometrial cancer relapsing patients: a Cooperation Task Force (CTF) study. Int J Gynecol Cancer, 2003. 13(4): p. 458-65.
9. Zusterzeel, P.L., et al., Prognostic factors for recurrence in patients with FIGO stage I and II, intermediate or high risk endometrial cancer. Acta Obstet Gynecol Scand, 2008. 87(2): p. 240-6.
10. Kuten, A., et al., Results of radiotherapy in recurrent endometrial carcinoma: a retrospective analysis of 51 patients. Int J Radiat Oncol Biol Phys, 1989. 17(1): p. 29-34.
11. Kim, J.W., et al., Clinicopathologic and biological parameters predicting the prognosis in endometrial cancer. Yonsei Med J, 2002. 43(6): p. 769-78.
12. Kumar, S., et al., Prospective assessment of the prevalence of pelvic, paraaortic and high paraaortic lymph node metastasis in endometrial cancer. Gynecol Oncol, 2014. 132(1): p. 38-43.
13. AlHilli, M.M. and A. Mariani, The role of para-aortic lymphadenectomy in endometrial cancer. Int J Clin Oncol, 2013. 18(2): p. 193-9.
14. Frumovitz, M. and C.F. Levenback, Is lymphatic mapping in uterine cancer feasible? Ann Surg Oncol, 2008. 15(7): p. 1815-7.
15. Briet, J.M., et al., Lymphvascular space involvement: an independent prognostic factor in endometrial cancer. Gynecol Oncol, 2005. 96(3): p. 799-804.
16. Cheewakriangkrai, C., et al., Lymphovascular space invasion as a prognostic determinant in uterine cancer. Asian Pac J Cancer Prev, 2007. 8(3): p. 363-6.
17. Gemer, O., et al., Lymphvascular space involvement compromises the survival of patients with stage I endometrial cancer: results of a multicenter study. Eur J Surg Oncol, 2007. 33(5): p. 644-7.
18. Panggid, K., et al., Factors related to recurrence in non-obese women with endometrial endometrioid adenocarcinoma. J Obstet Gynaecol Res, 2010. 36(5): p. 1044-8.

.