

İĞDIR ÜNİVERSİTESİ

**FBEDJIST**

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



**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ**

**ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

**JOURNAL OF THE INSTITUTE**

**OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

[www.igdir.edu.tr](http://www.igdir.edu.tr)



## **İĞDIR ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)

*Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)*

(Uluslararası Hakemli Dergi / *International Peer Reviewed Journal*)

ISSN 2146-0574

**Veri Tabanı / Indexed by**

EBSCO and DOAJ

**Sahibi / Owner**

Prof. Dr. İbrahim Hakkı YILMAZ

Rektör / *Rector*

**Sorumlu Müdür / Director**

Doç. Dr. Bünyamin YILDIRIM / *Assoc. Prof. Dr. Bünyamin YILDIRIM*

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

**Baş Editör / Editor in Chief**

Yrd. Doç. Dr. Süleyman TEMEL / *Assist. Prof. Dr. Süleyman TEMEL*

**Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / *Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY*

Yrd. Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT / *Assist. Prof. Dr. Adem KOÇYİĞİT*

**Yayın Komisyonu / Publication Committee**

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

Yrd. Doç. Dr. Tuba GENÇ / *Assist. Prof. Dr. Tuba GENÇ*

Yrd. Doç. Dr. Kasım ŞAHİN / *Assist. Prof. Dr. Kasım ŞAHİN*

Yrd. Doç. Dr. Tuncay KAYA / *Assist. Prof. Dr. Tuncay KAYA*

Yrd. Doç. Dr. Celalattin GÖZÜAÇIK / *Assist. Prof. Dr. Celalattin GÖZÜAÇIK*

**Tasarım / Design - Baskı / Printing**

Hangar Marka İletişim Reklam Hizmetleri Yayıncılık Ltd. Şti.

Konur 2 Sokak No: 57/4 Kızılay, Ankara - Türkiye

Tel / *Phone* : +90 312 425 07 34

Faks / *Fax* : +90 312 425 07 36

[www.hangarreklam.com.tr](http://www.hangarreklam.com.tr)

**ULUSAL EDITÖRLER KURULU**  
**NATIONAL EDITORIAL BOARD**

Prof. Dr. Yavuz AKBAŞ, Biyometri Genetik,  
Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof. Dr. Vahdettin ÇİFTÇİ, Tarla Bitkileri,  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof. Dr. M. İhsan SOYSAL, Biyometri Genetik,  
Namık Kemal Üniv., Tekirdağ, Türkiye

Prof. Dr. Semra ORAL ERBAŞ, İstatistik,  
Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Prof. Dr. Turgay TAŞKIN, Zootekni,  
Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof. Dr. Türker SAVAŞ, Zootekni,  
Çanakkale Onsekiz Mart Üniv., Çanakkale, Türkiye

Prof. Dr. Fikri BALTA, Bahçe Bitkileri,  
Ordu Üniversitesi, Ordu, Türkiye

Prof. Dr. Halil KIRNAK, Tarımsal Yapılar ve Sulama,  
Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

Prof. Dr. Pervin ARIKAN, Fizik,  
Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Prof. Dr. Nurhan AKYÜZ, Gıda Mühendisliği,  
İğdır Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Prof. Dr. İsmail Sait DOĞAN, Gıda Mühendisliği,  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof. Dr. Mustafa R. ÇANGA, Toprak,  
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Prof. Dr. Murat TÜRKEŞ, Coğrafya,  
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

Prof. Dr. İbrahim Ethem GÜLER, Tarım Makinaları,  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Muhammed ARABACI, Su Ürünleri,  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof. Dr. Rüstem CANGİ, Bahçe Bitkileri,  
Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, Türkiye

Prof. Dr. Ali KAYGISIZ, Zootekni,  
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv. K.Maraş, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ÇELİK, Tarım Makinaları,  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Yıldırım YILDIRIM, Tarım Makinaları,  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Suat ŞENSOY, Bahçe Bitkileri,  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Bitki Koruma,  
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

Doç. Dr. İsmail ÖZTÜRK, Tarım Makinaları,  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Davut KARAYEL, Tarım Makinaları,  
Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye

Doç. Dr. Erdal Necip YARDIM, Bitki Koruma,  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Doç. Dr. Ferhat MURADOĞLU, Bahçe Bitkileri,  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Doç. Dr. Ecevit EYDURAN, Zootekni,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, Bahçe Bitkileri,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Murat AKKURT, Bahçe Bitkileri,  
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Süleyman TEMEL, Tarla Bitkileri,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Kasım ŞAHİN, Tarım Ekonomisi,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞİMŞEK, Toprak,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Mücahit PEHLUVAN, Bahçe Bitkileri,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Bayram YURT, Gıda Mühendisliği,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Önder YILDIZ, Gıda Mühendisliği,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Mücahit KARAOĞLU, Toprak,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Sefa ALTİKAT, Tarım Makinaları,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Hakan KİBAR, Tarımsal Yapılar ve Sulama,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

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

**ULUSLARARASI EDITÖRLER KURULU**  
**INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**ULUSAL DANIŞMA KURULU**  
**NATIONAL ADVISORY BOARD**

Prof. Dr. Gülcan ERAKTAN, Tarım Ekonomisi,  
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Prof. Dr. Ensar BAŞPINAR, İstatistik, Sinop  
Üniversitesi, Sinop, Türkiye

Prof. Dr. Ömer AKBULUT, Zootekni,  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Z. Servet YALÇIN, Zootekni,  
Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof. Dr. Güray ERENER, Zootekni,  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Prof. Dr. Mürsel KÜÇÜK, Vet-Zootekni,  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof. Dr. Aykut GÜL, Tarım Ekonomisi,  
Korkut Ata Üniversitesi, Osmaniye, Türkiye

Doç. Dr. Yusif ZEYNALOV, Botanik,  
İğdir Üniversitesi, İğdir, Türkiye

Prof. Dr. Taner KUMUK, Tarım Ekonomisi,  
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

Prof. Dr. Murat TÜRKEŞ, Coğrafya,  
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

Prof. Dr. Gamze SANER, Tarım Ekonomisi, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof. Dr. Hamdi BİLGİN, Tarım Makinaları, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

Prof. Dr. Semiha KIZILOĞLU, Tarım Ekonomisi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ, Tarım Ekonomisi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye

Prof. Dr. Aşkın KOR, Zootekni, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Prof. Dr. Kadir KIZILKAYA, Zootekni, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye

Prof. Dr. Cuma AKBAY, Tarım Ekonomisi, Kahramanmaraş S.İ. Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye

Prof. Dr. Hasan VURAL, Tarım Ekonomisi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye

Prof. Dr. Vecdi DEMİRCAN, Tarım Ekonomisi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet MENDEŞ, Biyometri Genetik, Çanakkale Onsekiz Mart Üniv., Çanakkale, Türkiye

Doç. Dr. Ali Vaiz GARİPOĞLU, Zootekni, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

Doç. Dr. Basri Hakan HAKYEMEZ, Tarla Bitkileri, Kırıkkale MYO Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, Türkiye

Doç. Dr. Hikmet ORHAN, Biyometri Genetik, Süleyman Demirel Üniv., Isparta, Türkiye

Doç. Dr. Zeliha GÖKBAYRAK YAŞA, Bahçe Bitkileri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniv., Çanakkale, Türkiye

Doç. Dr. Ömer BEYHAN, Bahçe Bitkileri, Sakarya Üniversitesi Akyazı MYO, Sakarya, Türkiye

Doç. Dr. Gölge SARIKAMIŞ, Bahçe Bitkileri, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Doç. Dr. Sibel TAN, Tarım Ekonomisi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniv., Çanakkale, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Handan UCUN, Çevre Mühendisliği, Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. İlkay BARITÇI, Zootekni, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Sadiye Peral EYDURAN, Bahçe Bitkileri, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Ahmet Metin KUMLAY, Tarla Bitkileri, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Tamer ERYİĞİT, Tarla Bitkileri, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Evsel DENİZHAN, Bitki Koruma, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Cihat YILDIZ, Tarım Makinaları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Ösmetullah ARVAS, Tarla Bitkileri, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Fikret BUDAK, Tarla Bitkileri, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Sezgin SANCAKTAROĞLU, Tarla Bitkileri, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Murat YILDIRIM, Muhasebe-Finans, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Tuncay KARAÇAY, Makine Mühendisliği, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kenan GEÇER, Bahçe Bitkileri, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa SÜRMEK, Tarla Bitkileri, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

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

Yrd. Doç. Dr. Ayhan BAŞTÜRK, Gıda Mühendisliği, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Köksal KARADAŞ, Tarım Ekonomisi, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Atilla DURMUŞ, Biyoloji, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Nurhan KESKİN, Bahçe Bitkileri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Şeyda ÇAVUŞOĞLU, Bahçe Bitkileri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Nuhi DEMİRCİOĞLU, Çevre Mühendisliği, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. İsa YILMAZ, Zootekni, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Cemal BUDAĞ, Hayvan Besleme, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Sebahattin KAYA, Tarımsal Yapılar ve Sulama, Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Rahşan İVGİN TUNCA, Tarımsal Biyoteknoloji, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Kemal YAZGAN, Zootekni, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Ferda KARAKUŞ, Zootekni, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Yrd. Doç. Dr. Bahadır SAYINCI, Tarım Makinaları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. M. Kazım KARA, Biyometri Genetik, TAPDK, Ankara, Türkiye

#### **ULUSLARARASI DANIŞMA KURULU INTERNATIONAL ADVISORY BOARD**

Prof. Dr. Mahmood SAGHAEI, Dep. of Anest. and Crit Care, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Prof. Dr. Khalid Mahmood KHAWAR, Agricultural Biotechnology, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Assist. Prof. Dr. Asghar HUSSAIN, University of Veterinary & Animal Sciences, Lahore, Pakistan

Assist. Prof. Dr. Mohammad Masood TARIQ, Zootekni, University of Balochistan, Balochistan, Pakistan

Assist. Prof. Dr. Majed RAFEEQ, Vet-Animal Science, CASVAB, University of Balochistan, Quetta, Pakistan

Assist. Prof. Dr. Muhammad Aasif SHAHZAD, Animal Science, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Assist. Prof. Dr. Mirza HASANUZZAMAN, Agronomy, Shere-Bangla Agricultural University, Dhaka, Bangladesh

Dr. Masroor Ahmad BAJWA, Biotechnology, (CASVAB) University Of Balochistan, Quetta, Pakistan

Dr. Leila AZADBAKHT, Nutr. Dep, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Dr. Meena MISRA, Biosciences & Biotechnology, Fakir Mohan University, Balasore, India

Dr. Monzur MORSHED, Economics, South China Agricultural University, Guangzhou, China

Dr. Abdulmojeed YAKUBU, Animal Science, Nasarawa State University, Lafia, Nigeria

Dr. Isaiah Adesola OKE, Civil Engineering, Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)**  
**YAYIN İLKELERİ**

1. FBED, yılda dört kez yayınlanır. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir. Araştırma konuları genomik dahil olmak üzere tarımın tüm yönleriyle ilgili olabilir. Ayrıca depolanan ürünler, pestisit bilimi, hasat sonrası fizyolojisi ve teknolojisi, tohumculuk, sulama, mühendislik, su kaynaklarının yönetimi, deniz bilimleri, hayvansal üretim ve hayvan ıslahı bilimi, fizyoloji ve morfoloji, su ürünleri yetiştiriciliği, bitki bilimi, süt bilimi, gıda bilimi, entomoloji, balık ve balıkçılık, ormancılık, temiz su bilimi, bahçe bitkileri, kümes hayvanları bilimi, toprak bilimi, sistematik biyoloji, veterinerlik, viroloji, yabancı otlar, tarım ekonomisi alanlarını içeren araştırmalar dergimize gönderilebilir. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
2. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri, kısa notlar, teknik notlar ve derlemeler (toplam yayınların% 20) yayınlamayı planlamaktadır. Ayrıca, FBED diğer ülkelerden gelen araştırmaları kabul etmektedir.
3. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
4. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
5. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
6. Dergide yayınlanması istenilen eserler, imzalı Telif Hakkı Devir Sözleşmesi ile derginin e-posta adresine (fbed@igdir.edu.tr) gönderilmelidir.
7. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
8. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
9. Sunulan metinler en çok 15 sayfa olmalıdır.
10. Yazının teslim tarihinden itibaren yaklaşık 30-60 gün sonra Sorumlu Yazar'a çalışmanın yayına kabul edilip edilmediği ya da durumu bildirilir.
11. Dergide yayınlanması istenilen eserler, imzalı Telif Hakkı Devir Sözleşmesi ile birlikte gönderilmelidir.

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

1. JIST publishes four times a year original research papers, reviews, short notes, and technical notes on all aspects of agriculture including arid soil research and rehabilitation, agricultural genomics, stored products research, tree fruit production, pesticide science, post-harvest biology and technology, seed science research, irrigation, agricultural engineering, water resources management, marine sciences, agronomy, animal science, physiology and morphology, aquaculture, crop science, dairy science, food, science, entomology, fish and fisheries, forestry, freshwater science, horticulture, poultry science, soil science, systematic biology, veterinary, virology, viticulture, weed biology, agricultural economics and agribusiness. All the manuscripts submitted to our journal are peerreviewed by two professional referees, Editor in Chief, and Editorial Board.
2. JIST intends to publish original research papers, short notes, technical notes, and reviews (20% of total papers) written in Turkish and English languages. Also, JIST gladly accepts manuscript submissions from other countries.
3. Manuscripts and communications are accepted on the understanding that these have not been published nor are being considered for publication elsewhere.
4. All the authors should submit their manuscript with transfer form of copy right for potential publication. The transfer form of Copyright should be signed by all authors.
5. All the authors will be responsible contextually for contents of their manuscripts.
6. Manuscript and copy right transfer form as attachments should be submitted to an e-mail: [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr)
7. Only two manuscripts of each author as first author can be published in same issue of JIST.
8. Manuscripts should be prepared in accordance with scientific ethic rules. When required, ethical committee reports with the related documents should be submitted to JIST.
9. Manuscripts submitted should be maximum 15 pages.
10. A decision will be informed to corresponding author after roughly 30-60 days from submission date of the manuscript.
11. Please contact for any question to [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr)

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

---

### Bahçe Bitkileri / *Horticulture*

---

Effects of Some Treatments Prior to Stratification on Germination in Kalecik Karası (*Vitis vinifera* L.) Seeds  
*Kalecik Karası (Vitis vinifera L.) Tohumlarında Katlama Öncesi Bazı Uygulamaların Çimlenme Üzerine Etkisi*  
Murat AKKURT, Nurhan KESKİN, Mina SHIDFAR, Atilla ÇAKIR

9

Mevsimlik Çiçeklerde Tuzun Bitki Gelişimine Etkisi  
*The Effect of Salinity on Plant Growth in Seasonal flowers*  
Nalan TÜRKÖĞLU, Levent AYYILDIZ, Füsün GÜLSER

15

A morphological and systematical study on *Nepeta cataria* L. (Lamiaceae) distributed in the Adıyaman province  
*Adıyaman'da Yayılış Gösteren Nepeta cataria L. (Lamiaceae) Türü Üzerinde Morfolojik ve Sistemik Bir Çalışma*  
Ömer KILIÇ

21

Chemical Composition of *Satureja boissieri* Hausskn. ex Boiss. Species From Adıyaman (Turkey)  
*Adıyaman'dan (Türkiye) Satureja boissieri Hausskn. ex Boiss. Türünün Kimyasal Kompozisyonu*  
Ömer KILIÇ

27

---

### Biyoloji Eğitimi / *Biology Education*

---

Context Based Learning' Effects on Achievement and Scientific Process Skills in Biology Teaching  
*Biyoloji Öğretiminde Başarı ve Bilimsel Süreç Becerilerine Yaşam Temelli Öğrenmenin Etkileri*  
Esra ÖZAY KÖSE, Figen ÇAM TOSUN

33

---

### Biyometri / *Biometry*

---

Zaman Serileri Analizi ve Trafik Kazası Verilerine Uygulanması  
*Time Series Analysis and Its Applications to Data on Traffic Accidents*  
Şenol ÇELİK

43

---

## **İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering**

---

53 Adsorption Equilibrium of Pb<sup>2+</sup> Removal from Aqueous Solutions Using Spent Batteries  
*Atık Pilleri Kullanarak Sivi Çözeltilerden Kaldırılan Pb<sup>2+</sup> nin Adsorpsiyon Denklemi*  
Isaiah Adesola OKE

71 Kinetics of Adsorption of Lead onto Low Cost Adsorbents: Comparison of Linear and Non-Linear Regression Methods  
*Kurşunun Düşük Maliyetli Adsorbent ile Adsorpsiyonunun Kinetiği: Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Regresyon Modellerinin Karşılaştırılması*  
Isaiah Adesola OKE

---

## **Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy**

---

79 Bölgeler Arasındaki Dengesizliklerin Giderilmesinde Güçlü Bir Dış Ticaret Aracı: Sınır Ticareti  
*To Eliminate Imbalances Between The Regions A Powerful Foreign Trade Method: Border Trade*  
Yakup Erdal ERTÜRK, Ahmet DENİZ, Melahat BATU AĞIRKAYA

89 Erzurum İli'nde Organik ve Konvansiyonel Tarım Yapan İşletmelerinin Büyüklük Kriterleri Bakımından Karşılaştırılması  
*Comparison of Agricultural Enterprises that Perform Organic Agriculture and Conventional Agriculture in the City of Erzurum in Terms of Their Sizes*  
Köksal KARADAŞ, Semiha KIZILOĞLU



## Effects of Some Treatments Prior to Stratification on Germination in Kalecik Karası (*Vitis vinifera* L.) Seeds

Murat AKKURT<sup>1</sup>, Nurhan KESKİN<sup>2</sup>, Mina SHIDFAR<sup>1</sup>, Atilla ÇAKIR<sup>3</sup>

**ABSTRACT:** Kalecik Karası cv. (*Vitis vinifera* L.) is one of the main grapevine cultivars in Turkey that is commonly used in breeding programs. However, low germination of seeds is crucial problem for breeding programs. In order to increase the germination ratio of Kalecik Karası cv. seeds, they were stratified at +4°C for 60 and 90 days following some pre-treatments with growth regulators such as benzylaminopurine (BAP), gibberellic acid (GA<sub>3</sub>), BAP + GA<sub>3</sub>, and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Maximum germination ratio (66.67%) for 60-day stratification was recorded after pre-treatment with 1 g/l BAP + 3 g/l GA<sub>3</sub>. In addition, for 90-day stratification, maximum germination ratio was also observed 64% after pre-treatment with 0.5 g/l BAP + 2 g/l GA<sub>3</sub>. According to the results, the highest germination ratio in Kalecik Karası cv. seeds was realized in 0.5-1 g/L BAP + 2-3 g/L GA<sub>3</sub> treatments.

**Keywords:** Benzylaminopurine, gibberellic acid, hydrogen peroxide, stratification, germination



## Kalecik Karası (*Vitis vinifera* L.) Tohumlarında Katlama Öncesi Bazı Uygulamaların Çimlenme Üzerine Etkisi

**ÖZET:** Kalecik Karası, (*Vitis Vinifera* L.) Türkiye’de ıslah programlarında yaygın olarak kullanılan üzüm çeşitlerinden birisidir. Ancak, tohumlardaki düşük çimlenme oranı, ıslah çalışmalarında önemli bir sorundur. Kalecik Karası tohumlarında çimlenme oranını artırmak için tohumlar; benzilaminopürin (BAP), Gibberellik asit (GA<sub>3</sub>), BAP+GA<sub>3</sub> ve Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gibi büyümeyi düzenleyici maddeler ile ön muamele yapıldıktan sonra +4°C de 60 ve 90 gün süreyle katlamaya tabi tutulmuştur. En yüksek çimlenme oranı (%66.67) 1 g/l BAP + 3 g/l GA<sub>3</sub> uygulaması ve 60 gün katlama süresinde elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, 90 gün katlama süresinde ise en yüksek çimlenme oranı %64 ile 0.5 g/l BAP+2 g/l GA<sub>3</sub> uygulamasında elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, Kalecik Karası tohumlarında en yüksek çimlenme oranı 0.5-1 g/l BAP + 2-3 g/l GA<sub>3</sub> uygulamalarında gerçekleşmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Benzilaminopürin, giberalik asit, hidrojen peroksit, katlama, çimlenme

<sup>1</sup> Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup> Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Van, Türkiye

<sup>3</sup> Bingöl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri, Bingöl, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Nurhan KESKİN keskin@yuu.edu.tr

## INTRODUCTION

Grape (*Vitis* spp) is one of the most important fruits grown economically in the world because of its use in several ways such as wine, table and *raisin*. However, an increase in production requires for breeding practices to meet the recent world demand on grape. Therefore, improvement of new and more superior grape cultivars resistant to biotic and abiotic stress factors has become quite popular. Thus, most of researchers have aimed to improve resistant grape cultivar since the second half of 19<sup>th</sup> century. However, breeding efforts to generate new cultivars require *expensive* practices and intensive labor for many years.

Grapevine is mostly vegetative propagated *because* of segregation in generative propagation. However, generative reproduction is one of the indispensable methods in viticulture with regard to breeding studies. Grapevine seeds germinate with some difficulties. These difficulties are occurred especially in breeding studies. Therefore, determination of the practices that induce the germination ratio is quite important. In addition, germination capacities of hybrids ( $F_1$ ) seeds also play an important role in the achievement of the cross-breeding studies.

Seed dormancy can be simply defined as a block to the completion of germination of seeds under favorable conditions. For germination of seeds in grape breeding programs, it is required to break seed dormancy. Main factors causing dormancy in seeds can be summarized as physical (mechanic) factors in the seed structure, internal (biochemical) factors within the seeds and external (environmental) factors outside the seeds. In general, folding, wetting, using of growth regulating substances, washing, drying, temperature, light, fight against oxidants, mechanical and acidic abrasion and combination of one or more of them are utilized to break dormancy (Yalvaç, 2006). This present study aims to determine effects of 16 pre-treatments and two (60 and 90 day) stratification periods to increase germination capability in 'Kalecik Karası' cv. seeds.

## MATERIAL AND METHOD

**Plant material and experimental design:** In this research, 'Kalecik Karası' cv. seeds were used for all treatments. The seeds were obtained from harvested grapes, then cleared of fruit flesh, and later washed and float checked. The seeds were dried in the shade

after treatment against to fungal infections. Dried seeds were stored in plastic bags at room temperature until pre-treatment. Then seeds were exposed to the following pre-treatments before stratification:

- 1) 24-h soak in 1 M  $H_2O_2$
- 2) 24-h soak in 0.5, 1.0, and 2.0 g/l of BAP
- 3) 24-h soak in 1, 2, and 3 g/l of  $GA_3$ ;
- 4) 24-h soak different doses BAP in combination with  $GA_3$  (0.5 g/l BAP + 1.0 g/l  $GA_3$ , 1 g/l BAP + 1 g/l  $GA_3$ , 2 g/l BAP + 1 g/l  $GA_3$ , 0.5 g/l BAP + 2.0 g/l  $GA_3$ , 1 g/l BAP + 2 g/l  $GA_3$ , 2 g/l BAP + 2 g/l  $GA_3$ , 0.5 g/l BAP + 3 g/l  $GA_3$ , 1 g/l BAP + 3 g/l  $GA_3$ , 2 g/l BAP + 3 g/l  $GA_3$ ).

Each treatment was performed 3 times using 50 seeds in each replication. Seeds were subjected to 200 ml of corresponding pre-treatment solution. Thereafter the seeds were rinsed three times with sterilized bidistilled water, and stratified in humid and sterile sand in an incubator at +4°C for 60 and 90-day periods.

After stratification, the seeds were washed and planted in 48×72×5 cm boxes containing germination medium of turf, vermiculite and perlite (1:1:1). Germination was realized under growth chamber conditions ( $28 \pm 2^\circ C$  temperature and 65% humidity). After 6-9 weeks, numbers of germinated seeds for each treatment were recorded. The indication of germinated seed was determined as the cotyledons emerging through the medium.

**Statistical analysis:** Descriptive statistics were presented as mean and standard error of mean. After arcsin transformation for providing normal distribution, Two-way Factorial ANOVA was performed to determine differences among means of treatments and stratified periods, After Factorial ANOVA, Tukey multiple comparison test was carried out to determine different treatments. Statistical significant level was considered as 5% and SPSS (ver: 13) was used for all statistical computations.

## RESULTS AND DISCUSSION

Dormancy breaking applications are very important to overcome the dormancy of grape seeds. In the literature, there are several reports that mention use of pre-chilling under cool conditions, and various chemicals for breaking the grape seed dormancy (Yeh et al., 1990; Ergenoğlu et al., 1997; Chuanli and Jing, 1999).

The data represent the pre-treatment effects of benzylaminopurine (BAP), gibberellic acid ( $GA_3$ ), the combination of both at different doses and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) applications to increase the germina-

tion ratio of 'Kalecik Karası' cv seeds (Table 1). According to results of ANOVA, statistically significant differences were found among some pre-treatments for 60 and 90 day stratified seeds ( $p < 0.05$ ).

**Table 1.** Descriptive statistics and comparison results for pre-treatments in 'Kalecik Karası' cv. (*Vitis vinifera* L.) seeds stratified for 60-90 day periods

Pre-treatments	Germination rate (%)	
	60 day	90 day
	Mean $\pm$ SEM	Mean $\pm$ SEM
Pure water (control)	12.00 $\pm$ 2.31 c #	37.33 $\pm$ 2.67 abcd
0.5 g/l BAP	54.67 $\pm$ 4.81 a	53.30 $\pm$ 11.90 ab
1 g/l BAP	52.00 $\pm$ 6.93 ab	54.67 $\pm$ 7.06 ab
2 g/l BAP	45.33 $\pm$ 4.81 abc	52.00 $\pm$ 4.00 abc
1 g/l $GA_3$	48.00 $\pm$ 1.01 ab #	18.67 $\pm$ 1.33 cd
2 g/l $GA_3$	41.33 $\pm$ 4.81 abc	24.00 $\pm$ 4.00 bcd
3 g/l $GA_3$	52.00 $\pm$ 6.11 ab #	21.98 $\pm$ 2.67 cd
0.5 g/l BAP + 1 g/l $GA_3$	45.33 $\pm$ 1.33 abc #	29.33 $\pm$ 1.33 bcd
1 g/l BAP + 1 g/l $GA_3$	40.00 $\pm$ 8.33 abc	45.33 $\pm$ 3.53 abc
2 g/l BAP + 1 g/l $GA_3$	21.33 $\pm$ 1.33 bc	36.00 $\pm$ 6.93 abcd
0.5 g/l BAP + 2 g/l $GA_3$	49.33 $\pm$ 7.42 ab	64.00 $\pm$ 6.11 a
1 g/l BAP + 2 g/l $GA_3$	42.70 $\pm$ 9.10 abc	36.00 $\pm$ 0.00 abcd
2 g/l BAP + 2 g/l $GA_3$	36.00 $\pm$ 4.62 abc	34.67 $\pm$ 7.42 abcd
0.5 g/l BAP + 3 g/l $GA_3$	62.67 $\pm$ 3.53 a #	33.33 $\pm$ 7.06 abcd
1 g/l BAP + 3 g/l $GA_3$	66.67 $\pm$ 5.81 a	46.67 $\pm$ 5.81 abc
2 g/l BAP + 3 g/l $GA_3$	61.33 $\pm$ 3.53 a #	28.00 $\pm$ 8.11 bcd
1 M $H_2O_2$	41.33 $\pm$ 3.53 abc	48.00 $\pm$ 9.24 abc

Different lower cases in each column represent different pre-treatments ( $p < 0.05$ )

#: Significant difference from 90 day

SEM: Standard Error of Mean

The seed coat is likely to have an effect on preventing germination in *Vitis* seeds. In order to overcome this, in our research, 1 M hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) was used as a pre-treatment before stratification as well. Our results showed that germination ratio increased from 12% (control) to 41.33% (1 M  $H_2O_2$  pre-treatment) after 60 day stratification and from 37.33 % (control) to 48% (1 M  $H_2O_2$  pre-treatment) after 90 day stratification. Moreover, for 60-day stratification, the highest germination rate was recorded as 66.67% in the pre-treated with "1 g/l BAP + 3 g/l  $GA_3$ " followed by "0.5 g/l BAP + 3 g/l  $GA_3$ " (62.67%) and "2 g/l BAP + 3 g/l  $GA_3$ " (61.33%). Similarly, at 90-day stratification, the highest germination rate was observed as 64.00% in "0.5 g/l BAP + 2 g/l

$GA_3$ " pre-treatment and followed by "1 g/l BAP" with 54.67%. After 60-day stratification, germination rate was increased from 12% (control) to 66.67% using 1 g/l BAP + 3 g/l  $GA_3$  pre-treatment. Although these increases are not statistically significant, it can be state that pre-treatments cause tendency to increase of germination ratio.

Altuntoprak (1999) noted that germination rate of 'Kalecik Karası' cv. seeds were found 43.1% after 90 day stratification at 5°C. Likewise, Conner (2008) reported that maximum germination rate was obtained from the seeds that after 90-day stratification at 4°C in Muscadine (*Vitis rotundifolia*) grapes. Similarly, Forlani and Coppola (1977) noted that in Cabernet Franc with cold stratification, germination rate in-

creased from 29.4% to 42.4%. Furthermore, Pommer *et al.*, (1988) studied the combination of 4, 13, 32, and 60 stratification periods with different GA<sub>3</sub> and emphasized that these treatments caused maximum germination rate in some treatments 32-day and over stratification periods. In the same way, ChiaWei and ShyiKuan (2003) noted that maximum germination rate was observed after 16-week stratification at 5°C in Kyoho grapes.

Several studies (Burrows, 1994; Ergenoğlu *et al.*, 1997; ChiaWie and ShyiKuan, 2003; XueJun *et al.*, 2010) about effect of gibberellic acid on germination rate have been mentioned positive effects of gibberellic acid. However, we are unable to find any research that aimed to determine increasing effects of treated by BAP (synthetic cytokinin) or combination with GA<sub>3</sub> (synthetic gibberellin) on germination rate in *Vitis* seeds. In our research, as compared with control, BAP + GA<sub>3</sub> combination provided higher germination rate in *Vitis* seeds after both 60 and 90 day stratification period. Similarly, Terzi and Kocaçalışkan (2010) reported that the most effective treatment in tomato and wheat was GA<sub>3</sub> + KIN combination.

Gibberellins regulate growth and influence various developmental processes such as elongation, germination, dormancy and flowering. Cytokinins are also promote cell division, stimulate shoot proliferation, activate gene expression and metabolic activity. Gan *et al* (2007) noted that gibberellins and cytokinins act antagonistically in leaf formation and meristem maintenance.

Similarly, David and Ori (2007) mentioned that GA and ABA play antagonistic roles in the regulation of numerous developmental processes. Whereas, GA is associated with the promotion of germination, growth, and flowering, ABA inhibits these processes. Furthermore, Razem *et al.* (2006) emphasized that the antagonistic relationship and the ratio between these two hormones regulate the transition from embryogenesis to seed germination. However, it is not clear whether there is antagonistic effect for the germination of grape seeds.

Effects of some treatments such as soaking in still water, soak in running water, peeling, sulphuric acid treatment were investigated by various researchers (Ellis *et al.*, 1983; ChiaWei and ShyiKuan, 2003; Conner, 2008) and the reported results are in agree-

ment with our study in that 1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment had an additive effect on germination rate after 60 day and 90 day stratification period. Similarly Ellis *et al.* (1983) specified that 0.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an additional pre-treatment increased the effect of GA<sub>3</sub>. Furthermore, Conner (2008) indicated that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> encourages the germination rate in *Vitis* seeds. This phenomenon is likely to result from the thinning effect of the seed coat (Chien and Lin, 1994; Keeley and Fotheringham, 1998) or the oxidant effect on germination inhibitors (Ogawa and Iwabuchi 2001). Recent researches have revealed the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on plant cells more clearly. Liu *et al.*, (2010) suggested that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is a signaling molecule in plant cells effective on dormancy and germination by providing a regulatory effect on abscisic acid (ABA) and GA<sub>3</sub> metabolism during water intake in Arabidopsis seeds. In addition, they reported that ABA and GA<sub>3</sub> concentrations were negatively correlated with the germination and dormancy period. Barba-Espin *et al.*, (2010) noted that while there is a strong correlation between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and plant growth in pea seeds, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leads to decrease in ABA and Zeatin Ribozit (ZR) concentration of the cell.

## CONCLUSION

As a result, it was found that a GA<sub>3</sub> and BAP combination (0.5-1 g/l BAP + 2-3 g/l GA<sub>3</sub>) has a significant effect for increasing of germination rate in 'Kalecik Karası' cv. This significant effect can be valuable for plant breeders. In addition, these results can be transferred to other *Vitis vinifera* cultivars and considered to future studies.

## REFERENCES

- Altuntoprak, A., Ağaoğlu, Y.S., 1999. *Vinifera* x American hybrid grape research on seeds germination capabilities. Proc. III. National Horticultural Congress in Turkey, p: 979-982, Ankara.
- Barba-Espin, G., Diaz-Vivancos, P., Clemente-Moreno, M.J., Albacete, A., Faize, L., Faize, M., Pérez-Alfocea, F., Hernández, J.A., 2010. Interaction between hydrogen peroxide and plant hormones during germination and the early growth of pea seedlings. *Plant Cell and Env* 33: 981–994.
- Burrows, G., 1994. Seed propagation of grapevines - A comparison of GA<sub>3</sub> and K-GA<sub>3</sub>. *Australian Grapegrower and Winemaker* 370: 16-17.
- ChiaWei, S., ShyiKuan, O., 2003. Improving seed germination of 'Kyoho' grape by treatments of gibberellic acid, leaching, scarification and stratification. *J. Agr. Res. China* 52: 14–22.

- Chien, C., Lin, T., 1994. Mechanism of hydrogen peroxide in improving the germination of Cinnamon camphora seed. *Seed Sci and Tech* 22: 231–236.
- Chuanli, W., Jing, L., 1999. Effect of different treatments on seed germination of early grape variety Feihong. *J. Henan Agric Sci* 2:28-29.
- Conner, P.J., 2008. Effects of Stratification, Germination Temperature, and Pretreatment with Gibberellic Acid and Hydrogen Peroxide on Germination of ‘Fry’ Muscadine (*Vitis rotundifolia*) Seed. *HortScience*. 43(3): 853-856.
- Ellis, R.H., Hong, T.D., Roberts, E.H., 1983. A note on the development of a practical procedure for promoting the germination of dormant seed of grape. (*Vitis* spp.). *Vitis* 22: 211–219.
- Ergenoglu, F., Tangolar, S., Gök, S., 1997. The Effects Of Some Pre-Treatments For Promoting Germination Of Grape Seeds. *ISHS Acta Hort* 441: V Temperate Zone Fruit in the Tropics and Subtropics, Adana, Turkey.
- Forlani, M., Coppola, V., 1977. Influence of cold storage, gibberellic acid and temperature on seed germination of *Vitis vinifera* L. *Riv Viticolt Enol (Conegliano)* 30: 445-451.
- Gan, Y., Liu, C., Yu, H., Broun, P., 2007. Integration of cytokinin and gibberellin signalling by Arabidopsis transcription factors GIS, ZFP8 and GIS2 in the regulation of epidermal cell fate. *Development* 134, 2073-2081 (2007) doi:10.1242/dev.005017.
- Keeley, J.E., Fotheringham, C.J., 1998. Smoke induced seed germination in California chaparral. *Ecology* 79: 2320–2336.
- Liu, Y.G., Ye, N.H., Liu, R., Chen, M.X., Zhang, J.H., 2010. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediates the regulation of ABA catabolism and GA biosynthesis in Arabidopsis seed dormancy and germination. *Jour of Exp Bot* 61(11): 2979-2990.
- Ogawa, K., Iwabuchi, M., 2001. A mechanism for promoting the germination of *Zinnia elegans* seeds hydrogen peroxide. *Plant and Cell Physiology* 42: 286–291.
- Pommer, C.V., Maeda, J.A., Ribeiro, I.J.A., 1998. Germination capacity and breaking of dormancy in seeds of grape cultivars. *Bragantia - Revista Científica do Instituto Agronomico* 47: 143-157.
- Razem, F.A., Baron, K., Hill, R.D., 2006. Turning on gibberellin and abscisic acid signaling. *Curr Opin Plant Biol.* 9: 454–459
- Terzi, İ., Kocaçalışkan, İ., 2010. The effects of gibberellic acid and kinetin on overcoming the effects of juglone stress on seed germination and seedling growth. *Turkish Journal of Botany* 34: 67-72.
- XueJun, P., DeYan, L., Wene, Z., 2010. Effect of GA3 on seed germination characteristic of *V. davidii* and *V. adenoclada*. *Guizhou Agricultural Sciences* (4) Guizhou:184-186.
- Weiss, D., Ori, N., 2007. Mechanisms of Cross Talk between Gibberellin and Other Hormones *Plant Physiology*, 144: 1240–1246.
- Yalvaç, T., 2006. A Study on The Effects of Some Applications on the Germination and Growth Rate of Grape Seeds. Master Thesis. Suleyman Demirel University Graduate School of Natural and Applied Sciences, p:54, Isparta.
- Yeh, H.M., Chiang, T.H., Ho, M.L., 1990. Studies of several methods for the promotion of grape seed germination. *Bull Taiwan Tobacco Res Ins* 32:67-73.



## Mevsimlik Çiçeklerde Tuzun Bitki Gelişimine Etkisi

Nalan TÜRKOĞLU<sup>1</sup>, Levent AYYILDIZ<sup>1</sup>, Füsün GÜLSER<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada *Tagetes erecta* L.(Kadife çiçeği) *Petunia hybrida* L.(Kahkaha çiçeği) ve *Gazania splendens* L.(Gazanya,Koyungözü) türlerinin tuz stresine karşı (0mM, 0,20 mM, 40 mM, 60 mM, 80 mM NaCl) reaksiyonları kontrollü koşullarda test edilmiştir. Bitki tohumları torf ortamında çimlendirilmiş kotiledon yaprakları oluştuğunda ise,saf halde arazilerden alınan ve şaşırtma poşetlerine konan topraklara şaşırtılmıştır. Sulamada kullanılan su, saf su olup tuz konsantrasyonlarının hazırlanmasında da kullanılmıştır. Bitkiler hazırlanan (0,20 mM, 40 mM, 60 mM, 80 mM NaCl) konsantrasyonlarında hazırlanan tuzlu su ile her gün ve 10ml olacak şekilde sulanmıştır. Bitkilerin tuz stresine toleransını inceleyebilmek için laboratuvar koşullarında bitkisel analizler (toplam yaş ağırlık analizi, gövde-kök yaş ağırlık analizi,bitki boyu analizi, gövde, kök ve toprak analizleri (toprak tekstürü, toprak reaksiyonu, tuz içeriği, organik madde, azot, alınabilir klor) yapılmıştır.Araştırmadan elde edilen sonuçlara göre Kadife ve petunya 40mM,Gazanya 60mM tuza toleranslı bulunmuştur.Gövde çapı,kök uzunluğu,gövde uzunluğu,bitki boyu kök yaş ağırlığı,gövde yaş ağırlığı gibi bitki gelişim parametreleri için 40mM'den yüksek dozda ki tuzlu suyla sulamada olumsuz etkiler göstermişve bütün parametreler için istatistik olarak önemli bulunmuştur.Artan tuzluluk oranının 40mM'ün üzerinde bitki gelişimini olumsuz etkilediği,80mM'de ise ölümlerle sonuçlandığı saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Tek yıllık, tuz, NaCl, Stres

## The Effect of Salinity on Plant Growth in Seasonal Flowers

**ABSTRACT:** In this study, *Tagetes erecta* L. (Velvet Flower), *Petunia hybrida* L. (Laughter Flower) and *Gazania splendens* L. (Gazania, Koyungözü) F1 species were tested under controlled conditions against salt stress (0 mM, 20 mM, 40 mM, 60 mM and 80 mM NaCl). Seeds were germinated in peat; when cotyledon leaves were formed, the seedlings were transplanted into plastic bags containing natural soil. Distilled water is used to prepare the different salt concentrations. Plants were irrigated with 10 ml of saline water at 20 mM, 40 mM, 60 mM and 80 mM NaCl concentrations every day. In order to investigate salt stress tolerance of plants, plant analysis (total fresh weight analysis, stem and root wet weight analyses, analysis of plant height, stem, root and leaf length analyses, analyses of leaf number, stem diameter, and determination of fresh weight ratios) and soil analysis (soil texture, soil acidity, salt content, organic substance analysis, nitrogen, available phosphorus, exchangeable potassium, calcium and sodium levels, available chlorine level) were conducted in laboratory conditions. According to the results of the study, *Tagetes erecta*, *Petunia hybrida*, and *Gazania splendens* were found to be salt tolerant to 40 mM, 40 mM, and 60 mM of salt, respectively. It was shown that concentration of 40 mM NaCl and above for irrigation showed significant negative effects for plant growth parameters such as stem diameter, stem length, plant height, root fresh weight, fresh stem weight and concentrations above 80 mM NaCl resulted in death.

**Key words:** Salinity, ornamental plants, tolerance

<sup>1</sup> Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

<sup>2</sup> Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Besleme ve Toprak Bölümü, Van, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Nalan TÜRKOĞLU, nalanturkoglu@yyu.edu.tr

## GİRİŞ

Bitkisel üretimde stres bir veya birden fazla etkenin bitkiyi çevresel olarak etkileyerek büyümede yavaşlama ve verim düşüklüğüne neden olması biçiminde tanımlanabilir. Tarım dünyasındaki en önemli abiyotik stres ise toprak tuzluluğudur (Zhu, 2003). Tuzluluk doğal yollarla oluşabildiği gibi sulama uygulamalarının yanlış yapılması sonucu insan kaynaklı da ortaya çıkabilmektedir (Seçkin, 2010). Su bünyesinde bulunan tuzun miktarı ve cinsi sulama suyunun kalitesini belirlemektedir. Dünyada yeraltı ve yerüstü potansiyeli açısından bitki büyüme ve beslenmesinde kullanmak için kaliteli su bulunmaması, insanlara sulamada düşük kaliteli suların kullanımını zorunlu hale getirmektedir. Özellikle sahil peyzaj düzenlemelerinde yoğun olarak kullanılan mevsimlik çiçeklerde tuzlu sulama suyunun kullanılabilirliği ve konsantrasyonu, taban suyu yüksek yerlerde bu bitkilerin yetiştiriciliği bakımından önemlidir. Bugün dünyada sulanan alanların %20'sinin tuzluluktan etkilendiği rapor edilmiştir (Pitman ve Lauchli, 2002).

Bitkilerin tuza dayanıklılığı bitkinin gelişme ve büyüme dönemi ile yakından ilişkilidir. Yeryüzünde yetişen bitkilerin hemen hemen tamamı çimlenme ile ilk gelişme döneminde tuza çok dayanıklıdır. Çimlenme gelişme dönemindeki bitkilerin tuzluluktan etkilenmesi bitkinin daha sonraki dönemlerde de gelişmesine olumsuz yönde etki etmektedir.

Toprak ya da sulama suyu yüksek oranda tuz bulunması süs bitkilerinin büyüme ve gelişmesini engellediği gibi kullanılabilir tarım alanları ve su kaynaklarının tükenmesine de yol açmaktadır. Tuzlu toprakların giderek artıyor ve su kaynaklarının azalıyor olması tuza daha dayanıklı süs bitkilerinin seçimini zorunlu kılmaktadır. Böylece düşük kaliteli su ile sulanan toprakların ve tarıma uygun olmayan sahil alanlarının kullanımı sağlanmış olacaktır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Deneme kontrollü şartlarda 22-18 °C'de %60-70 nem koşullarında yürütülmüştür. Çalışmada *Tagetes erecta* L., *Gazania splendens* L. ve *Petunia hybrida* L. türleri kullanılmıştır. 4 farklı dozda 20 mM,

40 mM, 60 mM, 80 mM NaCl uygulanmıştır. Bitki gelişim kriterleri (toplam yaş ağırlık, bitki boyu, gövde uzunluğu, kök uzunluğu) saptanmıştır. Yetiştirme ortamının toprak reaksiyonu Jackson (1962), toprak tekstürü Bouyoucos (1951), tuz analizi Richard (1954), organik madde analizi Walkley (1974), azot analizi Kacar (1974), yarıyışlı fosfor analizi Olsen ve ark. (1954), klorür analizi Taleisnik ve ark. (1997), potasyum sodyum ve kalsiyum analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresinde belirlenmiştir.

İstatistik değerlendirmelerde faktöriyel varyans analizi uygulanmıştır. Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmış ve hesaplamalar Winer ve ark. (1991)' e göre yapılmıştır.

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Tarımsal üretimin artırılması toprak ve özellikle su gibi tarımsal girdilerin sınırlı olması nedeniyle olası değildir. Günümüzde dünyayı özellikle ülkemizi etkileyen küresel ısınma ile her 10 yılda sıcaklığın 0.2 C arttığı yaz kuraklarının her geçen gün artacağı düşünülürse tüm bunlar artık ve kalitesi düşük suların kullanılmasını bir zorunluluk haline getirmektedir (Altunal ve Apan, 2007).

Artan arid ve semiarid bölgelerdeki tuzluluk problemine karşı bu bölgelerde yetiştirilebilecek süs bitkisinin tuzlu koşullarda yetiştirilebilme olanaklarının ve tuzluluğun büyüme etkisinin belirlenmesi gerekmektedir.

Araştırmadan elde edilen gözlemlere göre kadife ve petunya 40 mM, gazanya ise 60 mM tuza toleranslı olup Kratsch ve ark., (2008)'nin yapmış olduğu çalışma ile uyum içerisinde oldukları saptanmıştır (Çizelge 1). Tuzluluğun artması osmotik potansiyeli arttırmış ve bitkinin su alımı azalmıştır. Sulama suyu tuzluluğunun artması toprakta bazı mineral maddelerin konsantrasyonunun artmasına neden olmuş ve bitki kökleri aracılığıyla toprak suyu alırken bu mineral maddeleride gövdesine almıştır (Çizelge 2). Bu mineral maddeler transpirasyonun en fazla olduğu yapraklarda birikmektedir. Tuz seviyesi yüksek olduğunda bitki kök uzunluğunun arttığı bunun da kuraklık stresine bir tepki olduğu bilinmektedir.



Çizelge 1. Farklı konsantrasyondaki NaCl'in bitki gelişim özellikleri üzerine etkisi

Bitki Özellikleri	Tuz konsantrasyonları (mM)	Tagetes erecta	Gazania splendens	Petunia hybrida
Sap uzunluğu (cm)	0	4.92 c A	0.89 a C	2.79 a B
	20	6.03 a A	0.97 a B	0.83 bc C
	40	5.57 b A	1.01 a B	0.66 c C
	60	4.85 c A	0.99 a B	1.04 bc B
	80	4.33 d A	0.68 b C	114 b B
Kök uzunluğu (cm)	0	23.95 a A	19.58 a B	24.94 a A
	20	21.65 a A	19.72 a AB	17.98 b B
	40	23.54 a A	18.41 a B	18.47 b B
	60	23.67 a A	21.16a AB	19.53 b B
	80	12.54 b B	14.94 b B	20.79 a A
Bitki uzunluğu (cm)	0	28.87 a A	20.47 a B	23.73 b A
	20	27.68 a A	20.69 a B	18.80 b A
	60	29.11 a A	19.41 a B	19.14 b B
	40	28.52 a A	22.15 a B	20.57 b B
	80	16.87 b B	15.62 b B	21.93 a A
Yaprak sayısı (adet)	0	10.00 b B	6.44 a C	13.56 a A
	20	10.83 a A	6.41 a B	11.64 b A
	40	11.00 a A	5.94 a B	7.00 c B
	60	8.40 c B	5.65 a C	11.06 b A
	80	9.00 c A	5.33 a B	7.64 c A
toplam ağırlık (g/bitki)	0	0.86 b B	0.74 a B	2.62 a A
	20	1.16 a AB	1.08 a B	1.61 b A
	40	1.12 a A	0.91 a AB	0.58 d B
	60	0.83 b A	1.13 a A	1.20 c A
	80	0.25 c B	1.00 a A	0.86 cd A
Kök yaş ağırlığı (g)	0	0.37 ab A	0.29 ab A	0.35 a A
	20	0.41 a A	0.31 ab A	0.32 a A
	40	0.39 a A	0.23 b B	0.04 b C
	60	0.25 b AB	0.39 ab A	0.08 b B
	80	0.11 c B	0.47 a A	0.06 b B

Çizelge 2. Besin elementleri içerikleri

Besin Elementleri	Konsantrasyonlar (mM)	Tagetes erecta	Gazania splendens	Petunia hybrida
Ca (%)	0	3.045 b A	2.484 a A	2.793 a A
	20	3.220 b A	2.658 a A	3.476 a A
	40	3.534 b A	3.289 a A	3.198 a A
	60	3.925 ab A	2.564 a B	2.510 a B
	80	4.531 a A	2.682 a B	3.642 a AB
K (%)	0	1.057 b B	1.497 ab B	2.886 ab A
	20	1.964 a B	1.989 a B	3.022 a A
	40	1.732 a A	2.013 a A	1.740 bc A
	60	1.622 ab A	1.434 ab A	2.661 ab A
	80	2.182 a A	1.271 b B	1.171 c B
Na (%)	0	0.360 c C	2.485 c A	1.643 d B
	20	0.738 c B	6.300 b A	3.600 c AB
	40	1.820 b C	10.793 a A	5.451 ab B
	60	1.989 b B	10.297 a A	4.069 bc B
	80	4.157 a B	7.634 ab A	7.033 a A
Cl (ppm)	0	1.51 d B	3.23 d A	2.78 d A
	20	8.77 c A	5.78 c B	8.05 c A
	40	13.00 b A	6.94 cb B	11.27 b B
	60	12.81 b A	7.85 b B	12.81 b A
	80	18.69 a A	11.55 a B	15.94 a AB

Çizelge 3. Farklı konsantrasyonlarda NaCl'in yetiştirme ortamına etkisi

Nutrients	Treatment (mM)	Tagetes erecta	Gazania splendens	Petunia hybrida
Ca (%)	0	0.697 a A	0.676 ab A	0.648 a A
	20	0.648 a A	0.637 ab A	0.512 b B
	40	0.737 a A	0.630 ab A	0.595 ab A
	60	0.769 a A	0.688 a AB	0.572 ab B
	80	0.699 a A	0.623 b A	0.591 ab A
K (ppm)	0	262 b A	244 a A	275 ab A
	20	237 b A	224 a A	254 ab A
	40	312 b A	232 a B	224 bc B
	60	415 ab A	382 a A	300 a A
	80	721 a A	482 a AB	176 c B
Na (ppm)	0	582 d A	601 d A	534 e A
	20	1.263 c B	2.150 c A	1.144 d B
	40	1.888 b B	3.227 b A	1.850 c B
	60	2.705 a B	4.101 a A	2.274 b B
	80	3.021 a B	4.130 a A	3.286 a B
Elektriksel iletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	0	235 e A	235 e A	234 e A
	20	619 d C	1.312 d A	822 d B
	40	1.042 c B	1.476 c A	1.037 c B
	60	1.413 b C	3.640 b A	1.469 b B
	80	1.882 a C	5.030 a A	1.990 a B
Toprak pH	0	8.91 a A	8.93 a A	8.97 a A
	20	8.62 b B	8.69 b A	8.62 b B
	40	8.51 c B	8.68 b A	8.53 c B
	60	8.48 cd A	8.39 c B	8.42 d AB
	80	8.44 d A	8.22 d C	8.37 d B

Artan tuzluluk oranının 40 mM'ün üzerinde bitki gelişimi olumsuz etkilediği 80mM'de ölümle sonuçlandırılmıştır. Hassas olan süs bitkilerinin hangi içerikte ki tuzluluk durumuna ve hangi derecedeki tuzluluğa adaptasyon veya hassasiyet gösterdiğinin bilinmesi yetiştiricilik açısından önemlidir. Bu konuda daha pek çok araştırmanın yapılması gerekmektedir. Yaptığımız çalışmanın ileride ki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Altunal E.E., Apan M., 2007. Farklı tuzluluk düzeyindeki sulama suyunun Biberde (*Capsicum annuum* L.) bazı büyüme, gelişme ve verim parametrelerine etkisi Ç.Ü. Basılmamış Doktora tezi)
- Bouyoucos, G. D., 1951. A Recalibration of the Hydrometer Method for Making Mechanical Analysis of the Soil. *Agronomy J.*, 43 434- 438
- Jackson, M.L., 1962. *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall Inc. Engle Wood Cliff-New Jersey.
- Kacar, B., 1984. Bitki Besleme Uygulama Kılavuzu. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 900, Uygulama Kılavuzu:214, Ankara, 140s.
- Kratsch, H., Olsen, S., Rupp, L., Cordan, G., Heflebower, R., 2008. *Soil Salinity and Ornamental Plant Selection*. Utah State University, Cooperative Extension Publications, p8.
- Olsen, S.R., V. Cole, F.S. Watanabe, L.A. Dean, 1954. Estimations of Available Phosphorus in Soils by Extractions with Sodium Bicarbonate. U.S. Dept. Of Agric. Cric. 939-941.
- Pitman, MG., Lauchli A., 2002, Global impact of salinity and agricultural ecosystem. In, *Salinity:Environment-Plants-Molecules*, A Lauchli and U Luttge (Eds) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 3-20.
- Richards, L.A., 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils*. Handbook 60. U.S. Dept. of Agriculture
- Seçkin, B., 2010. Tuzluluk Stresinin Bazı Arpa Türleri (*Hordeum* spp.) Üzerindeki Fizyolojik ve Biyokimyasal Etkilerinin Araştırılması. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 62 s.
- Taleisnik, E., Peyrano, G., Arias, C., 1997. Response of chloris gayana cultivars to salinity. 1. Germination and Early Vegetatif Growth. *Trop. Grassl.* 31: 232- 240.
- Walkey, A., 1947. A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils: Effect of Varations in Digestion Conditions and Inorganic Soil Constiuents. *Soil Science*, 63: 251-263
- Winer, B.J., Brown, D.R, Michels, K.M., 1991. *Statistical Principles in Experimetal Design*, Thitd Edition, Boston, USA. 902 p.
- Zhu, J.K., 2003. Regulation of ion homeostasis under salt stress. *Curr. Opin. Plant Biol.* 6, 441-445.



## A Morphological and Systematical Study on *Nepeta cataria* L. (Lamiaceae) Distributed in the Adıyaman Province

Ömer KILIÇ<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this study morphological characters of *N. cataria* L. was examined which has distributed in Adıyaman province for the systematic purposes. At the result of the morphological studies leaf shape, leaf indumentum, gynoecium, androecium, corolla, calyx, seed and connection filaments to theca was determined by stereo microscope and compared with characters in Flora of Turkey. In addition, stem indumentum, leaf indumentum, pollen and seed characters of *N. cataria* is examined by SEM.

**Keywords:** Taxonomy, *Nepeta*, morphology, systematic



## Adıyaman'da Yayılış Gösteren *Nepeta Cataria* L. (Lamiaceae) Türü Üzerinde Morfolojik ve Sistemantik Bir Çalışma

**ÖZET:** Bu çalışmada Adıyaman ilinde yayılış gösteren *N. cataria* L. türünün morfolojik özellikleri sistemantik açıdan araştırıldı. Stereo mikroskop ile yapılan morfolojik çalışmalar sonucu türlerin yaprak şekli, yaprak tüy örtüsü, ginekeum, androkeum, korolla, kaliks, tohum ve filamentin tekalara birleşme özellikleri belirlendi ve Türkiye Florası'nda ki özellikleriyle karşılaştırıldı. Ek olarak *N. cataria* türünün gövde ve yaprak tüy örtüsü, polen ve tohum özellikleri SEM ile incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Taksonomi, *Nepeta*, morfoloji, sistemantik

<sup>1</sup> Bingöl Üniversitesi, Teknik Bilimler M.Y.O, Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, Bingöl, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ömer KILIÇ,

## INTRODUCTION

The genus *Nepeta* L. belongs to the Lamiaceae family, rarely annual, perennial and often pleasantly aromatic herbs found in temperate Europe, Asia, North Africa, in mountains of tropical Africa and comprises of approximately 250 species (Mabberley, 1997). *Nepeta* represented in Turkey by 40 taxa, 16 of them are endemic (ca. 40%) (Davis, 1982; Ozhatay and Kultur, 2006; Ozhatay et al., 2009). *Nepeta* taxa growing in Turkey can be divided into 2 groups: Mediterranean and Irano-Turanian. The Irano-Turanian taxa are found in the central, south-east and east Anatolia, whereas the Mediterranean taxa grow mainly in the Mediterranean, Marmara and Aegean regions. The other taxa are widely distributed throughout Turkey. Eighteen taxa out of the 40 are endemic to Anatolia (12 taxa are Mediterranean and 6 are Irano-Turanian), and some of them are very local and endangered. Stems erect or procumbent, eglandular or glandular. External nutlet characters very important in the Iranian and Afghan species, are of limited taxonomic value in Turkey; however, detailed anatomical investigation of the pericarp might well yield useful new information. The existing infrageneric classifications are extremely unsatisfactory (Guner et al., 2000; Aytac and Yıldız, 1996; Budantsev and Lobova, 1996). *Nepeta* have not recognised any sections but have placed the species in three informal groups (designated A, B and C) based largely on flower colour and inflorescence characters in Flora of Turkey. Group A (consists of 14 species): flowers white, yellow or pinkish, nutlets tuberculate throughout or at apex; group B (consists of 16 species): flowers lilac or deep blue, nutlets tuberculate or smooth; and group C (Sect. *Oxynepea* Benth., consists of 3 species): flowers white, lilac or purple, nutlets tuberculate,  $\pm$  spherical (2). *N. cataria* is belongs to group A.

*N. cataria* generally similar in appearance with *N. nuda* L., but *N. cataria* differ from *N. nuda* with curved calyx tube and petiolate leaves (Davis, 1982). With this study new diagnostic characters of *N. cataria* were found. *Nepeta* species are herbaceous perennial, rarely annual. Many of these species are often pleasantly aromatic, rich in essential oils, and of potential economic interest. Several *Nepeta* species are used in folk medicine as diuretic, diaphoretic, antitussive, antispasmodic, antiasthmatic, febrifuge, emmenagogue, and sedative agents (Tzakou et al., 2000; Rapisarda et al., 2001). In addition, many reports on phytochemical analysis of these genus, including essential oil analysis are found

in the literature (Kilic et al., 2011; Kilic and Bagci, 2013). Many morphological characters in *Nepeta* are variable and some of these, such as indumentum, leaf shape and size, calyx and corolla characters can vary among closely related species (Hedge and Lamond, 1968). As a result, diagnostic use of such characters above the species level is problematic. Nutlets are good characters for species recognition (Jamzad et al., 2003). In the present work, SEM and light microscope was used to determine the micromorphology of *N. cataria* from Adiyaman (Turkey) province, to improve the present knowledge and to evaluate the usefulness feature for systematic purposes.

### Plant Materials

*N. cataria* (Kilic-3010) was collected from an island which behind the Atatürk dam wall, from Adiyaman / Turkey, on June 2011 at an altitude of 1100-1200 m. The taxonomic description of *N. cataria* was made according to Davis (1982) and all measurements were made directly on dried plant samples. Morphological studies of *N. cataria* was determined and compared figure of leaf shape, leaf indumentum, gynoecium, androecium, corolla, calyx, seed and connection of the filaments to theca by stereo microscope. In addition, the pollen characters, stem indumentum and leaf indumentum of *N. cataria* is examined with a Hitachi SU-1500 scanning electron microscope (SEM), coated with gold, in Wilfrid Laurier University (Canada) Herbarium (Biology).

## RESULT AND DISCUSSION

### Systematic specifications of *N. cataria* L. from Flora of Turkey

Perennial; stem erect, 50 cm-1 m, branched above, retrorsely eglandular pilose with short hairs and sessile glands. Leaves ovate, 3.5-8 x 2.5 cm, finely adpressed pilose with many sessile glands, greyish beneath, serrate, truncate or cordate. Petiole 0.7-2.2 cm. Inflorescence widely paniculate; verticillasters  $\pm$  distant below, condensed above, to c. 35-flowered. Bracteoles linear-oblong, clearly shorter than calyx. Calyx tubular, 5-6 mm,  $\pm$  curved, scarcely oblique, or not at mouth,  $\pm$  densely pilose-pubescent and with sessile glands; teeth  $\pm$  spreading, c. 2 mm. Corolla white with blue violet spots, 6,7 (-10) mm; tube just exceeding calyx teeth. Nutlets broadly ellipsoid, c. 1.5x1 mm, dull, matt, obsolete tuberculate at apex; areole straight. Fl. 7-8. Fallow fields, waste ground, etc., 1200-1500 m.



Figure 1. General view of *N. cataria*.

### Stem:

Stem of *N. cataria* is erect, 60-100 cm, branched above, retrorsely eglandular pilose with sessile glands and glandular papillate.

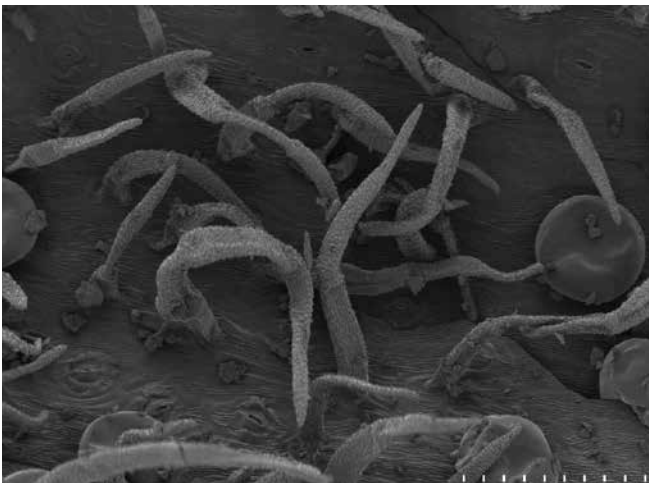
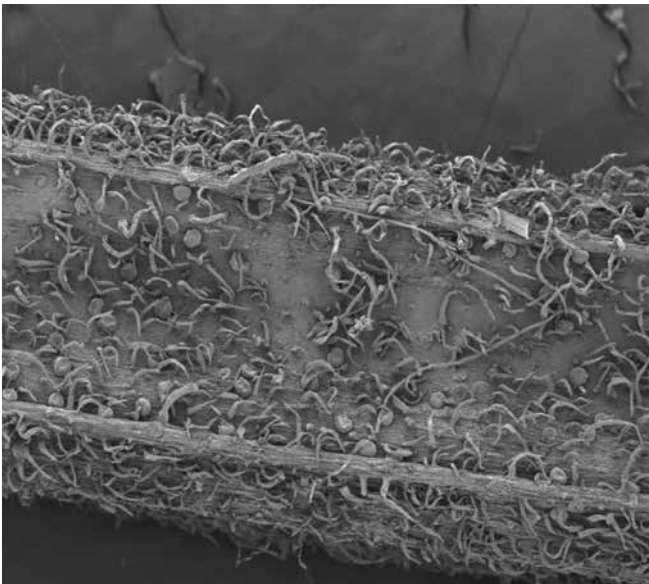


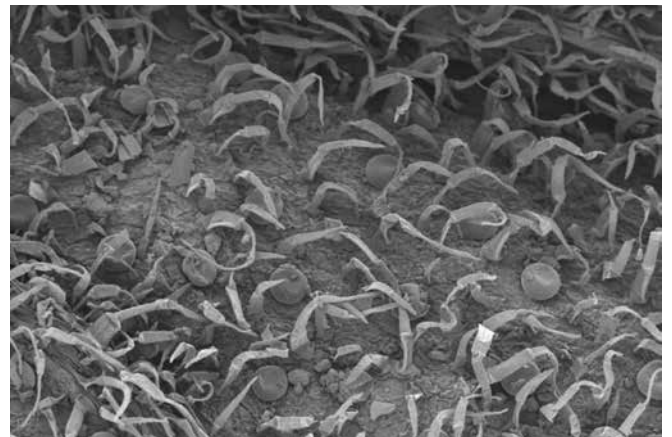
Figure 2. Stem indumentum of *N. cataria* (SEM)

### Leaves:

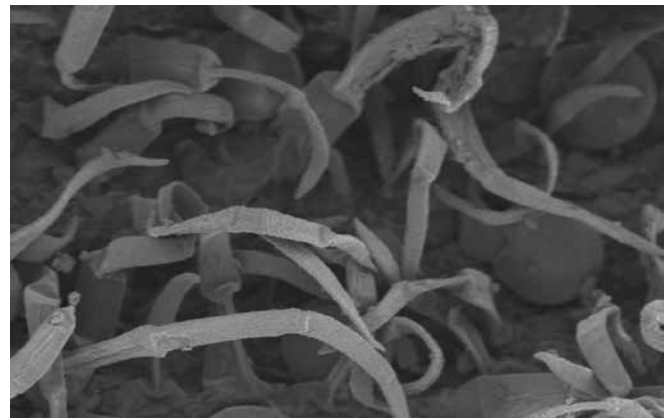
Leaves of *N. cataria* are ovate, 2-6 x 2-4 cm, serrate, cordate and nearly truncate, both surface addressed pilose, densely sessile glands and greyish beneath; leaves are petiolate, petiole 0.7-1.5 cm.



a



b

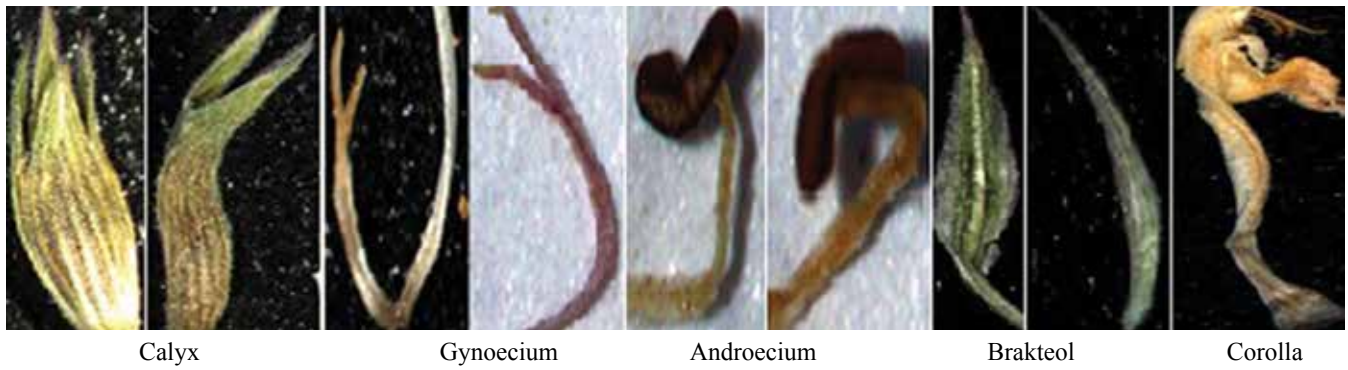


c

Figure 3: Leaves (a: stereo microscope) and leaf indumentum (b: SEM) of *N. cataria*

### Inflorescence

Flowers are born in verticillaster, has broad paniculate, verticillasters are near each other at apex, with many flowers. Bracteoles are linear-oblong, clearly shorter than calyx. *N. cataria* has nearly curved calyx tube. Corolla colour and length of *N. cataria*; white-sometimes lower lip blue to purple and 6.5-8 mm.

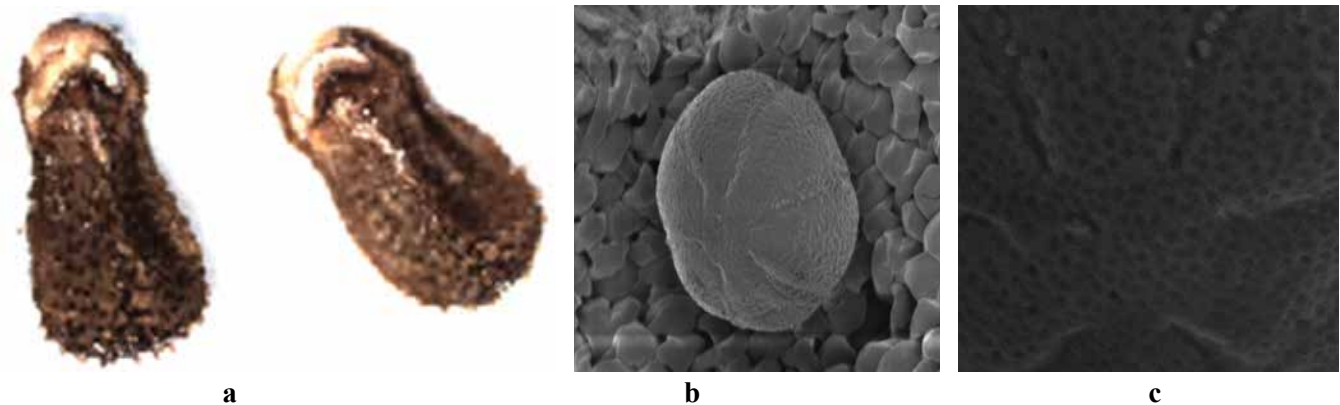


**Figure 4:** Plant parts of *N. cataria* (stereo microscop)

### Seed and Pollen

Nutlets of *N. cataria* is broadly ellipsoid - oblong c. 1.2x0.8 mm and nutlets colour is blackish- brown.

Pollen shape was found subprolate, pollen surface is microreticulate



**Figure 5:** *N. cataria*, a) seed, b) pollen, c) pollen surface

*N. cataria* was investigated morphologically in order to assist in identification of this taxon. The results obtained from morphological studies were generally consistent with the description given in Flora of Turkey. Characters of *N. cataria* which we have determined, have new morphological properties for diagnostic purposes. Leaves of *N. cataria* cordate and nearly truncate, both surface adpressed pilose, densely sessile glands and greyish beneath. Stem, calyx, corolla, fruits,

pollen characters and more detailed characters of *N. cataria* are shown in Table 1. *N. cataria* generally similar in appearance with *N. nuda* L., but *N. cataria* differ from *N. nuda* with curved calyx tube, petiolate leaves (Davis, 1982).

Furthermore, *N. cataria* is generally similar in appearance with *N. nuda* subsp. *nuda* but differ from with pungent fragrant, widely paniculate; verticillasters inflorescence and white with blue-violet spots corolla



**Table 1.** Characters of *N. cataria* from Flora of Turkey and our observations

CHARACTERS	FLORA OF TURKEY	OBSERVATIONS
Leaves length (cm) and shape	3.5-8 x 2.5, ovate.	2-6 x 2-4, cordate and nearly truncate.
Leaf indumentum	Finely adpressed pilose with many sessile glands, greyish beneath.	Both surface adpressed pilose, densely sessile glands and greyish beneath.
Stem	Erect, 50 cm-1 m, branched above, retrorsely eglandular pilose with short hairs and sessile glands.	Erect, 60-100 cm, branched above, retrorsely eglandular pilose with sessile glands and glandular papillate.
Calyx indumentum	Densely pilose-pubescent and with sessile glands.	Densely pilose, short smooth hairs with densely sessile glands.
Bracteoles	Bracteoles linear-oblong, clearly shorter than calyx	Bracteoles linear-oblong, clearly shorter than calyx
Calyx (mm)	5-6	4.5 - 6.5
Corolla (mm)	6,7 (-10)	6.5 - 8
Fruits	Nutlets broadly ellipsoid, c. 1.5x1 mm	Nutlets broadly ellipsoid, c. 1.5x1 mm
Petiole (cm)	-	0.7-1.5
Upper leaf	-	Petiolate, triangular.
Theca surface	-	granulate
Filamental connection	-	normally
Pollen (Polar axis)	-	32.50 um
Pollen (Equatorial axis)	-	25.70 um
Pollen shape and surface	-	Subprolate, microreticulate.

## REFERENCES

- Aytac, Z., Yıldız, G., 1996. A new record for the Flora of Turkey. Turkish Journal of Botany, 20: 385-386.
- Budantsev, AL., Lobova, TA., 1997. Fruit morphology, anatomy and taxonomy of Tribe Nepeteae (Labiatae). Edinburgh Journal of Botany, 54: 183-216.
- Davis, P.H., 1982. Flora of Turkey and East Aegean Islands, University Press, Edinburgh, 7.
- Guner, A., Ozhatay, N., Ekim, T., Baser, KHC., 2000. *Nepeta* L. in: Guner A (ed), Flora of Turkey and East Aegean Islands, vol. 11 (Supplement II). Edinburgh University Press.
- Hedge, IC., Lamond, J., 1968. Studies in the Flora of Afghanistan: Labiatae Lam. Notes Royal Bot. Garden, 28: 97-123.
- Jamzad, Z., Ingrouille, M., Simmonds, MSJ., 2003. Three new species of *Nepeta* L. from Iran, Taxon, 52: 93-98.
- Kilic, O., Hayta, S., Bagci, E., 2011. Chemical Composition of Essential Oil of *Nepeta nuda* L. subsp. *nuda* (Lamiaceae) from Turkey Asian Journal of Chemistry, 6: 2788-2790.
- Kilic, O., Bagci, E., 2013. "Essential oil compounds of three *Nepeta* L. taxa from Turkey and their chemotaxonomy." Asian Journal of Chemistry, 25.
- Mabberley, D.J., 1997. The Plant Book, Cambridge University Press.
- Ozhatay, N., Kultur, Ş., 2006. Check-list of add. taxa to the supp. Flora of Turkey III. Turkish J. of Botany, 30: 281-316.
- Ozhatay, N., Kultur, Ş., Aslan, S., 2009. Check-list of additional taxa to the supp. Flora of Turkey IV. Turkish Journal of Botany, 33: 191-226.
- Rapisarda, A., Galati, EM., Tzakou, O., Flores, M., Miceli, N., 2001. *Nepeta sibthorpii* Betham (Lamiaceae): Micromorphological analysis of leaves and flowers Farmacology, 56: 413-415.
- Tzakou, O., Haruda, C., Galati, EM., Sanogo, R., 2000. Essential Oil Composition of *Nepeta argolica* Bory et Chaub. subsp. *argolica* subsp. *argolica* Flavour Fragrance Journal, 32: 115-118.



## Chemical Composition of *Satureja boissieri* Hausskn. ex Boiss. Species From Adıyaman (Turkey)

Ömer KILIÇ<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** The genus *Satureja* L. (Lamiaceae) includes about 200 species of herbs and shrubs, often aromatic, widely distributed in the Mediterranean area, Asia and boreal America (Rustaiyan et al., 2004). *Satureja* is represented by sixteen taxa in Turkey (Davis, 1982; Tumen, 2000) and the endemism ratio is 33% in Turkey, where *Satureja* species are grown mainly in south and west Anatolia (Davis, 1982). The essential oil components of aerial parts of *Satureja boissieri* Hausskn. ex Boiss. was investigated by GC and GC-MS. The yield of plant is ca. 0.20 g L<sup>-1</sup>. Thirty five component were identified representing 95.4% oil. Carvacrol (30.1%), thymol (21.8%), *p*-cymene (12.5%) and  $\gamma$ -terpinene (6.5%) were found as main constituents. The results were discussed in terms of natural products, renewable resources and chemotaxonomy.

**Keywords:** *Satureja*, essential oil, carvacrol, thymol, chemotaxonomy



## Adıyaman'dan (Türkiye) *Satureja boissieri* Hausskn. ex Boiss. Türünün Kimyasal Kompozisyonu

**ÖZET:** *Satureja* L. (Lamiaceae) cinsi yaklaşık 200 tür içerip daha çok Akdeniz, Asya ve Boreal Amerika'da yayılış gösteren otsu, çalimsı ve çoğunlukla aromatik bitkilerdir (Rustaiyan ve ark., 2004). *Satureja* cinsinin ülkemizdeki endemizm oranı yaklaşık %33 civarındadır ve 16 takson ile temsil edilip, daha çok Anadolu'nun güney ve batı kesimlerinde yayılış gösterir (Davis, 1982). *Satureja boissieri* Hausskn. ex Boiss.'in topraküstü kısımlarının uçucu yağ içerikleri GC ve GC-MS ile araştırıldı. Bitkinin yağ verimi yaklaşık olarak 100 gramda 0.2 mL'dir. Toplam yağdan (% 95.4) otuz beş bileşen tespit edildi. Karvakrol (% 30.1), timol (% 21.8) ve *p*-simen (% 12.5) ve  $\gamma$ -terpinen (% 6.5) ana bileşenler olarak bulundu. Sonuçlar doğal ürünler, yenilenebilir kaynaklar ve kemotaksonomi açısından tartışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** *Satureja*, uçucu yağ, karvakrol, timol, kemotaksonomi

<sup>1</sup> Bingöl üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Peyzaj ve Süs Bitkileri Bölümü, Bingöl, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ömer KILIÇ, omerkilic77@gmail.com

## INTRODUCTION

Turkey is regarded as an important gene-centre for the family Lamiaceae. Lamiaceae is represented in Turkey by 45 genus, 574 species and the endemism ratio of the family is about 44% (Erik and Tarikahya, 2004). Most aromatic plants belonging to the family Lamiaceae, such as *Satureja*, *Origanum*, *Thymus*, etc., are used as herbal tea in Turkey (Baser, 1995). There are a number studies on chemical composition of Lamiaceae genus (Kilic et al., 2011; Kilic and Bagci, 2008). *Satureja* L. is a genus of aromatic plants of the family Lamiaceae (the mint family). The genus has been a subject of much discussion among taxonomists and is variously treated. In Flora Europaea (Heywood and Richardson, 1972) recognized 5 genera in the region including *Calamintha* R.R. Mill., *Acinos* R.R. Mill., *Clinopodium* L., *Micromeria* Benth., and *Satureja* L. In the Flora of USSR (Shishkin, 1954), China (Li and Hedge, 1994), Turkey (Davis, 1982) and Iranica (Rechinger, 1982) a similar classification was adopted considering to some specific genera which were included on the basis of geographical distribution. *Satureja* in its narrow concept is a genus comprising 30 species, mainly distributed in Mediterranean Region but also extended to Irano-Turanian phytogeographical region. *Satureja* belongs to the tribe Mentheae within the subfamily Nepetoideae and includes about 284 species in the world (Nixon, 2006). Certain organic chemicals are derived from *Satureja* taxa, which are useful to humans. They have usually well known, and will be used by native inhabitants as spice, medicinal plant or source of essential oils. Medicinal properties and a large variety of specimens in the species increase the importance of diversity studies in this genus. Within the *Satureja* genus the genetic diversity has been dealt with using morphological characters (Hadian et al., 2011; Kasyani et al., 2012), enzyme electrophoresis (Attar et al., 2006; Arzi et al., 2010), chloroplast DNA restriction site analysis (Cantino, 1998) and molecular markers (Hadian et al., 2008; Hadian et al., 2010).

*Satureja boissieri*, one of these species, is erect, suffrutescent perennial plant. Stems virgate, (25-) 40-60 cm, ± simple, pubescent to recurved-pubescent. Leaves lineare-oblongate, 10-26 x 2-5 mm, obtuse, emucronate, scabridulous. Inflorescence linear-oblong, 8-20x1.5-3 cm. Verticillasters approximate, (2-) 6-17-flowered, axillary cymes ± lax, usually conspicuously pedunculate. Floral leaves as long to much shorter than verticillasters. Calyx distinctly bilabiate to 1/3-

1/2, tubular-campanulate, 4-6 mm, crisply pubescent; lower 2 teeth 1.5-2 mm, upper teeth 0.75-1 mm. Corolla white, c. 9 mm, tube exerted from calyx. Stamens subexserted from corolla. Fl. 7-8. It grows rocky volcanic slopes, *Quercus* scrub, 1250-1480 m. (Davis, 1982).

*Satureja* taxa are well known medicinal plants due to presence of secondary metabolites such as flavonoids, steroids, terpenoids and tannins they are known for their healing properties for a long time and have been used as traditional folk remedies to treat various ailments such as cramps, diarrhoea, infectious diseases, muscle pains and nausea indigestion (Bezic et al., 2009). The essential oil constituents show different ingredients in other genera i.e. *Acinos* with pulegone, menthone and germacrene D as the prominent constituents of their oils (Chalchat et al., 2004; Stojanovic et al., 2009), *Calamintha* with piperitone oxide and cis-piperitone oxide (Kitic et al., 2001); *Clinopodium* with cis-piperitone oxide, piperitone oxide, pulegone and isopulegone (Castilho et al., 2006). However terpenoids can be recognized as potential taxonomic markers at generic levels. More investigation on essential oil pattern in other genera within the *Satureja* complex will provide a better understanding of their phylogenetic relationships.

*Satureja* species have economic and medicinal importance because of their high essential oil content. With their pleasant fragrance, *Satureja* species are widely used as herbal teas and spices in Turkey. Members of this genus are called *kekik* in Turkish, and some species are exported as thyme (Satil et al., 2002). In folk medicine, especially *S. cuneifolia* Ten., *S. thymbra* L. and *S. hortensis* L. are traditionally used as digestives and diuretics in various regions of Turkey (Baytop, 1999). The aerial parts of *Satureja* species have distinctive tastes and can be added to stuffing, meat, chicken, pies and sausages as a seasoning. *S. cuneifolia* is used to produce essential oil and aromatic water. This plant is also used as a condiment and herbal tea, owing to its stimulating, tonic and carminative effect (Eminagaoglu et al., 2007). Since ancient times, herbs and spices have been added to different types of food to improve the flavour and organoleptic properties. Especially popular today is the concept of food that combines nutritional and medicinal benefits. Many natural compounds isolated from plants have demonstrated a wide spectrum of biological activities. Among these, various kind of natural substances, essential oils from

aromatic and medicinal plants receive particular attention as potential natural agents for food preservation. Moreover, essential oils are proven to have various pharmacological effects, such as spasmolytic, carminative, hepatoprotective, antiviral and anticarcinogenic (Bowles, 2004). The therapeutic properties of these species can mainly be attributed to their essential oil that includes different amounts of biologically active compounds such as carvacrol and thymol. The essential oils isolated from various species of *Satureja* have been shown to have high chemical polymorphism and various biological activities such as antibacterial and antifungal (Eftekhar et al., 2009), antioxidant, analgesic and anti-inflammatory (Ghazanfari et al., 2006), antispasmodic, antidiarrhoea, antidiabetic, antihyperlipidemic and reproduction-stimulatory activities (Abdollahi et al., 2003), and improvement of fertility (Haeri et al., 2006), treatment of recurrent aphthous stomatitis and protection against organophosphorus compounds (Basiri et al., 2007). Therefore, there is a great interest in continuing researches on the essential oil of these plants from points of view of the chemical composition to biological properties. Literature review showed variation between chemical compositions of different *Satureja* species oils. The main components of *S. boissieri* (Kurkcuoglu et al., 2001) oil from Turkey were carvacrol (40.8%) and  $\gamma$ -terpinene (26.4%). The main constituents of *S. brownii* (Rojas and Usubillaga, 2000) oil from Venezuela were pulegone (64.3%) and menthone (20.2%). The main compound of *S. parvifolia* (Viturro et al., 2000) oil from Argentina was piperitone oxide and those of *S. boliviana* (Rojas and Usubillaga, 2000) oil were  $\gamma$ -terpinene,  $\beta$ -caryophyllene and germacrene D. Germacrene D has also been detected as the main compound of *S. coerulea* (Tumen et al., 1998) oil from Turkey. The main components of *S. hortensis* (Baher et al., 2002), cultivated in Iran, were carvacrol and  $\gamma$ -terpinene.

The aim of this study is to examine the chemical composition of the essential oils isolated from aerial parts of *S. boissieri* by GC-MS; and to evaluate the chemical data that might be helpful in potential usefulness and chemotaxonomy of this plant.

#### Plant material:

*S. boissieri* (Kilic-3210) was collected from in an island which behind the Atatürk dam wall, from Adiyaman / Turkey, on June 2011 at an altitude of 1100-1200 m.

#### Isolation of the essential oil:

Air-dried aerial parts of the plant material (100 g) were subjected to hydrodistillation using a Clevenger-type apparatus for 3 h.

#### Gas chromatographic (GC) analysis:

The essential oil was analyzed using HP 6890 GC equipped with and FID detector and an HP- 5 MS column (30 m  $\times$  0.25 mm i.d., film thickness 0.25  $\mu$ m) capillary column was used. The column and analysis conditions were the same as in GC-MS. The percentage composition of the essential oils was computed from GC-FID peak areas without correction factors.

#### Gas chromatography / mass spectrometry (GC-MS):

The oils were analyzed by GC-MS, using a Hewlett Packard system. HP-Agilent 5973 N GC-MS system with 6890 GC in Plant Products and Biotechnology Research Laboratory (BUBAL) in Firat University. HP-5 MS column (30 m  $\times$  0.25 mm i.d., film thickness (0.25  $\mu$ m) was used with helium as the carrier gas. Injector temperature was 250  $^{\circ}$ C, split flow was 1 mL/min. The GC oven temperature was kept at 70  $^{\circ}$ C for 2 min. and programmed to 150  $^{\circ}$ C at a rate of 10  $^{\circ}$ C/min and then kept constant at 150  $^{\circ}$ C for 15 min to 240  $^{\circ}$ C at a rate of 5  $^{\circ}$ C / min. Alkanes were used as reference points in the calculation of relative retention indices (RRI). MS were taken at 70 eV and a mass range of 35-425. Component identification was carried out using spectrometric electronic libraries (WILEY, NIST). The identified compounds of the essential oils are listed in Table-1.

## RESULTS AND DISCUSSION

The essential oil components of aerial parts of *Satureja boissieri* was investigated by GC and GC-MS. The yield of oil is ca. 0.20 mL / 100 g. Thirty five component were identified representing 95.4% oil. Carvacrol (30.1%), thymol (21.8%), *p*-cymene (12.5%) and  $\gamma$ -terpinene (6.5%) were identified as main constituents (Table 1). Carvacrol also reported main constituents of *S. bachtiarica* Bunge. (13.2%), *S. mutica* Fisch & C.A.Mey. (68.8%), *S. khuzistanica* Jamzad. (29.4%), *S. rechingeri* Jamzad. (77%), (Hadian et al., 2012), *S. cuneifolia* Ten. (44.9%) (Oke et al., 2009) and *S. boissieri* (40.8%) (Kurkcuoglu et al., 2001). The major monoterpenes of *S. boissieri* were thymol (21.8%) and carvac-

rol (30.1%). Thymol also reported main constituents of *S. bachtiarica* (28%), *S. mutica* (29.8%) (Hadian et al., 2012); *S. atropatana* Bunge. (62.1%), *S. mutica* (62.6%) (Gohari et al., 2005) and *S. mutica* (26.5%), *S. macrantha* C.A.Mey. (8.1%), *S. intermedia* C.A.Mey. (32.3%) (Sefidkon et al., 2005). These oils are characterized by the presence of thymol, carvacrol, *p*-cymene and  $\gamma$ -terpinene.

The major compound of *S. montana* L. oil was the phenolic monoterpene carvacrol (45.7%). Other im-

portant compounds were the monoterpene hydrocarbons *p*-cymene (12.6%),  $\gamma$ -terpinene (8.1%) and the oxygen-containing compounds carvacrol methyl ether, borneol, thymol and thymol methyl ether. The volatile oil of *S. cuneifolia* was characterized as  $\beta$ -cubebene (8.7%), limonene (8.3%),  $\alpha$ -pinene (6.9%), spathulenol and  $\beta$ -caryophyllene (Skocibusic and Bezic, 2004). In our study carvacrol (30.1%), thymol (21.8%), *p*-cymene (12.5%) and  $\gamma$ -terpinene (6.5%) were identified as main constituents (Table-1).

**Table I.** Chemical profiles of *Satureja boissieri* (%).

No	Compounds	*RRI	<i>S. boissieri</i>
1	$\alpha$ -thujene	1016	0.5
2	$\alpha$ -pinene	1023	1.7
3	Camphene	1034	0.2
4	Sabinene	1052	0.1
5	$\beta$ -pinene	1056	1.6
6	Mrycene	1063	1.2
7	$\alpha$ -phellandrene	1077	0.1
8	<i>p</i> -cymene	1093	12.5
9	Limonene	1097	1.9
10	1,8-Cineole	1095	3.1
11	$\beta$ -ocimene	1100	0.1
12	$\gamma$ -terpinene	1115	6.5
13	Terpinolene	1138	0.3
14	Linalool	1145	0.1
15	Trans-pinocarveol	1178	0.1
16	Camphor	1184	0.2
17	Borneol	1200	1.8
18	$\alpha$ -terpineol	1215	0.1
19	Trans-carveol	1231	0.5
20	Bornyl acetate	1282	1.0
21	Thymol	1297	21.8
22	Carvacrol	1300	30.1
23	$\beta$ -bourbenene	1365	0.3
24	$\beta$ -Caryophyllene	1393	2.3
25	$\beta$ -farnesene	1415	0.4
26	$\alpha$ -humulene	1418	0.2
27	Aromadendrene	1421	0.3
28	<i>n</i> -decanal	1425	0.1
29	Germacrene D	1432	1.8
30	$\beta$ -selinene	1441	0.2
31	Bicyclogermacrene	1443	0.4
32	$\alpha$ -cadinol	1458	0.2
33	Spathulenol	1495	2.3
34	Caryophyllene oxide	1498	1.1
35	$\alpha$ -copaene	1534	0.3
	<b>Total</b>		<b>95.4</b>

\*RRI: Relative Retention Index.

This study showed that the genus *Satureja* had a considerable variation in essential oil composition and this study demonstrates the occurrence of the carvacrol (30.1%), thymol (21.8%), *p*-cymene (12.5%) and  $\gamma$ -terpinene (6.5%) chemotype of *S. boissieri* in eastern Anatolian region of Turkey (Table-1). Some of the *Satureja* species showed different chemotype of essential oil, like carvacrol (40.8%),  $\gamma$ -terpinene (26.4%), and *p*-cymene (14.5%) chemotype in *S. boissieri* from Turkey (Kurkcuoglu et al., 2001) and carvacrol (53.5% and 52-56%) chemotype in *S. pilosa* and *S. icarica* from Turkey (Tumen et al., 1998). Chemical analysis has shown that the essential oil of *Satureja* taxa has chemical variations and different oil profiles. These differences might be originated from the genetic, local, climatic and seasonal factors (Perry et al., 1999). The findings showed that the genus *Satureja* had a considerable variation in essential oil composition and this study demonstrates the occurrence of the carvacrol / thymol chemotype in the Eastern Anatolian region of Turkey. Moreover this result is significant to chemotaxonomic evaluation of the genus and family patterns.

## REFERENCES

- Abdollahi, M., Salehnia, A., Mortazavi, S.H., Ebrahimi, M., Shafiee, A., Fouladian, F., Kazemi, A., 2003. Antioxidant, antidiabetic, antihyperlipidemic, reproduction stimulatory properties and safety of essential oil of *Satureja khuzistanica* in rat in vivo: a toxicopharmacological study. *Medical Science Monitor*, 9: 331-335.
- Arzi, L., Keyhani, J., Keyhani, E., 2010. *Acta Horticulturae*, No: 853.
- Attar, F., Einollahi, N., Keyhani, E., Keyhani, J., 2006. *Acta Horticulturae*, 723: 215-220.
- Baher, Z.F., Mirza, M., Ghorbanli, M., Rezaii, M., 2002. The influence of water stress on plant height, herbal and essential oil yield and composition in *Satureja hortensis* L. *Flavour and Fragrance Journal*, 17: 275-277.
- Basiri, S., Esmaily, H., Vosough-Ghanbari, S., Mohammadirad, A., Yasa, N., Abdollahi, M., 2007. Improvement by *Satureja khuzistanica* essential oil of malathion-induced red blood cells acetylcholinesterase inhibition and altered hepatic mitochondrial glycogen phosphorylase and phosphoenolpyruvate carboxykinase activities. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 89: 124-129.
- Baser, K.H.C., 1995. In *Proceedings of the 13th International Congress of Flavours, Fragrances and Essential Oils*, Istanbul, Turkey, 2, 67.
- Baytop, T., 1999. *Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi*. 2th ed. Nobel Tıp Kitap Evleri, Istanbul.
- Bezic, N., Ivica, Š., Valerija B., Višnja, B., Jasna P., 2009. Essential oil composition and internal transcribed spacer (ITS) sequence variability of four south-Croatian *Satureja* species (Lamiaceae). *Molecules*, 14: 925-938.
- Bowles, E.J., 2004. *The chemistry of aromatherapeutic oils*. Crows Nest, NSW: Allen Unwin Academic, 6.
- Cantino, P.D., Wagstaff, S., 1998. *Brittonia*, 50: 63-70.
- Castilho, P., Gouveia, S., Liu, K., Rodrigues, A., Feio, S., Tomi, F., Casanova, J., 2006. *Clinopodium ascendens* from Madeira. Chemical composition and Bioactivity in C. Cervelli, B. Ruffoni, C. Dalla Guda (eds.), *ISHS Acta Horticulturae*, 723. International Symposium Advances in Production, Biotechnology and Utilization”. Italy.
- Chalchat, Jean-Claude, Maksimovic, Zoran, A., Petrovic, Silvana, D., Gorunovic, Momcilo, S., 2004. Essential Oil of *Acinos hungaricus* (Simonkai) Silic, Lamiaceae. *Journal of Essential Oil Research*, 16: 38-39.
- Davis, P.H., 1982. *Satureja* L in Davis, P.H., *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* Edinburgh University Press, Edinburgh, 7: 314-323.
- Eftekhari, F., Raei, F., Yousefzadi, M., Nejad Ebrahimi, S., Hadian, J., 2009. Antibacterial activity and essential oil composition of *Satureja spicigera* from Iran. *Zeitschrift für Naturforschung*, 64c: 20-24.
- Eminagaoglu, O., Tepe, B., Yumrutas, O., Akpulat, H.A., Daferera, D., Polissiou, M., Sokmen, A., 2007. The in vitro antioxidative properties of the essential oils and methanol extracts of *Satureja spicigera* and *Satureja cuneifolia*. *Food Chemistry*, 100: 339-343.
- Erik, S., Tarikahya, B., 2004. Türkiye florası üzerine. *Hacettepe Ün. Yayınları*, Ankara, *Kebikeç*, 17: 139-162.
- Biochemical and histopathological evidences for beneficial effects of *Satureja khuzistanica* Jamzad essential oil on the mouse model of inflammatory bowel diseases. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 16: 365-372.
- Gohari, A.R., Hadjiakhoondi, A., Ebrahimi, E.S., Mozaffarian, V., 2005. Chemical composition of the essential oils of *Satureja atropatana* and *Satureja mutica* Growing Wild in Iran. *Journal Essential oil Research*, 17: 17-18.
- Hadian, J., Tabatabaei, S.M.F., Naghavi, M.R., Jamzad, Z., Ramak-Masoumi, T., 2008. *Science Horticulturae*, 115: 196-202.
- Hadian, J., Azizi, A., Fakhr Tabatabaei, M., Naghavi, M.R., Jamzad, Z., Friedt, W., 2010. *Planta Medica*, 76: 1927-1933.
- Hadian, J., Mirjalili, M., Kanani, M., Salehnia, A., Ganjipoor, P., 2011. *Chemical Biodiversity*, 8: 902-15.
- Hadian, J., Akramian, M., Heydari, H., Mumiv, H., Asghari, B., 2012. Composition and in vitro antibacterial activity of essential oils from four *Satureja* species growing in Iran. *Natural Product Research*, 26: 98-108.
- Haeri, S., Minaie, B., Amin, G., Nikfar, S., Khorasani, R., Esmaily, Abdollahi M., 2006. Effect of *Satureja khuzistanica* essential oil on male rat fertility. *Fitoterapia*, 77: 495-499.
- Heywood, V.H., Richardson, I.B.K., 1972. Labiate. In: T.G. Tutin et al. editors, *Flora Europaea*, 3: 126-192.
- Kasyani, M. A., Tabaei-Aghdaei, S.R., Sefidkon, F., Jafari, A.A., Eftekhari, S. A., 2012. *Annals of Biological Research*, 3: 975-978.
- Kilic, O., Bagci, E., 2008. A Study on the essential oil composition of the *Origanum vulgare* L. subsp. *gracile* and the investigation probability of using as herbal tea. *Science Engineering Journal Fırat University*, 20: 83-89.

- Kilic, O., Hayta, S., Bagci, E., 2011. Chemical Composition of Essential Oil of *Nepeta nuda* L. subsp. *nuda* (Lamiaceae) from Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, 23: 2788-2790.
- Kitic, D., Palic, R., Ristic, M., Stojanovic, G., Jovanovic, T., 2001. The volatile constituents of *Calamintha sylvatica* Bromf. *Flavour and Fragrance Journal*, 16: 257-258.
- Kurcuoglu, M., Tumen, G., Baser, K.H.C., 2001. Essential oil constituents of *Satureja boissieri* From Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, 37: 329-331.
- Li, H.W., Hedge, I.C. 1994. Lamiaceae, In: Z. Y. Wu and P. H. Raven co-chairs of editorial committee, *Flora of China*, 17: 50-299.
- Nixon, K., 2006. Diversity of life. org (DOL), cornell university, from <http://www.Plant.systematics.org>.
- Oke, F., Aslim, B., Ozturk, S., Altundag, S., 2009. Essential oil composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Satureja cuneifolia* Ten. *Food Chemistry*, 112: 874-879.
- Perry, N.B., Anderson, R.E., Brennan, N.J., Douglas, M.H., Heaney, A.J., McGimpsey, J.A., Smallfield, B.M. 1999. Essential oils from Dalmatian sage (*Salvia officinalis* L.): variations among individuals, plant parts, seasons and sites. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 47: 2048-2054.
- Rechinger, K.H., 1982. *Flora Iranica*, Akademische Druck-u. Verlagsanstalt, Graz, 150: 532-551.
- Rojas, L.B., Usubillaga, A., 2000. Composition of the essential oil of *Satureja brownei* (sw) Briq From Venezuela. *Flavour and Fragrance Journal*, 15: 21-22.
- Rustaiyan, A., Feizbakhsh, A., Masoudi, S., Ameri, N. (2004). Comparison of the Volatile Oils of *Satureja atropatana* Bung. and *Satureja mutica* Fisch. C.A. Mey. From Iran. *Journal Essential Oil Research*, 16: 594-596.
- Satıl, F., Dirmenci, T., Tumen, G., 2002. Türkiye’de Ticareti Yapılan *Satureja* L. Türlerinin Doğadaki Durumu-II, XVI. Ulusal Biyoloji Kongresi, 4-7 Eylül 2002, Malatya, Turkey.
- Sefidkon, F., Jamzad, Z., 2005. Chemical composition of the essential oil of three Iranian *Satureja* species (*S. mutica*, *S. macrantha* and *S. intermedia*). *Food Chemistry*, 91: 1-4.
- Shishkin, B.K., 1954. Botanical Institute of the Academy of Science of the USSR, 21.
- Skocibusu, M., Beziç, N., 2004. Phytochemical Analysis and *In vitro* Antimicrobial Activity of two *Satureja* species essential oils. *Phytotherapy Research*, 18: 967-970.
- Stojanovic, G., Globovic, T., Kitic, D., Palic, R., 2009. *Acinos* species: Chemical composition, antimicrobial and antioxidative activity. *Journal of Medicinal Plants Research*, 3: 1240-1247.
- Tumen, G., Kirimer, N., Ermin, N. and K.H.C. Baser., 1998. The Essential Oils of Two New *Satureja* Species from Turkey: *Satureja pilosa* and *S. icarica*. *Journal of Essential oil Research*, 10: 524-526.
- Tumen, G., Satıl, F., Duman, H., Baser, KHC., 2000. Two new records for the flora of Turkey: *Satureja icarica* P.H. Davis, *S. pilosa* Velen. *Turkish Journal of Botany*, 24: 211-214.
- Vituro, C.I., Molina, A., Guy, I., Charles, B., Guinaudeau, H., & Fournet, A., 2000. Essential oils of *Satureja boliviana* and *S. pavifolia* growing in the region of Jujuy, Argentina. *Flavour and Fragrance Journal*, 15: 377-382.



## Context Based Learning' Effects on Achievement and Scientific Process Skills in Biology Teaching

Esra ÖZAY KÖSE<sup>1</sup> Figen ÇAM TOSUN<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** The purpose of this study was to investigate the effects of context-based learning approaches to teaching biology on students' achievement and scientific process skill. Quasi-experimental design with pre-post test control group was employed in this study. Context based approach was used for experimental group of 41 students, and the control group of 53 students were exposed to traditional learning approach by the same teacher over a period of 8 weeks in department of elementary school education. Academic science achievement test and scientific process skill test were given to both groups as pre-test and post-test. It was observed in the results that there was a meaningful difference between context based learning and traditional in learning on student's success and student's scientific process skill.

**Keywords:** Context based learning approach, Biology, Elementary school education, Achievement, Scientific process skill



## Biyoloji Öğretiminde Başarı ve Bilimsel Süreç Becerilerine Yaşam Temelli Öğrenmenin Etkileri

**ÖZET:** Bu çalışmanın amacı “yaşam temelli öğrenme” yaklaşımının biyoloji öğretiminde öğrenci başarıları ve bilimsel süreç becerileri üzerine etkilerini araştırmaktır. Bu amaç için ön-son test kontrol gruplu yarı deneysel desen kullanılmıştır. Sınıf öğretmenliği bölümünde, aynı öğretmen tarafından 8 haftalık bir süreçte 41 kişilik deneysel grupta yaşam temelli yaklaşım kullanılırken, 53 kişilik kontrol grubunda geleneksel öğretim yaklaşımı kullanılmıştır. Başarı testi ve bilimsel süreç becerileri testi her iki gruba da ön test ve son test olarak uygulanmıştır. Sonuçlarda, başarı ve bilimsel süreç becerileri açısından yaşam temelli ve geleneksel öğretim yapılan gruplar arasında anlamlı farklar gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yaşam temelli öğrenme yaklaşımı, biyoloji, sınıf öğretmenliği bölümü, başarı, bilimsel süreç becerileri

<sup>1</sup> Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Biyoloji Öğretmenliği, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Bayburt Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Sınıf Öğretmenliği Bölümü, Bayburt, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Esra ÖZAY KÖSE,

## INTRODUCTION

To improve the quality of the teaching-learning process as well as the learning outcomes, primarily the nature of learning has to be considered. Many learning theories and models have been developed by using different approaches to learning until today. Context based approach has been widely used a lot of country: United Kingdom, USA, Germany, Israel, Netherlands et al. (Bennett and Holman, 2003); Pilot and Bulte, 2006; Gilbert, 2006.)

Throughout the world, over the past 20 years or so, science education has faced a number of inter-related problems: Overload, Isolated Facts, Lack of transfer, Lack of relevance, adequate emphasis. Each of these problems poses a series of challenges. A major address to these challenges has been through the use of “context” as the basis for curriculum design and classroom teaching. For this to be successful, the educational model that embodies the meaning of “context” must be such that it provides an effective answer to the associated curricular and social problems. The word originates from the Latin language in the verb “contexere”, “to weave together”. In its related noun “contextus”, the word expresses “coherence”, “connection”, and/or “relationship”. A context must provide a coherent structural meaning for something new that is set within a broader perspective (Gilbert, 2006).

Contexts include personal, social, economic, environmental, technological and industrial applications of science. Contexts are normally selected on the basis of their relevance to students’ everyday life, as perceived by teachers and educators. One outcome of adopting a context-based approach is that scientific ideas are introduced on a ‘need to know’ basis. In other words, they are needed to help develop understanding of features of the particular context being studied (Bennett et al. 2005). The contexts chosen for the course are topical and of interest to students, but are also enduring. There is a wide variety of learning activities including a range of practical work. Some activities involve model-building. Other activities include debates, discussions, research and role plays (SNAB).

‘Student-centered’ or ‘active learning’ approaches give students a significant degree of autonomy over the learning activity. Examples of ‘active learning’ activities include small-group discussions, group and individual problem-solving tasks, investigations and role-play exercises. The use of ‘student-centered’, ‘ac-

tive learning’ approaches also stimulates interest and motivation (Bennett et al., 2005). There is a wide variety of learning activities including a range of practical work. Employing a wide range of teaching and learning styles, activities introduce both content and experimental techniques. The activities are also designed to develop wider skills including data analysis, critical evaluation of information, communication and collaborative work (SNAB).

There are three types of pedagogical activities. Those activities identified as “Your Turn” are fairly standard, straightforward drills and exercises, often involving simple mathematics. Their major purpose is to review scientific content, concepts, and calculations. Some of the Your Turn problems include solutions or at least answers, and thus they serve as instructional examples. “Consider this” activities relate more to the applications of scientific and the social issues under consideration. Most are open-ended and usually without a single “right” answer. Students may be asked to engage in risk-benefit analysis, to evaluate opposing viewpoints, to speculate on the consequences of a particular path of action, or to formulate or defend a position. In “The Sceptical Chemist” students are challenged to exercise their knowledge of science and their capacity for critical thinking to check the accuracy and plausibility of assertions, especially those reported in the press (Schwartz, 2006).

Consequently, scientists see an educational context to have four attributes:

- a) A setting, a social, spatial, and temporal framework within which mental encounters with focal events are situated;
- b) A behavioral environment of the encounters, the way that the task(s), related to the focal event, have been addressed, is used to frame the talk that then takes place;
- c) The use of specific language, as the talk associated with the focal event that takes place;
- d) A relationship to extra-situational background knowledge (Gilbert, 2006).

The majority of studies of the effects of context-based approaches to teaching science on students’ understanding have been comparative in nature, looking at the understanding of selected scientific ideas demonstrated by students who have followed context-based

courses and students who have followed more conventional courses (Bennett and Holman, 2003). Bennett and Lubben (2006) indicate that students adapted to the context-based approach develop levels of understanding of chemical ideas comparable with those taking more conventional courses.

In another study, context-based approach has been practiced in teaching several control engineering courses in a university with promising results, particularly in view of student learning performances (Dong, 2005). Gutwill-Wise (2001) worked with university students following introductory chemistry courses. He compared students who had followed the context-based approach with matched groups of students who had followed a traditional approach to chemistry. The study found that in both institutions students who had followed the context-based approach emerged with a better understanding of chemistry than their peers who had followed a traditional approach.

King et al. (2007) reported real-world connections between chemistry concepts and contexts, found her engagement in the context-driven tasks interesting and productive, and identified connected sequences of concepts across the contexts studied. Despite difficulties for teachers who are required to shift pedagogies, the student's lived experiences and outcomes from a context-based program provide some encouragement in working through these issues. Kegley et al. (1996) compared to the regular laboratory students, the environmental students also displayed a greater awareness of the relationship of chemistry to everyday life and a more sophisticated view of science.

From scientists discussions and preliminary outlines, for context based learning six goals emerged:

- To motivate students to learn science and understand its societal significance.
- To teach them fundamental concepts of science.
- To lead them to discover the theoretical and practical significance of science.
- To equip them to locate information and address technical issues.
- To develop analytical skills, critical judgment, and the ability to assess risks and benefits and evaluate information.
- To provide hands-on experience with scientific phenomena (Schwartz, 2006).

These aims of context based learning have indicated that it will be able to development scientific process skill of students. Science process skills include observing, classifying, measuring, communication, inferring, predicting, using time and space relationships, using numbers, recorded of data, using of data and forming model, interpreting data, to draw a conclusion, naming and controlling variables, formulating hypothesis, making operational definitions, experimenting, investigating (Tan and Temiz, 2003; Harlen, 2000). The pupils need the process skills both when doing scientific investigations and in their learning process (Harlen 2000; Taconis et al. 2000). Science process skills enable learners to learn how to learn by thinking critically and using information creatively (Martin et al. 1994).

### Purpose of Study

The purpose of this study was to investigate the effects of context-based approaches to teaching biology on students' understanding and scientific process skill by comparative students who have followed context-based courses and students who have followed more conventional courses. Research hypothesizes are: 1-  $H_0$ : there is a significant difference between the intervention group (experimental group) and the control group in the amount of change that occurs over time in the undergraduates' achievements of the chosen five biology topics. 2-  $H_0$ : there is a significant difference between the intervention group (experimental group) and the control group in the amount of change that occurs over time in the undergraduates' scientific process skill.

## METHOD

### Research Design

In the research, quasi-experimental nonequivalent pretest-posttest control group was used. This design is very prevalent and useful in education, since it is often impossible to randomly assign subjects. In the design, the researcher uses intact, already established groups of subjects, gives a pretest, administers the treatment condition to one group, and gives the posttest (McMillan and Schumacher, 2001). Repeated measures MANOVA and t test were chosen as statistical analysis techniques. While the separate repeated measures MANOVA was performed for the data collected for the five biology topics, scientific process skill scores was assessed using t test. Experimental design is seen Table 1.

**Table 1.** Experimental Design

Group	Pretest	Intervention	Posttest
R <sub>1</sub>	0	X	0
R <sub>2</sub>	0		0

R<sub>1</sub>: Experimental groupR<sub>2</sub>: Control group

### Participants

This study was applied to two groups' first grade students that include 53 students in control group and 41 students ranging age of 17 to 19 in experimental group in department of elementary learning education in Bayburt Education Faculty of Ataturk University at the first semester of 2007-2008 education years. Classes were randomly assigned as experimental (class 1) and control (class 2) group.

### Procedure

The data from the subjects were collected in the following manner:

Two weeks ago from the treatment, the achievement tests developed by the researchers and scientific process skill test were administered to experimental and control groups as pre-test. While used only the traditional teacher centered instruction in the control group, context-based learning was used in the experimental group. The traditional instruction was based on lecturing in class. It was not designed explicitly to facilitate conceptual understanding or conceptual change. All treatment was completed by the same teacher in 8 weeks (two lecture hours per week and a

lecture hours is 50 min). One week later after the treatment with respect to the corresponding topic, the achievement test of these topics was administered to both control and experimental group as post-test. After 8 week, scientific process skill test was administered to experimental and control groups as post-test.

### Contexts

The contexts require quite simple that students may meet in daily life. Story-style contexts are structured around social and environmental issues related to biology rather than around predetermined biological concepts. For example, AIDS, influenza used as a context to develop an extensive range of foundation biology, including structure properties, reproductive cycles, viral diseases, type of virus. The activities began with contexts. Teacher introduces contexts. Questions and problems connection with contexts were offered students. Small group sessions, large group workshop, laboratory working, individual researches, team working, short demonstrations and video-clips were used in lesson as a different kind of context. The activities finished generalization and students' feedback. In Table.2, topics' contexts, concepts and time are showed.

**Table 2.** Topics' Contexts, Concepts and Time

	Contexts	Basic concepts	Time
Virus	Alive and lifeless discussion, AIDS disease	Structure properties, reproductive cycles, viral diseases, type of virus	1. Week
Bacteria	They are almost everywhere!, Making of Yogurt	Structure properties, reproductive cycles, type of bacteria, economy of bacteria	2. Week
Fungi	Ecologic workers, Making of Bread	Body structure, reproductive cycles, type of fungi, fungi in ecosystem	3. Week
System-I	Movement system Asimo run robot	Type and function of skeletons, muscle. Mechanism of movement.	4. Week
	Digestive system Obesity, Cows that eat green grass and produce white milk	Organs of digestive system, main stages of digestion	5. Week
System-II	Circulatory system Heart attack, heart massage	Structure of heart and blood vessel, blood circulation	6. Week
	Respiratory system Smoke	Structure of lungs, breathing, gas exchange.	7. Week
	Excretory system Dialyzer, Kidney stone, drink beer frequently urinate	Structure of kidney, nephron and urine, main stages of excretory.	8. Week

### Data collection tools

#### Measuring of Students' achievement about the five biology topics.

Students' achievement of biology was measured using the five multiple choice test developed separately for each topic by researchers. The tests were piloted with a group of students in department of elementary learning education in Bayburt Education Faculty of Ataturk University at the second semester of 2006-2007 education years. Then modifications were made in terms of language and design of the test. The virus test has 0.7172, the bacteria test has 0.7776, the fungi test has 0.6476, the system-I has 0.7824, the system-II has 0.7158  $\alpha$  reliability coefficient. This level of reliability coefficient obtained for the achievement test indicated that the test could be considered satisfactorily reliable (McMillan and Schumacher 2001). The validity of multiple choice academic science achievement tests were supplied

by two professors of science education and three science teachers. The five biology topics tests has totally 107 questions and any question is a one point. The range of possible total scores for achievement test is between 0 and 107.

#### Scientific Process Skill Test (SPST)

The scale of scientific process skill was developed by Okey et al.(1982) and adapted into Turkish by Geban et al. (1992). It was used to control the effect of science process skills on achievement. Five different science processes were measured on the SPST: (1) identifying variables, (2) identifying and stating hypotheses, (3) operationally defining, (4) designing investigations, and (5) graphing and interpreting data. The SPST is a 36 multiple choice item instrument that includes the five aforementioned dimensions. The Cronbach alpha reliability coefficient of the Turkish version of this instrument is 0.81 (Doğruöz, 1998).

## RESULTS

### Undergraduates' achievements of the five biology topics

**Table 3.** Means and Standard Deviations

	Groups	Mean	SD	N	Skewness	Kurtosis
Virus pre test	Experimental	1.56	0.87	41	-0.317	-0.265
	Control	1.52	0.84	53	-0.354	-0.208
	Total	1.54	0.85	94		
Virus post test	Experimental	9.12	2.85	41	-0.409	-0.078
	Control	5.55	2.50	53	0.203	-0.767
	Total	7.11	3.19	94		
Bacteria pre test	Experimental	1.08	0.89	41	0.510	-0.025
	Control	1.16	0.96	53	0.429	-0.380
	Total	1.12	0.93	94		
Bacteria post test	Experimental	9.05	2.06	41	-0.465	-0.641
	Control	6.53	2.68	53	0.261	-0.191
	Total	7.63	2.72	94		
Fungus pre test	Experimental	2.90	2.17	41	0.473	-0.724
	Control	3.08	2.17	53	0.355	-0.835
	Total	3.00	2.16	94		
Fungus post test	Experimental	6.39	2.01	41	-0.665	0.968
	Control	4.57	2.24	53	-0.730	-0.360
	Total	5.36	2.32	94		
System I pre test	Experimental	1.63	1.05	41	-0.111	-0.456
	Control	2.52	0.52	53	0.467	0.848
	Total	2.13	0.91	94		
System 1 post test	Experimental	9.27	2.57	41	-0.081	-0.756
	Control	5.94	2.50	53	0.136	0.002
	Total	7.39	3.01	94		
System 2 pre test	Experimental	1.76	0.99	41	-0.487	-0.086
	Control	3.07	0.65	53	0.352	0.241
	Total	2.50	1.04	94		
System 2 post test	Experimental	12.54	3.30	41	0.357	0.545
	Control	6.42	2.81	53	0.209	-0.384
	Total	9.09	4.29	94		

Repeated measures MANOVA was conducted to assess if there was a difference between participants in the intervention group and participants in the control group over time in the amount of change in their scores on the biology achievements. Before the analysis, it was checked whether the assumptions of repeated measures MANOVA were met. Box's M test for the homogeneity of the covariance matrices indicated that the homogeneity of the variance matrices of dependent variables was met (Box's M = 82.36;  $F=1.32$ ;  $df_1=55$ ,  $df_2=23936$ ;  $p=0.056>0.05$ ). In addition, Levene's test for homogeneity of variances showed that the variances can be assumed as homogeneous because of the significance levels ranging from 0.056 to 0.81. The box plots created to explore whether the outliers are present in data showed that there were outliers at seven data points. These outliers were replaced by the mean of the data set. The symmetric shapes observed in the box plots and the skewness and kurtosis values changing between -1 and +1 (see table 3) indicated that the normality assumption of raw scores may be accepted. The mean scores and standard deviations of data for each dependent variable according to groups are presented in Table 3.

Repeated measures MANOVA indicated there were significant multivariate effects of group, Wilks' $\lambda=0.461$ ,  $F(5.88) = 20.54$ ,  $\eta^2=0.539$ ,  $p=0.000$  and time, Wilks' $\lambda=0.049$ ,  $F(5.88) = 343.99$ ,  $\eta^2=0.951$ ,  $p=0.000$ , as well as for the interaction between group and time, Wilks' $\lambda=0.275$ ,  $F(5.88) = 46.29$ ,  $\eta^2=0.725$ ,  $p=0.000$  according to the linear combination of dependent variables. Because the Box test about equality of covariance matrix of dependent variables meets the requirements of this, Wilks' $\lambda$  statistic was chosen as an appropriate statistic. In other words, the results mean that according to the linear combination of dependent variables, the difference between control and experimental group differs from pre-test to posttest. The interaction effect in-

dicated that the difference between the experimental and control group on the linear combination of the five dependent variables was different at pretest than it is at posttest. The values of  $\eta^2$  (eta squared) for group main effect, time main effect and interaction effect are quite high. The corresponding eta values are 0.734, 0.975 and 0.851, which are very large effects. To determine which levels of dependent variables these differences are, follow-up ANOVAs (Test of within subject contrasts) for each dependent variable (see Table 4) were conducted. As can be seen from this table, the main effect of time (change from pretest to posttest) is significant for all five dependent variables and also the interaction between group and time are statistically significant for all dependent variables. This indicates that the change over time is associated with the intervention. Moreover, the profile plots were created separately for each dependent variable clearly to reveal the statistically significant time-group interactions (Figure 1-5). As seen in figures 1-5, the lines of experimental and control groups are nonparallel and the slopes of lines are dissimilar. It is clear from the profile plots that there are significant increases in posttest scores in comparison with pretest scores for all five dependent variables. Again, it can be inferred from all plots that the increase in the posttest scores of the experimental group is higher than that of the control group and the difference between the groups is also statistically significant, suggesting the developing effect of the intervention in comparison with control group. The values of  $\eta^2$  (eta squared) for time main effect and interaction effect indicating the practice significance of the factor or interaction change from 0.116 to 0.866. The lowest values (0.116 and 0.197) belong to the topic fungus and bacteria in the time-group interaction, respectively. The corresponding Eta values are 0.34 and 0.44 which are about medium and large effect sizes, respectively.

**Table 4.** Test of Within Subject Contrasts

		Sum of Square	Freedom degree	Mean of Square	F	p	$\eta^2$
Time	Virus	1550.739	1	1550.739	415.378	0.000	0.819
	Bacteria	2056.735	1	2056.735	595.269	0.000	0.866
	Fungus	286.468	1	286.468	74.927	0.000	0.449
	System1	1413.872	1	1413.872	406.034	0.000	0.815
	System2	2306.354	1	2306.354	492.696	0.000	0.843
Time* Group	Virus	144.714	1	144.714	38.763	0.000	0.296
	Bacteria	77.801	1	77.801	22.518	0.000	0.197
	Fungus	46.106	1	46.106	12.059	0.001	0.116
	System1	205.298	1	205.298	58.957	0.000	0.391
	System2	638.29	1	638.290	136.355	0.000	0.597

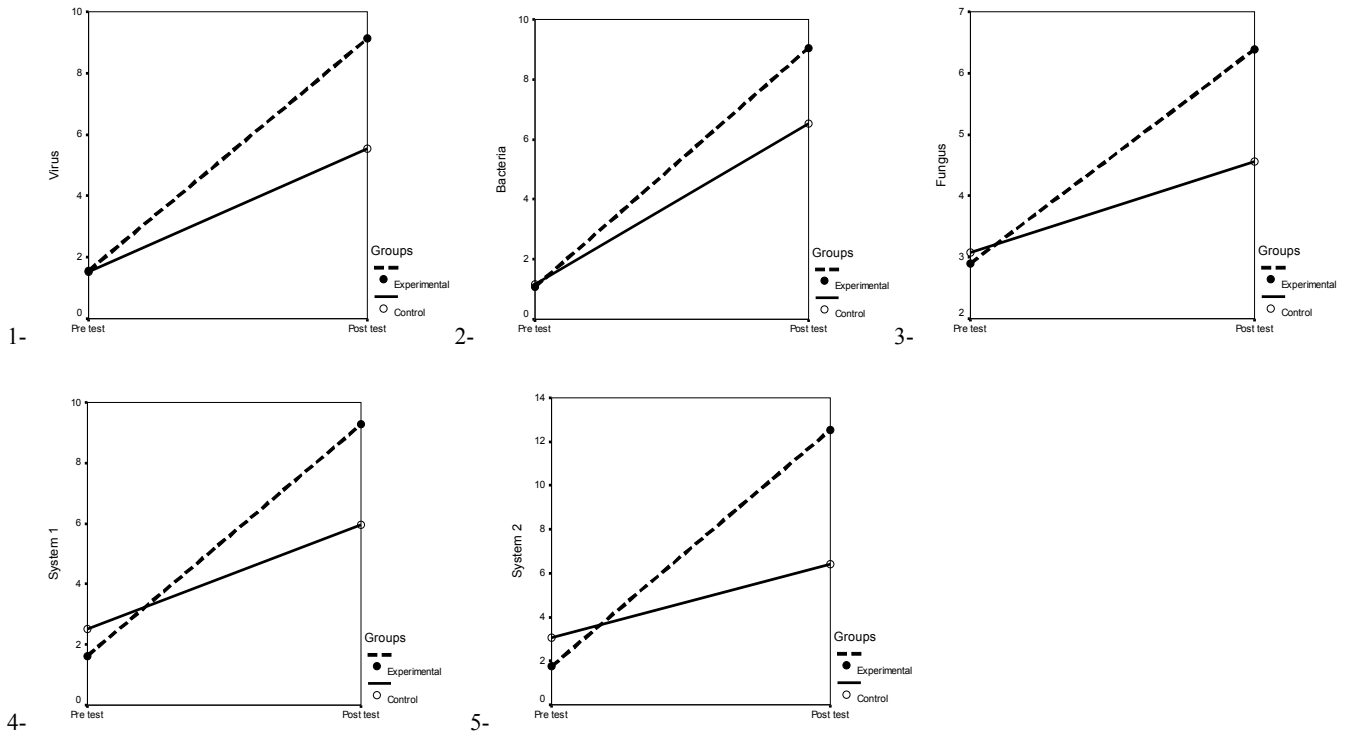


Figure 1-5. Profile plots of dependent variables

### Undergraduates' Scientific Process Skill

A t test was used to see if experimental group and control group scientific process skill. First, to explore whether there is a significant difference between ex-

perimental and control groups with respect to scientific process skills prior to the treatment, t test was performed. The findings are given in Table.5.

Table 5. Between Experimental and Control Groups Students' Pre Test Scores

Group	N	Mean	df	t	P
Experimental Group	41	20.05	3.77	1.137	.260*
Control Group	53	18.93	4.29		

\*p>0.05

T test showed no significant differences between experimental and control groups. Pre practice, mean pre test of experimental group is calculation as 20, 05 and mean

pre test of control group is 18. 93. The differences among experimental and control groups on post practice were measured by t test. The results are given in Table.6.

Table 6. Between Experimental and Control Groups Students' Post Test Scores

Group	N	Mean	df	t	P
Experimental Group	41	20.30	3.89	7.357	.000*
Control Group	53	11.60	5.75		

\*p<0.05

The p-value .000, less than 0.05, indicates that there is significant different between experimental and control groups. A scientific process skill of experimental group is higher than scientific process skill of control group.

## DISCUSSION

In accordance with the first research hypothesis, there are significant differences between experimental and control group students regarding their academic achievement. Repeated measures MANOVA revealed that there are significant differences in favour of experimental group students (Table.4). Time \* Group has statistically significant F ratios for five biology subject (virus  $F=38.763$ ,  $p=0.000$ , partial  $\eta^2=0.296$ ; bacteria  $F=22.518$ ,  $p=0.000$ , partial  $\eta^2=0.197$ ; fungi  $F=12.059$ ,  $p=0.001$ , partial  $\eta^2=0.116$ ; system-I  $F=58.957$ ,  $p=0.000$ , partial  $\eta^2=0.391$ ; system-II  $F=136.355$   $p=0.000$ , partial  $\eta^2=0.597$ ). The experimental group students' academic achievement is higher than the control group's (Table 3, Figure1-5). This difference may be the result of contexts used by experimental group students.

Context-based approach is gaining popularity throughout the world. The results of this investigation support the findings of several recent studies. Context based learning indicate positive effects the teaching and learning situation in the classroom and the professional development (Nentwig et al. 2007). Holman and Pilling (2004) suggest that the context based course succeeded in increasing students' interest. The results are backed up by a comparison of the two groups of students' performance: the average mark was 48.5% with the traditional course in 2000 and 61.3% with the context based course in 2001. Gutwill-Wise (2001), Bennett and Lubben (2006), Murphy and Whitelegg (2006) indicate that students who had followed the context-based approach emerged with a better understanding of science than their peers who had followed a traditional approach.

In accordance with the second research hypothesis, there is difference between these groups regarding scientific process skill test. First, there isn't a significant difference between experimental and control groups with respect to scientific process skill prior to the treatment and  $p=0.260$  (Table.5). The differences among experimental and control groups on post practice were measured by t test. There are significant differences in favour of experimental group students  $p=0.000$  (Table.6). This difference may be the result of contexts used by experimental group students. Scientific pro-

cess skills can be developed in a real-life environment closer to that of practicing scientists (Chiu, 2002). Context-based approach creates opportunities in the classroom for connections between biology concepts and the real world (Bennett, 2003).

Context based approach motivate students to learn science and understand its societal significance, teach them fundamental concepts of chemistry, lead them to discover the theoretical and practical significance of chemistry, equip them to locate information and address technical issues, develop analytical skills, critical judgement, and the ability to assess risks and benefits and evaluate information, provide hands-on experience with chemical phenomena (Schwartz, 2006).

Student comments indicated that context based approach supplied a broadened perspective on the nature and process of science and were more critical of data obtained using scientific methods (Kegley et al., 1996). The student reported real-world connections between chemistry concepts and contexts, found her engagement in the context-driven tasks interesting and productive, and identified connected sequences of concepts across the contexts studied. Despite difficulties for teachers who are required to shift pedagogies, the student's lived experiences and outcomes from a context-based program provide some encouragement in working through these issues (King et al. 2007).

## CONCLUSIONS

The aim of this study is to determine effect of context based learning towards student's biology success and student's scientific process skill. We found that students in experiment group emerged with a better understanding of biology than their peers in control group. Scientific process skill surveys found that students in experiment group have more scientific process skill than students in control group. They thought that the learning method was effective, especially in comparison to the more traditional. Moreover, context based approach encourages group work and some additional skills such as discussion, problem-solving, individual researches, team working and self directed leaning skills. We are encouraged by the results of the context based approach and believe it provides a formula for increasing the scientific process skill and understanding of a biology subject without sacrificing rigor or quality of learning. The context based approach is regarded as being appropriate to achieve these objectives.



Context-based approach has demonstrated their utility and is generally well established. As a result of these findings, it may advise to teach of biology using context materials. Because increasing scientific process skill and understanding for learning biology is the reason for using this approach, appropriate contexts for students should be selected. Teachers might give well-defined research problems, completed questions, obvious hypotheses, receipt-like methods, and needed equipment to the pupils in order to save time. Teachers should offer pupils the possibility to plan their own investigations, where they make their own questions and hypotheses, choose methods and necessary equipment, discuss about the means for ensuring reliability and the ways of scientific reporting. In that way the pupils can adopt scientific skills, which mean learning some fundamental features of the nature of science, and, consequently, even deepen their conceptual understanding of natural phenomena.

## REFERENCES

- Bennett, J., 2003. *Teaching and Learning Science*, New York USA, Continuum publishes.
- Bennett, J., Holman, J., 2003. Context-based approaches to the teaching of chemistry: what are they and what are their effects? *Chemical Education: Towards Research-Based Practice*, Eds: Gilbert, J.K., Jong De O., Justi, R., Treagust, D., F., Van Driel, J., H., Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 165-185.
- Bennett, J., Campbell, B., Hogarth, S., Lubben, F. 2005. A systematic review of the effects of context-based and STS approaches in science teaching. In C. Kasanda, L. Muhammed, S. Akpo and E. Ngololo (Eds): *Proceedings of the 13th Annual Conference of the Southern African Association for Research in Mathematics, Science and Technology Education*, Windhoek, Namibia. Pp. 53-58.
- Bennett, J., Lubben, F. 2006. Context based chemistry: the salters approach. *International Journal of Science Education*, 28 (9), 999-1015.
- Chiu, C., H., 2002. The effects of collaborative teamwork on secondary science *Journal of Computer Assisted Learning* 18, 262-271.
- Doğruöz, P., 1998. *Effect of Science Process Skill Oriented Lesson on Understanding of Fluid Force Concepts*, Master Thesis, The Middle East Technical University, Ankara.
- Dong, Z.Y., 2005. Improving learning in undergraduate control engineering courses using context-based learning models. *International Journal of Engineering Education* 21 (6), 1076-1082
- Gilbert, J. K. 2006. Context based chemistry education on the nature of "context" in chemical education. *International Journal of Science Education*, 28 (9), 957-976.
- GutWill-Wise, J., P., 2001. The impact of active and context based learning in introductory chemistry courses: an early evaluation of the modular approach. *Journal of Chemical Education*, 78 (5), 684-690
- Harlen, W. 2000. *Teaching, Learning & Assessing Science 5-12*. Paula Chapman Publishing Ltd.
- Holman, J., Pilling, G., 2004. Thermodynamics in context: a case study of contextualized teaching for undergraduates. *Journal of Chemical Education*, 81 (3), 373-375
- Kegley S., Stacy, A., Gutwill J. P., 1996. *Environmental Chemistry in the General Chemistry Laboratory, Part II: Evaluation of an Alternative Curriculum*. *The Chemical Educator*, 1 (4), 1-20
- King, D., Bellocchi, A., Ritchie, S. M., 2007. Making connections: learning and teaching chemistry in context. *Research in Science Education* DOI 10.1007/s11165-007-9070-9
- Martin, R. E., Sexton, C., Wagner, K., Gerlovich, J., 1994. *Teaching Science for All Children*. Boston: Allyn and Bacon.
- McMillan, J. H., Schumacher, S. 2001. *Research in education: A conceptual introduction*, (p.245), 5th Ed., New York, NY: Longman
- Murphy, P., Whitelegg, E., 2006. *Girls in the Physics Classroom: A Review of the Research on the Participation of Girls in Physics*. Institute of Physics Report.
- Nentwig, P. M., Parchmann, I., Grasel, C., Ralle, B., 2007. Chemie im Kontext: situating learning in relevant contexts while systematically developing basic chemical concepts. *Journal of Chemical Education*, 84 (9), 1439- 1444
- Pilot, A., Bulte, A. 2006. Why do you need to know context based education. *International Journal of Science Education*, 28 (9), 953- 956
- Ramsden, J. M., 1997. How does a context-based approach influence understanding of key chemical ideas at 16+?. *International Journal of Science Education*, 19 (6), 697-710
- Schwartz, A. T. 2006. Contextualized chemistry education: the American experience. *International Journal of Science Education*, 28 (9), 977- 998.
- SNAB, <http://www.advancedbiology.org/> retrieved on 10.01.2006.
- Taconis, R., Ferguson-Hessler, M.G.M., Broekkamp, H. 2000. *Teaching Science Problem Solving: An Overview of Experimental Work*. *Journal of Research in Science Teaching*, 38, 442-468.
- Tan, M., Temiz, B. K., 2003. Fen öğretiminde bilimsel süreç becerilerinin yeri ve önemi. *Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi* Yıl: (1) Sayı:13



## Zaman Serileri Analizi ve Trafik Kazası Verilerine Uygulanması

Şenol ÇELİK<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmanın amacı, Türkiye’de trafik kazalarının zaman serileri ile analizi edilmesi ve en uygun zaman serisi modelinin belirlenerek gelecek döneme ait kaza sayısı tahmininin yapılmasıdır. TÜİK kayıtlarından 1955-2012 yılları arasındaki Türkiye’de trafik kaza sayısı verilerinden bir zaman serisi oluşturulmuştur. Çalışmada, serinin otokorelasyon fonksiyonu grafiğinden kendisi ve birinci farkının durağan olmadığı, ikinci fark alındıktan sonra serinin durağan hale geldiği görülmüştür. Durağanlık testi için genişletilmiş Dickey-Fuller testi kullanılmıştır. Model uygunluğunun belirlenmesi için otokorelasyon grafiğinin beyaz gürültüye sahip olup olmadığına ve Box-Ljung testinin sonuçlarına bakılmıştır. Denenen modellerden parametre tahminleri anlamlı bulunan ve Akaike bilgi kriteri (AIC) ile Schwartz Bayesci bilgi kriteri (BIC) değerleri en küçük olan model tahminleri yapılmıştır. Trafik kazaları için belirlenen en uygun tahmin modeli ARIMA (0, 2, 3) şeklinde ifade edilen bütünleşik üçüncü dereceden hareketli ortalama modelidir. Bu modele göre 2013-2020 yılları arasında Türkiye’de trafik kazalarının devamlı artış göstererek 2013 yılında 1421791 ve 2020 yılında ise 2049307 olacağı tahmin edilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Zaman serileri, otokorelasyon, ARIMA, trafik kazaları



## Time Series Analysis and Its Applications to Data on Traffic Accidents

**ABSTRACT:** The purpose of this study is to analyze the road traffic accidents in Turkey through time series and to predict the number of the prospective road traffic accidents by determining the most appropriate time series model. A time series was created with the data from the records of Turkish Statistical Institute related to the numbers of the road traffic accidents happened in Turkey between 1955 and 2012. It was seen in the study that the difference of the series itself and its first difference from the autocorrelation function graph were not stable and the series became stable after the second difference was taken. Augmented Dickey-Fuller test was carried out for the stability test. In order to define the model appropriateness, whether the autocorrelation graph had white noise or not and the results of Box-Ljung test were taken into consideration. Model predictions were made from previously tested models whose parameter predictions were significant and Akaike Information Criterion (AIC) and Schwartz Bayesian Information Criterion (BIC) values were the lowest. The most appropriate prediction model defined for the road traffic accidents is the one called ARIMA (0, 2, 3) which is an integrated moving average model with a third degree mobility. In accordance with this model, it is predicted that the road traffic accidents in Turkey will increase consistently from 2013 to 2020 and the number in 2013 will be 1421791 and 2049307 in 2020.

**Keywords:** Time series, autocorrelation, ARIMA, traffic accidents

<sup>1</sup> Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni, Ankara, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Şenol ÇELİK, senolcelik95@mynet.com

## GİRİŞ

Zaman serileri, istatistik, ekonomi, jeofizik, meteoroloji, tıp, tarım, biyoloji alanlarında elde edilen zaman bağılı verilerin analizinde yaygın kullanılan bir analiz yöntemidir. Aylık trafik kaza sayısı, aylık enflasyon oranı, yıllık ihracat ve ithalat miktarları, yıllık yatırım ve GSMH gelirleri, yıllık işsizlik oranı, aylık yağış miktarı, hayvan sayısı gibi veriler zaman serilerine birer örnektir. Bütçe hazırlıklarında elde edilen tahminler bir sonraki yıl için bütçe planı hazırlanması açısından gereklidir. Faiz oranı ile enflasyon arasındaki ilişkiyi incelemek için zaman serilerinden faydalanılır. Her türlü devlet, yatırım ve ekonomik büyüme programlarını belirlemek için ekonomik verilerin zaman serilerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlara göre belirlemek ister. Bir bölgede yetiştirilen ürünlerin mevsimlere göre üretim ve satış miktarları belirlenerek buna göre üretim ve satış planlaması yapmak daha uygun olur. Ayrıca trafik kazası verilerinde de zaman serisi modelleri uygulanarak sonraki yıllar için kazanın azaltılması yönünde çalışmalar yapılabilir.

Zaman serilerinde amaca ulaşmak için çok sayıda ve güvenilir veriye ihtiyaç duyulur. Bu verilerden iyi sonuç çıkarmak için, zaman serileri için gerekli varsayımların sağlanması gerekir. Zaman serileri ile ilgili olarak şimdiye kadar ekonomide, borsada, dış ticarete, tarımda, hayvancılıkta, meteorolojide, ulaşım, trafikte ve diğer birçok alanda çeşitli verilerle yapılmış çalışmalar mevcuttur.

Zaman serileri çalışmasında modelin iyi belirlenmesi ve belirlenen modelin veriye uygunluğu önemlidir. Yanlış belirlenen bir model iyi sonuçlar vermez. Model belirleme aşamasından sonra belirlenen modelin veriye uygunluğu test edilmelidir. Uygun modelin oluşturulmasıyla sağlıklı tahminlerde (öngörüde) bulunulabilir.

Verdiği zarar göz önüne alındığında, diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizin de en önemli sorunlarından biri trafik kazalarıdır. Trafik kazaları her yıl binlerce insanın ölmesine ve yüzbinlerce insanın yaralanmasına neden olmaktadır. Trafik güvenliğini sağlamak için doğru ve tam hazırlanmış trafik istatistikleri; trafik kazalarını azaltmaya yönelik etkinliklere yol gösterici olacaktır. Bu da yapılacak istatistik analizlerle mümkün olmaktadır.

Örneğin Akkaya ve Altıntaş'ın (2001) çalışmalarında, karayollarında kazaların ve hasarların

zaman serisi analizleri ile yıllık ortalama artış trendleri bulunmuş; ayrıca kaza sayıları ile yolcu ve taşıt sayıları arasında karayolları için regresyon analizleri yapılmıştır. 1989-1999 dönemi için yapılan istatistik zaman serisi analizi sonuçlarına göre, son 11 yılda trafik kazaları yılda ortalama yüzde 17 oranında artış göstermiştir. Atalay, Tortum ve Gökdağ'ın (2012) çalışmalarında, 1977-2006 yılları arasında meydana gelen aylık trafik kaza verileri (şehir içi ve şehir dışı toplamı) kullanılarak zaman serisi analiz yöntemi ile modelleme yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda çalışma döneminde kullanılan verilere göre en uygun modelin ARIMA (4, 1, 4) olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı Türkiye'de trafik kazalarının zaman serilerinin analizinin yapılması, uygun zaman serisi modelinin belirlenmesi ve geleceğe yönelik kaza tahmininin yapılmasıdır. Kaza tahmininin belirlenmesi, ülkemizde trafik kazalarının azaltılması, trafik güvenliğinin sağlanması ve trafik için yapılacak projelerle ilgili genel trafik politikasına yön verilmesi açısından önemlidir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Araştırmanın materyali Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)'nin internet adresinde yer alan ve yayınlanmış olan "İstatistik Göstergeler 1923-2011" ve "Karayolu Trafik Kaza İstatistikleri" adlı kaynaklarda bulunan 1955-2011 yılları arası trafik kazalarıdır. 2012 yılına ait bilgiler [www.trafik.gov.tr](http://www.trafik.gov.tr) internet adresinden derlenmiştir.

### Yöntem

Bu çalışmada yıllık verilere ilişkin olarak ARIMA modelleri kullanıldığından, söz konusu modeller için kısa bir açıklama yapılacaktır. Zaman serileri kesikli, doğrusal ve stokastik süreç içeriyorsa ARIMA modeli olarak adlandırılır (Özmen, 1989; Kutlar, 2005). Bu modeller otoregresif, hareketli ortalama ve otoregresif hareketli ortalama modeli olarak 3 şekildedir. Otoregresif model,

$$X_t = f_1 X_{t-1} + f_2 X_{t-2} + \dots + f_p X_{t-p} + e_t$$

şeklinde (Wei 2006), hareketli ortalama modeli (MA),

$X_t = m + e_t - q_1 e_{t-1} - q_2 e_{t-2} - \dots - q_q e_{t-q}$   
şeklinde (Montgomery et al., 1990) ve otoregresif

hareketli ortalama modeli ise, hem AR (p) hem de MA(q) bileşenleri olmak üzere ARMA (p, q) modeli olarak (Sevüktekin ve Nargeleçekenler, 2010)

$$X_t = f_1 X_{t-1} + f_2 X_{t-2} + \dots + f_p X_{t-p} + e_t - q_1 e_{t-1} - q_2 e_{t-2} - \dots - q_q e_{t-q}$$

şeklinde gösterilir (Cryer, 1986). Zaman serileri analizinin uygulanabilmesi için serilerin durağan olması ve tahmin edilen modelin hata terimlerinin beyaz gürültü (white noise) özelliğini sağlaması gerekir.  $e_t$  her biri sıfır ortalamalı ve  $s^2$  varyanslı bir rasgele değişkenler dizisi ise,  $e_t$  aynı kovaryans fonksiyonlu olarak bağımsız

ve aynı dağılıma sahip seriler beyaz gürültü serisidir ve  $e_t \sim WN(0, s^2)$  ile gösterilir (Brockwell and Davis, 1996). Herhangi bir  $X_t$  zaman serisi,  $E(X_t) = m$ ,  $V(X_t) = s^2$  ve  $Cov(X_t, X_{t+h})$  kovaryansı sadece h'ye bağlı ise durağandır (Günay ve ark., 2007). Durağan bir zaman serisinin otokorelasyon fonksiyonu (ACF)

$$r(h) = \frac{\sum_{t=h+1}^n (X_t - \bar{X}_t)(X_{t+h} - \bar{X}_t)}{\sum_{t=1}^n (X_t - \bar{X}_t)^2}$$

şeklinde (Akdi, 2010), h'nci kısmi otokorelasyonu (PACF) ise

$$P_h = \frac{g(h) - a_1 g(h-1) - a_2 g(h-2) - \dots - a_{h-1} g(1)}{g(0) - a_1 g(1) - a_2 g(2) - \dots - a_{h-1} g(h-1)} = \frac{r(h) - a_1 r(h-1) - a_2 r(h-2) - \dots - a_{h-1} r(1)}{1 - a_1 r(1) - a_2 r(2) - \dots - a_{h-1} r(h-1)}$$

şeklinde (Wei, 2006) tanımlanır.

Durağan olmayan bir zaman serisini durağan hale getirmek için serinin genellikle 1 veya 2 defa farkı alınır. Böyle serilere uygulanan modellere entegre

modeller denir. Oturegresif entegre hareketli ortalama modeli ARIMA (p, d, q) şeklinde gösterilir (Box ve Jenkins 1976). Genel olarak ARIMA (p, d, q) modeli

$$(1 - f_1 B - f_2 B^2 - \dots - f_p B^p)(1 - B)^d X_t = (1 - q_1 B - q_2 B^2 - \dots - q_q B^q) e_t$$

şeklinde olmaktadır (Kadılar, 2009). Daha açık şekilde, ARIMA(p,d,q) süreci

$$X_t = (1 + f_1)X_{t-1} + (f_2 - f_1)X_{t-2} + (f_3 - f_2)X_{t-3} + \dots + (f_p - f_{p-1})X_{t-p} - f_p X_{t-p-1}$$

$$+ e_t - q_1 e_{t-1} - q_2 e_{t-2} - \dots - q_q e_{t-q}$$

şeklinde yeniden yazılabilir (Cryer, 1986).

Modelin uygunluğu için, en çok kullanılan testlerden Box ve Ljung tarafından önerilen Box-Ljung

Q testi,  $Q = n(n+2) \sum_{h=1}^k \frac{\hat{r}^2(h)}{n-h}$  ile yapılır (Brockwell

and Davis, 2006). Burada h, gecikme sayısını, p ve q ise ARIMA modelinin derecesini, n gözlem sayısını,

$\hat{r}^2(h)$  ise kalıntıların otokorelasyon katsayısını ifade eder (Bowerman and O'Connell, 1993). Hesaplanan kalıntıların Q istatistiği n-p-q serbestlik derecesi ile  $c^2$

dağılımına sahiptir (Pindyck and Rubinfeld, 1991). Modelin belirlenmesinde, seriye en uygun modelin seçimi için Akaike bilgi kriteri (AIC) ve Schwartz Bayesci bilgi kriteri (BIC) gibi kriterler geliştirilmiştir. Akaike bilgi kriteri,  $AIC = n \ln \hat{\sigma}_e^2 + 2M$  formülü ile (Wei, 2006), Schwartz Bayesci bilgi kriteri (BIC),  $BIC = n \ln \hat{\sigma}_e^2 + M \ln n$  formülüyle (Cooray, 2008) veya  $BIC = \ln \hat{\sigma}_e^2 + M \ln n/n$  şeklinde verilmektedir (Shumway and Stoffer, 2006). Burada, M modelin parametre sayısıdır ve  $M=p+q+1$ 'dir. Denenen modellerin içinde hangisinin AIC ve BIC değeri küçükse en uygun model kabul edilir. Verilere uygun bir modelde öngörüler yapılırken geçmiş zamanlardaki gözlem değerleri kullanılarak rasgele değişkenin gelecekte alacağı değerler için tahminde bulunulur.

Zaman serisinde durağanlığı belirlemek için birim kök testlerinin de uygulanmasında fayda vardır. En yaygın olarak kullanılan birim kök testlerinden biri Genişletilmiş Dickey-Fuller testi (ADF)'dir. ADF eşitliğinin genel hali Dickey ve Fuller (1981) tarafından

$$\text{ele alınan } \nabla X_t = b_0 + b_1 t + g_1 X_{t-1} + \sum_{i=1}^h g_{2i} \nabla X_{t-i} + e_t \text{ denklemdir.}$$

## BULGULAR

Türkiye'de 1955-2012 yılları arasındaki trafik kazası sayılarının zaman serisi modeli incelenmektedir. Önce zaman serisinin grafiği verilmiştir (Şekil 1). Şekil 1'de serinin bir trende sahip olduğu görülmektedir. Daha net sonuç alabilmek için Şekil 2 ve Şekil 3'de serinin ACF ve PACF grafikleri verilmiştir. ACF grafiğinden serinin trende sahip olduğu görülmektedir. Seriyi trendden arındırmak için serinin birinci farkları alınmıştır. Şekil 4 ve Şekil 5'de verilen serinin birinci farklarının ACF ve PACF grafikleri elde edilir. Serinin birinci farkının ACF grafiğinden serinin trendden arınmadığı ve serinin durağan hale gelmediği görülmektedir. Bu nedenle serinin ikinci farkının da alınması gerekir. İkinci farkı alınan serinin ACF ve PACF grafikleri Şekil 6 ve Şekil 7'de sunulmuş olup ACF grafiğine göre serinin durağan hale geldiği görülmektedir. Serinin ikinci farkı alındığı için  $d=2$  olmaktadır. ACF grafiğinde ilk 3 değer güven sınırlarını aştığından önemli olup 4'ncü gecikme değerinden itibaren düşüşe geçmektedir. PACF grafiğinde ise 1'nci gecikmeden 2'nci gecikmeye geçildiğindeki ilişki miktarı azalmaktadır. Ancak ACF

grafiğindeki ilişki miktarını azalışı ve sifıra yaklaşması PACF grafiğine göre daha hızlıdır. Bu nedenle model hareketli ortalama (MA) modelidir. Bu nedenle  $p=0$  ve  $q=3$  olmaktadır. Dolayısıyla ACF ve PACF grafiklerine göre seriye uygun model ARIMA (0, 2, 3) olmaktadır. Ayrıca durağanlığı test etmek için Genişletilmiş Dickey-Fuller (ADF) testi yapılmıştır. ADF testine göre benzer şekilde orijinal serinin (Çizelge 1) ve serinin birinci farkının (Çizelge 2) durağan olmadığı yani birim kök içerdiği, serinin ikinci farkının ise durağan hale geldiği yani birim köklü seri olmadığı görülmüştür (Çizelge 3). Çizelge 1'de 1955-2012 dönem aralığında Türkiye için trafik kazaları serisi birim kök içermektedir. Yapılan analizlerin istatistiksel anlamda güvenli olabilmesi için serinin birim kökten arındırılması gerekmektedir. Bunun için trafik kazası serisinin birinci dereceden farkı alındıktan sonra yapılan birim kök testi sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Yapılan birim kök testi sonuçlarına göre, p değerinin yine büyük olduğu görülmektedir. Bu durumda serinin birim kökten arınmadığı ve ikinci farkının alınması gerekmiştir. Serinin ikinci dereceden farkı alındıktan sonra yapılan birim kök testi sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Trafik kazası serisinin ikinci dereceden farkı alındıktan sonra yapılan birim kök testi sonuçlarına göre, p değeri küçülmüştür. Dolayısıyla seri birim kökten arındırılmıştır yani durağan hale gelmiştir.

ARIMA (0, 2, 3) modelinin parametrelerini oluşturan katsayılar Çizelge 4'de verilmiştir. Bu çizelgeye göre MA terimi yani q'nın bütün katsayılarının anlamlılık değeri 0.05'ten küçük olduğu için parametre değerleri anlamlı bulunmuştur. Serinin hata terimleri güven sınırları içinde yer aldığından beyaz gürültü serisidir (Şekil 8). Bu durumda seriye uygun olan ARIMA (0, 2, 3) modeline ait denklem,

$$(1 - B)^2 X_t = (1 - q_1 B - q_2 B^2 - q_3 B^3) e_t$$

şeklinde olup, açık şekli ise,

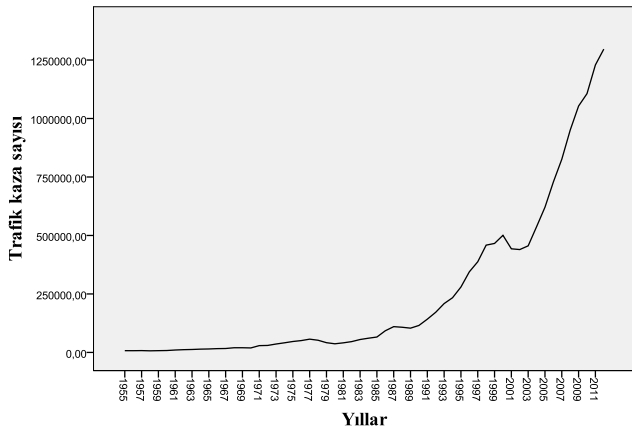
$$X_t = 2X_{t-1} - X_{t-2} + e_t - q_1 e_{t-1} - q_2 e_{t-2} - q_3 e_{t-3}$$

dir. Elde edilen bilgiler denklemde yerine konduğunda,

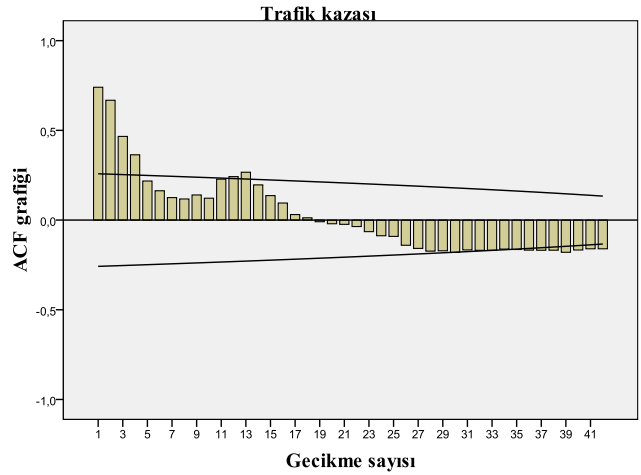
$$X_t = 2X_{t-1} - X_{t-2} - 0.405e_{t-1} + 0.365e_{t-2} - 0.679e_{t-3} + e_t$$

şeklindeki bütünleşik üçüncü dereceden hareketli ortalama modeli elde edilir.

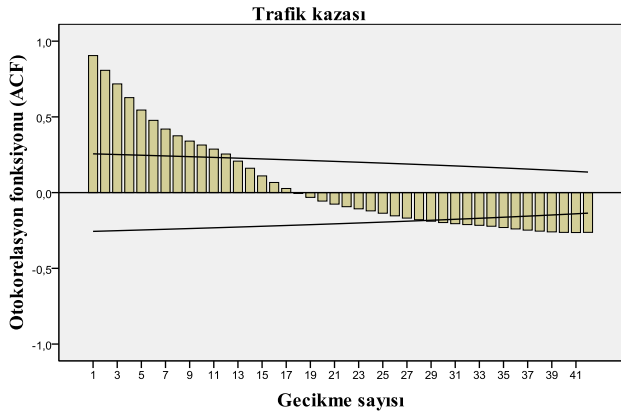
Bu modele göre, 2013-2020 yılları arası trafik kazası tahminleri Çizelge 7'te verilmiştir.



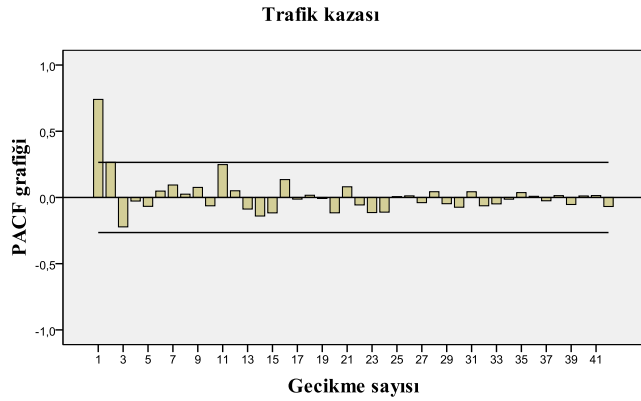
Şekil 1. Türkiye’de 1955-2012 yılları arası trafik kazaları serisinin zaman serisi grafiği



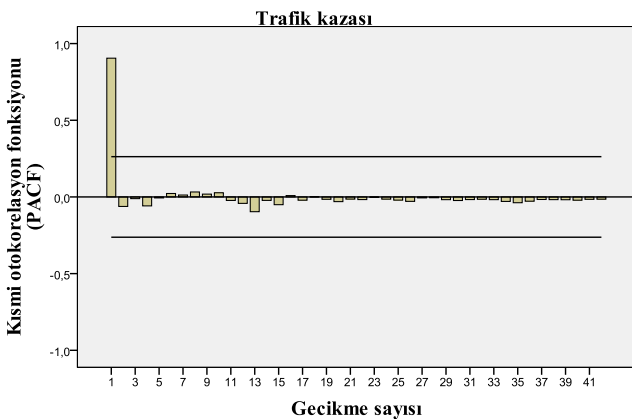
Şekil 4. Türkiye’de 1955-2012 yılları arası trafik kazası serisinin birinci farkının ACF grafiği



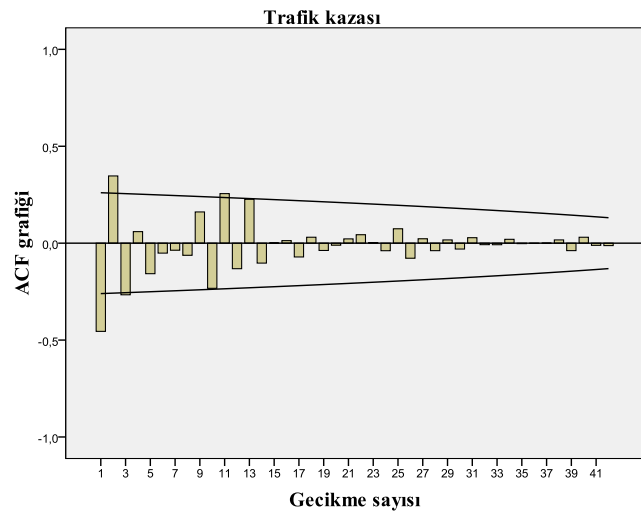
Şekil 2. Türkiye’de 1955-2012 yılları arası trafik kazası serisinin ACF grafiği



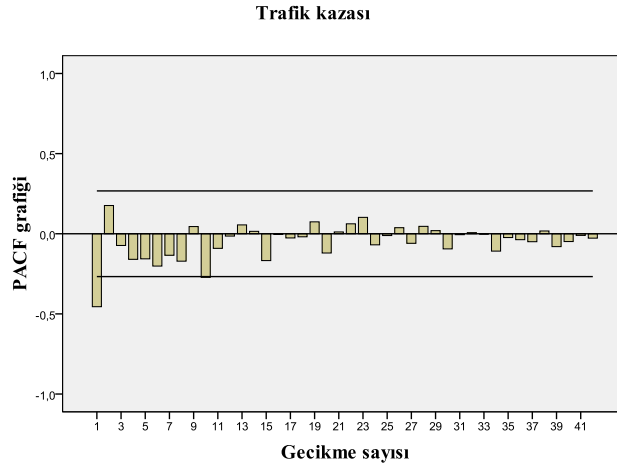
Şekil 5. Türkiye’de 1955-2012 yılları arası trafik kazası serisinin birinci farkının PACF grafiği



Şekil 3. Türkiye’de 1955-2012 yılları arası trafik kazası serisinin PACF grafiği



Şekil 6. Türkiye’de 1955-2012 yılları arası trafik kazası serisinin ikinci farkının ACF grafiği



**Şekil 7.** Türkiye’de 1955-2012 yılları arası trafik kazası serisinin ikinci farkının PACF grafiği

**Çizelge 1.** Trafik kazaları serisi birim kök testi

	t istatistiği	Olasılık değeri*
Genişletilmiş Dickey-Fuller test istatistiği	3.444763	1.0000
Test kritik değerleri		
% 1 düzeyinde	-3.557472	
% 5 düzeyinde	-2.916566	
% 10 düzeyinde	-2.596116	

\*MacKinnon (1996) tek taraflı p değerleri

**Çizelge 2.** Trafik kazaları birinci fark serisi birim kök testi

	t istatistiği	Olasılık değeri*
Genişletilmiş Dickey-Fuller test istatistiği	-1.841239	0.3571
Test kritik değerleri		
% 1 düzeyinde	-3.557472	
% 5 düzeyinde	-2.916566	
% 10 düzeyinde	-2.596116	

\*MacKinnon (1996) tek taraflı p değerleri

**Çizelge 3.** Trafik kazaları ikinci fark serisi birim kök testi

	t istatistiği	Olasılık değeri*
Genişletilmiş Dickey-Fuller test istatistiği	-11.85570	0.0000
Test kritik değerleri		
% 1 düzeyinde	-3.555023	
% 5 düzeyinde	-2.915522	
% 10 düzeyinde	-2.595565	



**Çizelge 4.** Uygun modelin parametre tahminlerinin anlamlılığı

Parametreler	Katsayılar	Standart hata	tta	Anlamlılık (p<0,05)
Sabit	1661.968	831.205	1.999	0.051
Fark	2			
MA (1) ( $q_1$ )	0.432	0.114	3.798	0.000
MA (2) ( $q_2$ )	-0.360	0.127	-2.846	0.006
MA (3) ( $q_3$ )	0.693	0.126	5.512	0.000

ARIMA (0, 2, 3) modeline ilişkin hata değerlerinin yani artıkların otokorelasyon değerleri aşağıdaki gibidir.

Bu otokorelasyon değerlerinden yararlanarak 0.05 önemlilik düzeyinde Box-Ljung testi ile modelin uygunluğu test edilmiştir.

**Çizelge 5.** Hata terimlerinin otokorelasyon değerleri

h	1	2	3	4	5	6	...	18
$\hat{r}(h)$	-0.036	0.045	0.011	0.061	-0.081	-0.149	...	0.028

$$Q = n(n+2) \sum_{h=1}^k \frac{\hat{r}^2(h)}{n-h} = 58(60)(0.0039) = 13.381$$

$c_{0,025;9}^2 = 19.023$  dir. Çizelge 5'te verilen hata terimlerinin otokorelasyon değerleri ile ilgili verilenler

formülde yerine konarak hesaplandığında  $13,381 < 19,023$  olduğundan sıfır hipotezi kabul edilir ve modelin uygun olduğu sonucuna ulaşılır. Çizelge 4'te verilen parametre tahminlerinin anlamlılığı ile birlikte serinin hangi modele uygun olduğunun daha açık belirlenmesi için AIC ve BIC değerleri hesaplanarak Çizelge 6'te verilmiştir.

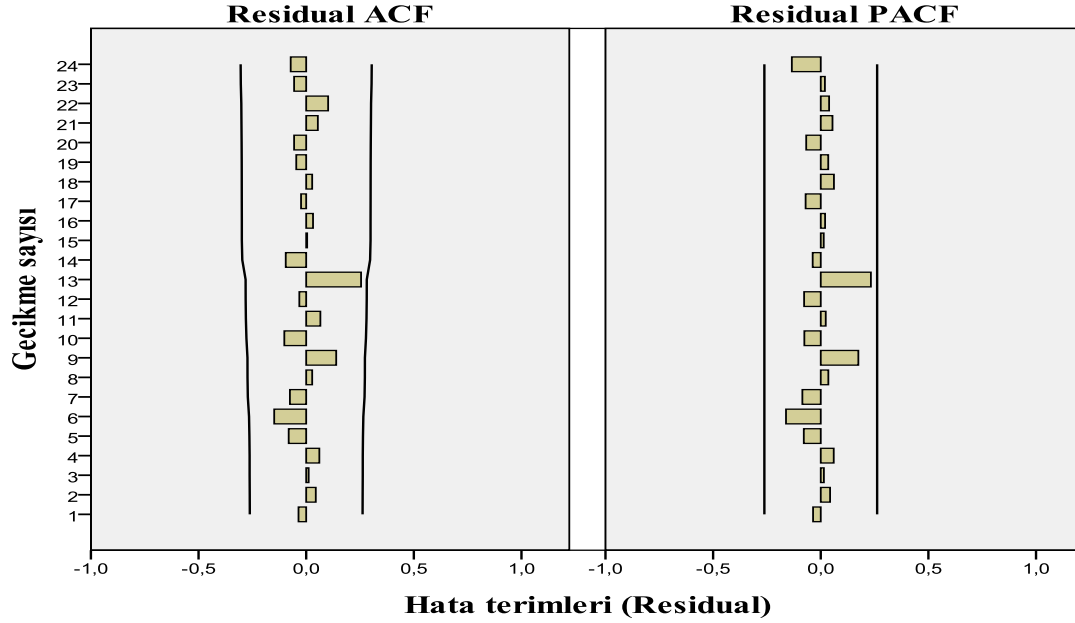
**Çizelge 6.** Modeli belirlemede hesaplanan AIC ve BIC değerleri

ARIMA Modeli	AIC	BIC
(0,2,1)	23.061	23.134
(0,2,2)	23.033	23.141
<b>(0,2,3)</b>	<b>22.763</b>	<b>22.908</b>
(1,2,0)	22.972	23.009
(2,2,0)	22.995	23.105
(3,2,0)	23.034	23.182
(1,2,1)	22.979	23.089
(1,2,2)	22.984	23.130
(2,2,1)	23.025	23.173
(2,2,2)	23.016	23.201

Bu sonuçlara göre AIC veya BIC değerleri en küçük olan ARIMA (0, 2, 3) modeli, seri için en uygun modeldir.

Çizelge 7. 2012-2020 yılları arası trafik kazası tahmini (öngörüsü)

Yıllar	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Tahmin	1421	14996	15870	16761	17669	18594	19535	20493
	791	17	77	99	83	29	37	07



Şekil 8. Hata serisinin ACF ve PACF grafikleri

## SONUÇ

Bu çalışmada, trafik kazalarına ilişkin zaman serisi analizi yapılarak kaza modeli oluşturulmuş ve geleceğe dönük kaza tahmininde bulunulmuştur. Araştırmanın sonuçları aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Zaman serileri analizi olan ARIMA modelleri ile elde edilen bulgularda, 1955-2012 dönemi için trafik kazaları ARIMA (0, 2, 3) şeklinde modellenmiştir. Serinin otokorelasyon fonksiyonu grafiğine bakılarak serinin ve serininin birinci farkının durağan olmadığı, ikinci farkı alındıktan sonra durağan hale geldiği görülmüştür. Daha iyi sonuç alabilmek amacıyla serinin durağan olup olmadığını belirlemek için Genişletilmiş Dickey-Fuller (ADF) birim kök testi yapılmıştır. ADF testi sonucunda serinin ve birinci farkının birim köklü olduğu ancak ikinci farkının birim kökten arındırıldığı yani durağan olduğu görülmüştür. İkinci farkı alınan seri için belirlenen ARIMA (0, 2, 3) modeline ait parametre tahminleri anlamlı bulunmuştur. İkinci fark serisinin, hata terimleri otokorelasyon grafiğinden beyaz gürültü serisi olduğu ve Box-Ljung testine göre elde edilen modelin uygun bir model olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca p ve q parametrelerine 0-3 arasında çeşitli değerler

vererek çeşitli modeller denenmiştir. Denenen modeller arasında parametre tahminleri anlamlı bulunan ve AIC ve BIC değerleri en küçük olan ARIMA (0, 2, 3) modelidir. Bütünleşik üçüncü dereceden hareketli ortalama modeli olarak ifade edilen model

$$X_t = 2X_{t-1} - X_{t-2} - 0.432e_{t-1} + 0.360e_{t-2} - 0.693e_{t-3} + e_t$$

şeklinde dir.

Bu modele göre trafik kazalarının 2013 yılında 1421791, 2014 yılında 1499617 ve 2020 yılında 2049307 olacağı tahmin edilmektedir (Çizelge 7). Bu sonuçlara göre trafik kazalarının her yıl artış göstereceği ve kazaların önlenmesi için çok ciddi önlemler alınması gerektirdiği anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada, döneme ait en uygun zaman serisi modeli ARIMA (0, 2, 3) şeklinde  $X_t = 2X_{t-1} - X_{t-2} - 0.432e_{t-1} + 0.360e_{t-2} - 0.693e_{t-3} + e_t$  olarak belirlenirken, Ögüt ve İyınam (1998)'in çalışmasında, 1977-1996 dönemi aylık trafik kazalarının zaman serileri ile modellenmesi için AR(1), MA(1) ve ARMA(1,1) modelleri geliştirilmiş ve bunlardan  $X_t = e_t + 0.442e_{t-1}$  şeklindeki MA(1)

modelinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Akkaya ve Altıntaş (2001)'in çalışmasında, 1989-1999 dönemi için yapılan istatistik zaman serisi analizi sonuçlarına göre, döneme ait trafik kazaları yılda ortalama yüzde 17 oranında artış göstermiştir. Bayata ve Hınıslioğlu (2010)'nun çalışmasında, zaman serisi analizinde kurulan modeller arasında belirlenen en

uygun modelin  $ARIMA(0, 1, 1)(0, 0, 2)_{12}$  olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen model ile gelecek aylarda meydana gelmesi muhtemel trafik kazalarının güvenilir bir şekilde tahmin edilebileceği görülmüştür. Çodur ve ark. (2013) çalışmalarında, karayolu güvenliğinin değerlendirilmesinde Genelleştirilmiş Lineer Regresyon Modeli ile mevcut bölünmüş yollarda kazaya karışan ağır araçların yüzdesi, yaz mevsiminde olan kazaların yüzdesi ve yatay kurp sayısı arttığında kaza sayılarının azaldığı; buna karşın düşey kurp sayısının, yol kesim kilometresinin ve YOGT (Yıllık ortalama günlük trafik)'nin artması ile kaza sayılarının arttığı bulunmuştur.

Sonuç olarak, bu çalışmada ve benzer çalışmalarda görüldüğü gibi, trafik kazaları zaman serileri ile modellenmektedir. Çalışmada oluşturulan  $ARIMA(0, 2, 3)$  modeli ile ileriye yönelik kaza tahmini yapılabilmektedir. Trafik ile ilgili ülkesel projeksiyonlarda yararlı olması umulur.

## KAYNAKLAR

- Akdi, Y., 2010. Zaman Serileri Analizi (Birim Kökler ve Kointegrasyon). Gazi Kitabevi, Ankara, 27.
- Akkaya, Ş., Altıntaş, H., 2001. Türkiye'de karayolu trafik kazaları istatistik analizi: 1989-1999. V. Ulusal Ekonometri ve İstatistik Sempozyumu, 12-19 Eylül 2001, Adana.
- Anonim, 2013. Genel kaza istatistikleri. <http://www.trafik.gov.tr/Sayfalar/Istatistikler/Genel-Kaza.aspx>
- Atalay, A., Tortum, A., Gökdağ, M., 2012. Türkiye'de 1977-2006 yılları arasında meydana gelen aylık trafik kazalarının zamansal analizi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18(3):221-229.
- Bowerman, B.L., O'Connell, R.T., 1993. Forecasting and Time Series: An Applied Approach. Duxbury Press. Box, G.E. P., Jenkins, G. M., 1976. Time series analysis forecasting and control revised edition. San Francisco: Holden Day, p. 25-36.
- Brockwell, P.J., Davis, R.A., 2006. Time series: Theory and methods. Springer, New York, 78, 310-312.
- Brockwell, P. J., Davis, R.A., 1996. Introduction time series and forecasting. Springer Texts in Statistics, Springer Verlag New York Inc., 35.
- Çodur, M. Y., Tortum, A., Çodur, M., 2013. Genelleştirilmiş Lineer Regresyon ile Erzurum Kuzey Çevre Yolu Kaza Tahmin Modeli, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3(1): 79-84.

- Cooray, T.M.J.A., 2008. Applied time series. Analysis and forecasting. Narosa Publishing House Pvt. Ltd., pp. 136-138.
- Cryer, J. D., 1986. Time series analysis. PWS Publishing, USA, pp. 52-110.
- Dickey, D. A., Fuller, W. A., 1981. Likelihood ratio statistics for autoregressive time series with a unit root *Econometrica*, 49(4): 1057-1072.
- Günay, S., Eğrioğlu E., Aladağ, Ç. H., 2007. Tek değişkenli zaman serileri analizine giriş. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 77.
- Hınıslioğlu, S., Bayata, H. F., 2010. Aylık Trafik Kazalarının İstatistiksel Modellenmesi. Karayolu Güvenliği Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 6-8 Mayıs 2010, Ankara.
- Kadılar, C., 2009. SPSS uygulamalı zaman serileri analizine giriş. Bizim Büro Yayınevi, Ankara, 222-233.
- Kutlar, A., 2005. Uygulamalı Ekonometri, 2. Baskı, Nobel Yayınları, Ankara.
- Montgomery, D. C., Johnson, L. A., Gardiner, J. S., 1990. Forecasting and time series analysis. Second Edition, New York, McGraw-Hill.
- Öğüt, K. S., İyınam, F., 1998. Türkiye'de Trafik Kazalarının Modellenmesi. 2. Uluslararası Ulaşım Sempozyumu, İstanbul.
- Özmen, A., 1989. Mevsimler Dalgalanmalar içermeyen Zaman Serilerinde Kısa Dönem Öngörü Amaçlı Box-Jenkins (ARIMA) Modellerinin Kullanımı, Fen-Edebiyat Fakültesi Dergisi, 2(1):105-120.
- Pindyck, R.S., Rubinfeld, D.L., 1991. Econometric models and economic forecasts.
- Sevüktekin, M., Nargeleçekenler, M., 2010. Ekonometrik zaman serileri analizi EViews uygulamalı. Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., s. 79, 263-264.
- Shumway, R. H., Stoffer, D. S., 2006. Time series analysis and its applications with R examples. Springer, New York, 53-54, 108.
- TÜİK, 2012. İstatistik Göstergeler 1923-2011. Yayın No: 3890, Türkiye İstatistik Kurumu Matbaası, Ankara.
- TÜİK, 2012. Karayolu Trafik Kaza İstatistikleri 2011. Yayın No: 3698, Türkiye İstatistik Kurumu Matbaası, Ankara.
- TÜİK, 2012. Türkiye İstatistik Yıllığı 2011. Yayın No: 3665, Türkiye İstatistik Kurumu Matbaası, Ankara.
- Wei, W. W. S., 2006. Time series analysis, Addison Wesley Publishing Company.



## Adsorption Equilibrium of Pb<sup>2+</sup> Removal from Aqueous Solutions Using Spent Batteries

Isaiah Adesola OKE<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** The main goals of water treatment at adequate quantity and quality are to improve the living conditions, reduce poverty among the people and to ensure human and economic development. This paper presents a report on removal of lead using a household waste (spent batteries). Spent batteries were collected, sectioned; carbon rods (cathode) were removed washed with distilled water and characterized. Carbon rods were ground into powder and sieved into different particle sizes. Properties of the powdered carbon rods (PCR) were studied. Adsorption properties of PCR were studied using synthetic lead solutions, typical raw water and domestic institutional wastewater with a particular attention to its equilibrium isotherms.

The study revealed that PCR has pores, it adsorbed Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions (synthetic lead solution, raw water and domestic institutional wastewater). Equilibrium isotherms for Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions can be grouped into two based on the values of correlation coefficient ( $R^2$ ) as follows: equilibrium isotherms with  $R^2 > 0.95$  (Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir- Freundlich, Crombie-Quilty and McLoughin, Temkin, Koble- Corrigan, Fritz and Schlunder models) and  $R^2 < 0.95$  (Hasley and Redlich- Peterson). Applicability of the process to lead ion removal from aqueous solutions showed that PCR can be used as an adsorbent for Pb<sup>2+</sup> ions removal from aqueous solutions.

It was concluded that PCR is a good adsorbent for Pb<sup>2+</sup> ions removal from aqueous solutions.

**Keywords:** Spent batteries, cathode, powdered carbon rods (PCR), adsorption properties, lead removal, equilibrium isotherms



## Atık Pilleri Kullanarak Sıvı Çözeltilerden Kaldırılan Pb<sup>2+</sup>'nin Adsorbsiyon Denklemi

**ÖZET:** Yeterli miktar ve kalitede su temin etmenin amaçları, yaşam koşullarını geliştirmek, insanlar arasındaki yoksulluğu (sefaleti) azaltmak, ve insanı ve ekonomik gelişimi garanti altına almaktır. Bu makale, evdeki atık maddeleri (atık pilleri) kullanarak kurşunun giderimi ile ilgili bir rapor sunmaktadır. Kullanılmış piller toplandı, bölümlere ayrıldı; katotlar, distile edilmiş suyla yıkandı ve özellikleri belirlendi. Karbon çubuklar, toz haline getirilip, farklı partikül büyüklüğe sahip eleklerden geçirilmiştir. Toz haline getirilmiş karbon çubuklarının (THGKÇ) özellikleri araştırıldı. THGKÇ'nin denge izotermine olan ilgiden dolayı; sentetik kurşun çözeltisi, tipik ham su ve yerli kurumsal atık kullanarak THGKÇ'nin adsorbsiyon özellikleri incelendi.

Bu çalışmada, gözencikleri olan THGKÇ, sulu çözeltilerden (sentetik kurşun çözeltisi, tipik ham su, ve yerli kurumsal atık) Pb<sup>2+</sup> absorbe edildiği ortaya çıkmıştır. Sulu çözeltilerindeki Pb<sup>2+</sup> adsorbsiyonu için korelasyon katsayıları baz alınarak denge izotermi iki gruba ayrılabilir. Bunlar,  $R^2 > 0.95$  (Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir- Freundlich, Crombie-Quilty and McLoughin, Temkin, Koble- Corrigan, Fritz and Schlunder models) ve  $R^2 < 0.95$  (Hasley and Redlich- Peterson) şeklinde ifade edilebilir.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden kurşun iyonunun giderimi (kaldırılması) ile ilgili bu prosesinin uygulanabilirliği, THGKÇ'nin, sulu çözeltilerden Pb<sup>2+</sup> iyonlarının giderilmesini sağlayan bir adsorbent olabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorbsiyon özellikleri, atık piller, denge izoterm, katot, kurşun giderimi, THGKÇ

<sup>1</sup> Department of Civil Engineering, Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Okelsaiah Adesola, okeia@oauife.edu.ng

## INTRODUCTION

Metals and their compounds are indispensable to the industrial, agricultural and technological advancement of any nation. The numbers of applications of metals for commercial uses continue to grow with the developments of modern Science and Technology. Inevitably, industrial processes and spent commercial (metallic) products generate large quantity of metallic waste products, which are discharge into the water or land-dump sites. It has been estimated that the toxicity due to metallic discharge annually, into the environments far exceeds the combined total toxicity of all radioactive and organic wastes as measured by the quantity of waste required to dilute such wastes to the drinking water standard (Ismail et al., 2009). This phenomenon gives rise to the growing concern on the gradual build-up of toxic metals such as lead, cadmium, chromium, arsenic etc in the ecosystem. It is well known that Lead in wastewater comes mainly from the discharge of battery manufacturing, printing, dying and other industries (Li et al., 2002). Other major sources of lead in the environment include lead-based paint, household dust and food containers. Lead has been found to be acute toxic to human beings when present in high amounts in water. Studies have shown that young children, infants and pregnant women are particularly susceptible to unsafe lead levels. For adults, increased levels of lead have been linked to high blood pressure and damaged hearing. Drinking, eating, inhaling even at low level of lead can cause other serious health effects.

Lead is a soft highly malleable, bluish-gray metallic element of poor electrical conductor and high resistant to corrosion. Lead (Pb) is used primarily in the storage of batteries, cable covering, plumbing ammunition and in the manufacture of lead tetraethyl (used as an anti-knocking compound in gasoline). It has been in use as a radiation shield from nuclear reactor to X-ray equipment, in glass industries and in paints manufacturing. The most known compounds of lead are galena (PbS), anglesite (PbSO<sub>4</sub>), cerussite (PbCO<sub>3</sub>) and minim (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Lead contamination of the environment is primarily due to anthropogenic activities making it the most ubiquitous toxic metal in the environment. Research on Pb has become a dominant topic for environmental and medical scientists for two obvious reasons: It has no known biological use and it is toxic to most living things. Lead readily bioaccumulates in the human-rich surface layer of the soils due to its complexation with organic matter. It is the least mobile heavy

metal in soils under reducing or non-acidic conditions. Furthermore, it is one of the most common trace metal contaminants in urban soils due to atmospheric deposition from industries and automobile emission. The health effects of lead on man and animals can be summarised as follows: lead is not considered as an essential nutritional element; lead is a cumulative poison to human with typical symptoms as anaemia, constipation, gastrointestinal disturbance, tenderness and gradual paralysis in muscles; it impairment of haemoglobin and porphyrin synthesis; and when Pb is ingested, there is rapid uptake into red blood cells forming PbB, then into soft tissues (kidney, bone marrow, liver and Brain) and followed by a slower redistribution to mineralizing tissues (bones and teeth, Oke et al., 2011).

However, most technologies presently employed for lead removal are based on physicochemical processes, such as dilution, adsorption, coagulation and flocculation, chemical precipitation, oxidation, ion-exchange, reverse osmosis and ultra-filtration. Among these processes, adsorption technology is attractive for the lead treatment from the wastewater, due to its easy availability, simplicity of design, high efficiency, ease of operation, and ability to treat dyes in more concentrated form. Also, lead ions can be removed from solutions by using pH adjustment, chemical treatment, adsorption, electrochemical, ion exchange, precipitation, evaporative recovery, and membrane processes.

Out of all these treatment processes, adsorption has been found economical and applicable at all levels. Also, the main advantage of adsorption is that it is a cheap process with good metal recovery results. Since lead ions can be found in groundwater and surface water (which is the main source of water in rural area of developed and developing countries). It is advisable to study its removal using low cost adsorbents such as powdered corn cobs, other agricultural products and domestic wastes. In previous studies by various researchers various agricultural products and solid wastes have been studied. For examples, leaf mould, activated groundnut husk carbon, coconut husk and palm pressed fibres, coconut shell activated carbon, coconut shell, wood and dust coal activated carbons, coconut jute carbon, coconut tree sawdust carbon, sawdust and used tyres carbon, sawdust, cactus, olive stone/cake, wool, charcoal and pine needles, rice husk carbon, moss, sphagnum moss peat, coconut fibre compost, maize cob, sugar beet pulp and cane bagasse, hazelnut shell activated carbon, almond shell carbon, corncob,

quaternized wood, cow dung carbon, waste slurry, iron hydroxide, other materials such as different types of algae, wheat bran, powdered eggshell, and carbon slurry have been reported in literature (Oke et al., 2011). Natural biomasses have been used as adsorbents, either ones that are abundant locally or residual by-products from industrial plants (Oke et al., 2011), algae, bacteria, fungi, higher plants, and products derived from these organisms, have been the potential to remove certain chemicals species.

Also, many reports have appeared on the development of low-cost activated carbon adsorbents developed from cheaper and readily available materials. Khashimova et al. (2008) reported that the use of adsorption for separation of pollutants from mixtures has been increasing continuously and that the main advantages of adsorption are its high selectivity compared with other separation techniques and relatively high capacity of the adsorbents for the pollutants even at low concentrations. The importance of adsorption as water purification process has been documented in literature. Ho (2007) reported that about 9058 articles have been published on adsorption of materials. Figure 1 presents cumulative number of publications, total page counts, number of authors and number of reference cited by year. Activated carbons are widely used as adsorbents because of their high adsorption abilities for a large number of organic compounds (Oke et al., 2011).

However, the price of activated carbons is relatively high, which limits their usage. Biosorption processes, which can be defined as the uptake of contaminants through various physico-chemical mechanisms by inactive/dead biological materials, are relatively easy to operate and possess several inherent advantages, including low cost, operation over a wide range of conditions and possible reuse of biosorbents. Many biosorbent, including bagasse pith, maize cobs, sunflower, peat, orange peel, saw dust, coryne bacterium glutamicum, bentonite, steel-plant slag, fly ash, China clay, waste slurry, and rice husk have been used to remove contaminants from wastewater. In biosorption processes, numerous groups presented that for certain biosorbents, carboxyl, carbonyl, sulphonate, sulphhydryl, phosphonate, and hydroxyl groups have proposed to contribute to binding contaminants. These indicate that adsorption process is an important process in environmental pollution control, but adsorption of lead on powdered carbon from used dry cells is rare in literature, which calls for documentation of lead adsorption onto this house hold waste

considering effects of lead on human's health and on the environment and availability of dry cells as solid waste in developing countries such as Nigeria (Oke, 2007; Oke et al., 2007 a and b); Iran (Zand and Abduli, 2008; Almeida et al., 2009). The main aim of this study was to investigate removal of lead from synthetic water using house hold waste (carbon rods from dry cells, cathode).

## MATERIALS AND METHODS

Spent (Used) dry cells (R<sub>20S</sub> Size D UM-1) were collected from 2002 to 2009 from dustbins, solid waste dump site and street collections. The batteries (dry cells) were characterized, dismantled (sectioned vertically) and the carbon rod (cathode) were removed, washed with distilled water and air dried. The cathodes removed were characterized and ground into powder. Powdered Carbon Rods (PCR) were sieved into different particle sizes. Properties of the powdered carbon rods (moisture content, water solubility, acid solubility, ash, and volatile solid and metallic contents) were determined. Structures (micrograph) of the adsorbent were examined to ascertain its nature and porosity. Adsorption properties of the adsorbent were studied using synthetic lead solution and typical wastewaters (raw water and domestic institutional wastewater) with a particular attention to equilibrium isotherms. Environmental economics analysis of PCR processing was conducted based on literature. PCR was selected based on availability in developing countries as solid wastes.

**Moisture content:** A well mixed samples of PCR were evaporated in a weighed dishes to a constant weight in an oven at 105°C (APHA, 1998). In detail, the samples were weighed initially, dried in the oven at 105 °C for 24 hours, cooled in desiccators and reweighed. The decreased in the weight of the PCR represents the moisture content as follows:

$$M_c(\%) = 100 \left( \frac{W_1 - W_2}{W_1} \right) \quad (1)$$

**Volatile Solid And Ash Content:** Known masses of dried samples used for moisture content determination were placed in crucible dishes and transferred into a muffle furnace. The furnace was heated to 550°C for 2 hours (APHA, 1998). The samples were cooled

in desiccators to balance the temperature and the final weights were measured. Volatile solid and ash content of PCR were calculated as follows (APHA, 1998):

$$VS (\%) = 100 \left( \frac{W_2 - W_3}{W_2} \right) \quad (2)$$

$$Ash (\%) = 100 \left( \frac{W_3}{W_1} \right) \quad (3)$$

**Water and acid solubilities:** Known dried masses of the samples were soaked in 300 ml of distilled water and in 300 ml of 0.25 M of HCl (hydrochloric acid) for 24 hours respectively. The samples were filtered out using pre-dried and weighted filter paper (Number 1). The samples and the filter paper were dried in the oven at 105°C for 24 hours, cooled in desiccators to balance the temperature and the final weights were measured. Water and acid solubilities of PCR were calculated as follows (APHA, 1998):

$$WS (\%) = 100 \left( \frac{W_2 - W_4}{W_2} \right) \quad (4)$$

$$AS (\%) = 100 \left( \frac{W_2 - W_5}{W_2} \right) \quad (5)$$

**Metal concentrations:** A known mass of the PCR was digested using nitric acid digestion method (APHA, 1998) and chemical components of the adsorbent were determined using standard methods (APHA, 1998). Specifically, 1.0 gram of PCR was digested using nitric acid and total metal concentrations were determined using spectrometry method. Metal concentrations were computed as follows:

$$M_{cc} (mg/L) = \left( \frac{A * B}{W_1} \right) \quad (6)$$

In the preparations of lead solutions, procedures specified in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) were followed. Specifically a known mass (1.599g) of lead nitrate ( $Pb(NO_3)_2$ ) was dissolved in 200 ml of distilled water, 10 ml of concentrated trioxonitrate (V) acid ( $HNO_3$ ) was added, diluted to 1000ml mark using distilled water and working solutions were prepared from the stock solution. In the determination of adsorption capacities,

300 ml of the lead solutions containing a known concentration (mg/L) of  $Pb^{2+}$  were taken into five different beakers and known masses (0.3, 0.5, 0.7, 1.0 and 1.2g) of the adsorbent were added at a known initial pH. The mixture was stirred at 60 revolutions per minute (rpm) for 2 minutes and allowed to settle for 18 hours (when equilibrium concentrations have been reached). The supernatant of the samples taken were filtered through Whatman filter paper number 40 to prevent particulate. Determinations of lead concentrations were conducted using spectrophotometer method (APHA, 1998) and spectrophotometer facilities available at Central Science Laboratory ObafemiAwolowoUniversity, Ile-Ife, Nigeria. Equilibrium and kinetics parameters and percentage lead adsorbed were computed by using equations (7 and 8) as follows:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V \quad (7)$$

$$R_R (\%) = 100 \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (8)$$

Effects of pH, initial  $Pb^{2+}$  concentration and particle size of the PCR on adsorption properties were studied.

## RESULTS AND DISCUSSION

The results of this study have been presented and discussed in the following ways: types of spent batteries collected characterization of the cathode, selected properties of PCR and adsorption properties (equilibrium models) of  $Pb^{2+}$  onto PCR. Comparison between the result and other results from literature.

**Types of Spent Batteries:** Figure 2 (a and b) presents various  $R_{20S}$  Size D UM-1 batteries collected. Out of about 150, 000 spent batteries collected the orders of their numbers are as follows: Tiger > flash > XionJian > Berc (England and Nigeria) > Duracell > Tudor > others. Figure 2(c<sub>i</sub> and c<sub>ii</sub>) presents vertical section (dismantled) batteries as presented in another paper (Oke et al., 2010).

**Characterisation Of The Cathode :** Table 1 presents physical properties and chemical composition of the cathode. From the table it can be seen that it contains no cadmium (Cd), arsenic (As), chromium (Cr) chloride (Cl<sup>-</sup>), sulphate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), lead (Pb<sup>2+</sup>), manganese



(Mn) and zinc (Zn). This indicates that utilization of PCR as an adsorbent cannot impose any danger or harm on the environment and human's health rather it will help in cleaning the environment as follows:

Removal of Pb<sup>2+</sup> by PCR (as it is known that lead is toxic and harmful to man);

Removal of spent batteries reduces solid wastes disposal problem as in developing countries there is no law against disposing the waste in the municipal waste. Figure 3 presents environmental economic analysis of spent batteries removal from the environment. Literature such as Almeida et al (2006) present properties of AA household alkaline batteries [Table 1 (a)]

**Properties of PCR:** Figures 4 - 9 present micrographs of the PCR of different particle size recorded at same magnification of using Accu-scope microscope of 0524011 model. The Micrographs clearly revealed the surface texture and porosity of the adsorbent with holes and small openings found on the surface indicating that it would increase the contact area and facilitate pore diffusion during adsorption. Availability of these pores (opens) makes it possible for PCR to accommodate Pb<sup>2+</sup> through settlement of the pollutants on PCR. Literature such as Wu et al (2006) provides SEM of graphite (Figure 10 presents SEM as obtained from literature).

**Table 1.** Selected properties of carbon rods and powdered carbon rods

Property	Mean	Maximum	Minimum	Standard Deviation
Ash (%)	99.78	99.82	99.77	0.02
Volatile Solids (%)	0.22	0.23	0.18	0.02
Moisture content (%)	0.25	0.26	0.25	0.00
Water Solubility (%)	3.43	3.49	3.37	0.05
Acid Solubility (%)	5.98	6.09	5.87	0.08
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.48	1.50	1.45	0.02
Mass (g)	5.53	5.63	5.43	0.08
Sulphate(mg/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
Chloride (mg/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
As (mg/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd (mg/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
Chromium (mg/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
Copper (mg/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
Lead (mg/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
Manganese (mg/g)	0.01	0.01	0.01	0.00
Zinc (mg/g)	0.05	0.05	0.05	0.00

**Table 1(a).** Concentration of heavy metals in battery components (mg g<sup>-1</sup> of dry component, except for Hg and As, expressed as µgg<sup>-1</sup>) (Source: Almeida et al., 2006)

Concentration of heavy metals in battery components (mg g <sup>-1</sup> of dry component, except for Hg and As, expressed as µg g <sup>-1</sup> )															
Metals components	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Si	Tl	V	Zn	Total (mg per battery)
Anode cap	4.7	<0.011	0.11	0.96	0.10	-	2.1	14.3	0.16	<DL	-	<DL	<DL	0.009	5.5
Insulator	6.3	0.017	0.12	1.1	0.47	-	2.3	16.4	0.18	<DL	-	<DL	<DL	0.20	0.065
Plastic grommet	<DL	<DL	<DL	<0.082	<DL	-	<0.050	<0.11	0.22	<DL	-	<DL	<DL	<0.022	0.40
Metal separator	<DL	<DL	<DL	0.11	<DL	-	0.092	1.4	0.44	<DL	-	<DL	<DL	0.051	0.19
Anode collector	3.7	0.012	0.12	0.028	0.072	-	<0.013	<0.029	0.079	<DL	-	<DL	<DL	1.1	2.1
Anode	7.1	<DL	<DL	0.035	0.14	-	0.38	0.086	0.096	<DL	-	<DL	<DL	0.005	0.045
Separator paper	<DL	<DL	<DL	2.4	0.072	-	2.2	0.19	0.15	<DL	-	<DL	<DL	317	428
Cellophane	<DL	<DL	<DL	2.6	0.14	-	2.5	0.23	0.17	<DL	-	<DL	<DL	365	3154
Cathode	<DL	<DL	<DL	<0.012	589	-	<DL	<0.015	0.046	<DL	-	<DL	<DL	792	830
Cathode collector	<0.033	<DL	<DL	0.022	692	-	0.011	<DL	0.042	<DL	-	<DL	<DL	830	2.4
Plastic sleeve	0.11	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.025	<DL	0.049	<DL	-	<DL	<DL	13.6	2.0
Battery total amount (mg per battery)	<DL	<DL	<DL	<0.053	3	-	0.73	<DL	0.14	<DL	-	<DL	<DL	38.8	5487
	<DL	<DL	<DL	0.30	<DL	-	2.87	<DL	0.63	<DL	-	<DL	<DL	13.8	80
	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-	0.16	<DL	<0.26	<DL	-	<DL	<DL	58.0	0.19
	0.065	<DL	0.027	0.007	<DL	<0.11	453 <sup>a</sup>	0.018	<0.011	<DL	-	0.084	<DL	9.0	5487
	0.11	<DL	0.029	0.008	0.43	0.43	0.030	0.030	0.052	<DL	-	0.097	<DL	10.1	80
	2.8	0.010	0.099	2.0	0.065	-	2.0	13.9	0.087	0.095	<0.096	0.076	<DL	0.034	80
	5.0	0.015	0.12	2.1	0.097	-	2.3	16.2	0.094	0.12	0.41	0.093	<DL	0.075	0.19
	<DL	<DL	<DL	<0.050	<0.043	-	<0.030	0.070	<0.10	<DL	-	<DL	<DL	<0.013	0.19
	0.021	0.060	0.84	9.5	281	0.0038	5383	65	1.2	0.44	0.84	1.4	0.0	3418	9163
	0.021	0.060	0.84	9.5	281	0.0038	5383	65	1.2	0.44	0.84	1.4	0.0	3418	9163

<DL, below detection limit.

-, not determined.

<sup>a</sup> Determined by potentiometric titration.

**Adsorption properties (equilibrium models) of Pb<sup>2+</sup> onto PCR:** Adsorption properties can be expressed in two ways as equilibrium isotherms and kinetics models.

**Equilibrium isotherm models:** It is well known that isotherm data are basic requirements for the design of adsorption reactors and analysis of adsorption isotherm is an important thing in environmental pollution control. The key thing is to develop an equation which will accurately represent the results and which can be used for design purposes (Aksu, 2002). This information can be used to study the adsorption kinetics of a single component, adsorption equilibria of multicomponent systems, and adsorption kinetics of multicomponent systems. There are many basic adsorption equilibrium isotherm models, which include: Langmuir, Freundlich, Crombie-Quilty and McLoughin (activated sludge), BET, Nerst and activated sludge isotherms (Oke et al., 2008), Temkin and Redlich-Peterson isotherms (Otun et al., 2006 (a) and (b); Ho and McKay, 1998(a) and(b), Gile's classification isotherms (Esmaili et al., 2005), Toth (Toth, 1983) ; Dubinin-Radushkevich (Nameni et al., 2008); Khan (Kim et al., 2002); Fritz and Schlunder (Kim et al., 2002) . Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, (Nameni et al., 2008); Sips, Radke-Prausnitz (Olarinoye et al., 2011), ideal adsorbed solution theory (IAST) and Redlich-Peterson isotherms are some of the isotherms that are commonly used in engineering applications. Literature such as Hwang et al., (1991); Moon et al., (1989); Myers and Prausnitz (1965) provides information on IAST and on vacancy solution theory (VST). Table 2 shows various adsorption equilibrium isotherms for single component solutions.

**Langmuir model:** Langmuir isotherm is physically plausible isotherm, which was developed from a theoretical consideration, which is based on three assumptions, namely: adsorption cannot proceed beyond monolayer coverage, all surface sites are equivalent and can accommodate at most one adsorbed atom; and the ability of a molecule to adsorb at a given site is independent of the occupation of neighbouring sites. At equilibrium there is no net change of surface coverage, the rate of change of concentration due to adsorption should be equal to the rate of change of concentration due to desorption. As a result the Langmuir isotherm is expressed as (Oke et al, 2008):

$$q_e = \frac{a_L b_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (9)$$

Rearranging equation (9) to give equations (10 and 11) make the equation to be linearised, from which the values of a and b can be determined from slope and intercept respectively.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1 + a_L C_e}{a_L b_L C_e} \quad (10)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b_L} + \frac{1}{a_L b_L} \frac{1}{C_e} \quad (11)$$

Table 3 shows results of the adsorption capacity analysis of Pb<sup>2+</sup> onto PCR using equilibrium models. The estimated adsorption parameters by the Langmuir model are shown in Table 3 (Figure 11a). The values of Langmuir constants a<sub>L</sub> and b<sub>L</sub> (0.276 L/ mg and 6.039 mg/mg respectively) and the squared of regression coefficient (R<sup>2</sup> = 0.964) suggested that the adsorption of lead ion onto PCR can be modelled by the Langmuir isotherm. The value of b<sub>L</sub> indicates that PCR as an adsorbent that would be effective when initial concentrations of lead ion are high. It (b<sub>L</sub>) relates adsorption of lead ion to the sorption potential of the PCR. Also, the value of b<sub>L</sub> shows that with an increase in PCR dose, the equilibrium adsorption capacity, (q<sub>e</sub>), will decrease [Adie et al., 2010]. These values of parameters (a<sub>L</sub> and b<sub>L</sub>) were lower than the values obtained for HSAC at pH of 1, 1.5, 2.0 and 3 but higher than values at pH of 6 and 8, which indicate that PCR is a valuable adsorbent as HSAC (hazanut shell activated carbon). Also, the value of adsorption capacities were higher than adsorption capacities of some materials such as china clay, coke, spruce sawdust, illite clay, soil kaolinite clay and linden saw dust (Table 4). Furthermore, the value of b<sub>L</sub> revealed that 6.039mg of lead ion was removed by 1.00 gram of PCR. This adsorption value indicates that adsorption of lead ion onto PCR was not only based on physical adsorption but involved flocs formation and charges attraction (involved both chemical and physical adsorptions). Applicability of the technique on raw water and domestic institutional samples revealed that the technique is applicable with Langmuir parameters (b<sub>L</sub> and a<sub>L</sub>) found to be 5.461 mg/g (that is 5.461mg of lead ion was removed by 1.0g of PCR from raw water and 22.779 mg/g, that is 22.779 mg of lead ion was

removed by 1.0g of PCR from domestic institutional wastewater which are known to be multi-component systems), and 0.278 L/mg and 0.076 L/mg respectively. Although, the values for raw water were lower than expected values (from synthesis  $Pb^{2+}$  aqueous solution), this might be attributed to heterogenic nature of the raw water. These results revealed that PCR as an adsorbent that will be applicable in the separation of pollutants from aqueous solutions as it is known that adsorption processes in wastewater treatment and water treatment plants as well as in the aquatic environment take place in multi-components (Adie et al., 2010).

It has been well documented that the essential characteristic of the Langmuir isotherm may be expressed in terms of the dimensionless parameter ( $R_L$ ).  $R_L$  has been defined as the isotherm shape that predicts if an adsorption system is favourable or unfavourable. Literature (Adie et al., 2010; Oke et al., 2008) states that  $R_L$  indicates the isotherm shape according to the following adsorption characteristics,  $R_L > 1$  (is unfavourable),  $R_L = 1$  (linear adsorption),  $R_L = 0$  (is irreversible) and  $0 < R_L < 1$  (is favourable) It has been expressed as follows:

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \quad (12)$$

For lead ion adsorption onto PCR the value of  $R_L$  was found to be 0.014; 0.268 and 0.049 ( $0 < R_L < 1$ ) for synthetic wastewater, raw water and domestic-institutional wastewater respectively. These values of  $R_L$  indicate that adsorption of lead on PCR is favourable (Adie et al., 2010), but the adsorption will be influenced by higher initial lead ion concentrations and adsorption capacities may increase at higher adsorbent mass.

**Freundlich Model:** The Freundlich isotherm is an empirical relationship, which often gives a more satisfactory model of experimental data (Oke et al., 2008). It can be expressed as shown in equation (13). Figure 12 (a, b and c) shows Freundlich model of the adsorption, while Table 3 presents values isotherm parameters by Freundlich model.

$$q_e = K_f C_e^{1/N_f} \quad (13)$$

From figures it can be seen that non-linear relationship was used, this was done based on literature (Ho, 2006). From the figures the values of  $K_f$  and  $N_f$  (Freundlich constants) can be obtained by plotting adsorption capacities against equilibrium concentration. The estimated adsorption parameters by the Freundlich model are as shown in Figure 12. The values of  $K_f$  (1.486, 5.051 and 0.914 mg/g) and  $N_f$  values (0.393, 0.936 and 1.926 L/mg) from the Freundlich isotherm (Figure 12) suggests that the adsorption capacities of PCR were high and that any large change in the equilibrium concentration of lead ion would not result in a remarked change in the amount of lead ion adsorbed by PCR. The correlation coefficients ( $R^2$ ) for Freundlich isotherm are 0.999, 0.999 and 0.956 for synthetic, raw water and domestic institutional wastewater representing goodness of fits of the observed data. These high squared correlation coefficients confirm literature on Freundlich isotherm (Oke et al., 2008). The values of  $K_f$  and  $N_f$  were different from the values documented in Mamdouth et al (2004) and in Kobya (2004), which indicate that adsorption onto materials with carbon or agricultural materials is different from adsorption onto PCR and adsorption capacities is a function of the material used and its components. Figures 13, 14 and 15 present relationships between pH and Freundlich isotherm parameters, particle size and Freundlich parameters, initial lead concentration and Freundlich parameters respectively. A study on effects of, pH, particle sizes and initial  $Pb^{2+}$  concentration on the adsorption capacities revealed that adsorption of  $Pb^{2+}$  onto PCR depends on particle size of PCR and initial concentration of lead ion (Figures 13, 14 and 15). These phenomena can be attributed to increases surface area and availability of charged pore.

**Crombie-Quilty and McLoughin model:** Oke et al (2008) reported that the Crombie-Quilty and McLoughin isotherm was developed by Crombie-Quilty and McLoughin, the model describes floc formation at an equilibrium concentration. The model (Crombie-Quilty and McLoughin model) is known as activated sludge model. The activated adsorption equation is as shown in equation (14).

$$q_e = K_m \left( \frac{C_e}{M} \right)^{\frac{1}{N_m}} \quad (14)$$

Like Freundlich isotherm model, non-linear relationship was used based on the same reason. From the figure the values of  $K_m$  and  $N_m$  were obtained by plotting adsorption capacities against equilibrium concentrations. The estimated adsorption parameters by the activated adsorption model are as shown in Figure 16 (a, b and c) and Table 3. A low level of  $K_m$  (4292.30) from the activated sludge isotherm suggests that the tendency of floc formation during adsorption is possible but at a higher rate. A higher  $1/N_m$  value of 1.111 (greater than 1) from the activated sludge isotherm suggests that any large change in the equilibrium concentration of lead ion would result in a change in the amount of lead ion floc formation by PCR. The squared correlation coefficient ( $R^2$ ) for activated sludge isotherms (0.969) also represents an excellent fitness of the observed data for synthetic wastewater. The test for applicability revealed that the technique is applicable with Crombie-Quilty and McLoughin parameters ( $K_m$  and  $N_m$ ) were found to be 22.287 mg/g and 2.198L/mg, and 0.253 mg/g and 1.435 L/mg for raw water and domestic institutional wastewater respectively.

**Hasley model:** Literature reported that the Hasley isotherm was developed by Hasley, the model describes floc formation at an equilibrium concentration. The Hasley adsorption equation is as shown in equation (15).

$$q_e = \left( \frac{K_H}{C_e} \right)^{\frac{1}{N_H}} \quad (15)$$

Like Freundlich, Crombie-Quilty and McLoughin isotherm models, non-linear relationship was used based on the same reason. From the figure the values of  $K_H$  and  $N_H$  were obtained by plotting adsorption capacities against equilibrium concentrations. The estimated adsorption parameters by the activated adsorption model are as shown in Figure 17 (a, b and c) and Table 3. A high level of  $K_H$  (15.55) from the Hasley isotherm suggests that the tendency of floc formation during adsorption is possible but at a higher rate. A higher  $1/N_H$  value of 0.125 (less than 1) from the Hasley isotherm suggests that any large change in the equilibrium concentration of lead ion would result in a change in the amount of lead ion floc formation by PCR. The squared correlation coefficient ( $R^2$ ) for Hasley isotherms (0.845) also represents an average fitness of the observed data for syn-

thetic wastewater. The test for applicability revealed that the technique is applicable with Hasley parameters ( $K_m$  and  $N_m$ ) were found to be 6.580 mg/mg and 14.577 L/mg, and 0.552 mg/mg and 13.62 L/mg with  $R^2$  of 0.999 and 0.795 for raw water and domestic institutional wastewater respectively. These results disagree with literature on comment on Hasley isotherm model.

**The Temkin isotherm model:** The Temkin isotherm model is an empirical relationship, which often gives a more satisfactory model of experimental data (Adie et al., 2010). It can be expressed as shown in equation (16). Figure 18 (a, b and c) shows Temkin isotherm model of the adsorptions.

$$q_e = a_t + 2.3b_t \log C_e \quad (16)$$

From the figure, the values of  $a_t$  and  $b_t$  (Temkin's constants) were obtained by plotting of adsorption capacities against equilibrium concentrations. Estimated adsorption parameters by the Temkin model are as shown in Figure 18 (Table 3). The values of  $a_t$  (3.685L/mg) and  $b_t$  (18.853 mg/g) from the Temkin isotherm suggests that the adsorption capacity of PCR was high and that any large change in the equilibrium concentration of Pb<sup>2+</sup> ions would not result in a marked change in the amount of Pb<sup>2+</sup> ions adsorbed by PCR. The squared correlation coefficients ( $R^2$ ) for Temkin isotherm is 0.967 representing a good fitness ( $R^2 > 0.95$ ) of the observed data [Adie et al., 2010; Ismail et al., 2009]. This high squared correlation coefficient indicates that Temkin isotherm model can be used to model adsorption of Pb<sup>2+</sup> ions onto PCR correctly. The values of  $R^2$ ,  $a_t$  and  $b_t$  were different from the values documented in literature such as Otun et al [2006b], which indicate that adsorption of Pb<sup>2+</sup> PCR can be model by Temkin equation like adsorption of lead ion onto synthetic hydrous stannic oxide, unlike Pb<sup>2+</sup> unto PCC (Ismail et al., 2009). Figure 18 (b and c) presents the parameters by Temkin model using raw water and domestic institutional wastewater samples respectively.

The disadvantage of the Freundlich model is that it does not reduce to Henry's law as the concentration approaches zero. Redlich-Peterson, Sips, Langmuir-Freundlich, Koble-Corrigan and Fritz-Schundler models fulfil this condition. These models have a linear

dependence on concentration in the numerator and an exponential function in the denominator. It may be represented by the equations (17 - 21) as follows:

$$q_e = \frac{a_t C_e}{1 + b_t C_e^g} \quad (17)$$

$$q_e = \frac{a_{ts} C_e^{g_{ts}}}{1 + \beta_{ts} C_e^{g_{ts}}} \quad (18)$$

$$q_e = \frac{q_m K_t C_e^{K_{LF}}}{1 + K_t C_e^{K_{LF}}} \quad (19)$$

$$q_e = \frac{a_{kc} C_e^{g_{kc}}}{(1 + b_{kc} C_e^{g_{kc}})} \quad (20)$$

$$q_e = \frac{q_m f_s \alpha_{fs} C_e^{\gamma_{fst}}}{(1 + \alpha_{fs} C_e^{\gamma_{fst}})} \quad (21)$$

The Redlich- Peterson isotherm is an empirical relationship, which often gives a more satisfactory model of experimental data. Figure 19 (a, b and c) and Table 3 show Redlich- Peterson model of the adsorption and their values respectively.

$$q_e = \frac{\alpha_t C_e}{1 + \beta_t C_e^\gamma} \quad (17)$$

For  $\beta_t = 1$ , the equation converts to the Langmuir isotherm; for  $1 \gg \beta_t C_e^\gamma$  it simplifies to Henry's law; and for  $1 \ll \beta_t C_e^\gamma$  it is identical with the Freundlich isotherm. The linear form is given in equation (17a) from which the constants  $\alpha_t$ ,  $\gamma$  and  $\beta_t$  which characterized the isotherm can be determined.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{\alpha_t} + \frac{\beta_t C_e^\gamma}{\alpha_t} \quad (17a)$$

Plotting ratio of equilibrium concentration and equilibrium parameter on the left hand side against equilibrium concentrations the unknown parameters were found (Figure 19). From the figure the values of  $\alpha_t$ ,  $\gamma$  and  $\beta_t$  were obtained. The estimated adsorption parameters for the Redlich- Peterson model are shown in Figure 19 and Table 3. The values of  $\alpha_t$  (1.451 L/mg);  $\gamma$  (0.634mg/g) and  $\beta_t$  (0.140mg/g) by the Redlich- Peterson isotherm for synthetic wastewaters,  $\alpha_t$  (4.184 L/mg);  $\gamma$  (0.086mg/g) and  $\beta_t$  (1.247mg/g) for raw water and  $\alpha_t$  (17.057 L/mg);  $\gamma$  (0.353 mg/g) and  $\beta_t$  (15.157

mg/g) for domestic institutional wastewater suggest that the adsorption capacity of PCR was high and that any large change in the equilibrium concentration of  $Pb^{2+}$  ions would not result in a remarked change in the amount of  $Pb^{2+}$  ions adsorbed by PCR. The squared correlation coefficients ( $R^2$ ) for Redlich- Peterson isotherm are 0.822, 0.818 and 0.839 for synthetic wastewater, raw water and domestic institutional wastewater respectively. These values of  $R^2$  represent media fitness ( $0.75 < R^2 < 0.95$ ) of the observed data for adsorption  $Pb^{2+}$  ions adsorption onto PCR. The value of  $\alpha_t$  and  $\beta_t$  for this model are different from the values documented in literature such as Mamdouth et al [2004], Oke et al [2008] and in Kobya [2004], which indicate that adsorption onto carbon is different from adsorption onto PCC and PES.

The Sips, Koble- Corrigan, Fritz- Schhundler or Langmuir- Freundlich isotherm also contains three parameters like Redlich- Peterson isotherm. The Sips isotherm can be represented as

$$q_e = \frac{\alpha_{ts} C_e^{\gamma_{ts}}}{1 + \beta_{ts} C_e^{\gamma_{ts}}} \quad (18)$$

Like Redlich- Peterson isotherm model, for  $\beta_{ts} = 1$ , the equation converts to the Langmuir isotherm; for  $1 \gg \beta_{ts} C_e^{\gamma_{ts}}$  it simplifies to Henry's law; and for  $1 \ll \beta_{ts} C_e^{\gamma_{ts}}$  it is identical with the Freundlich isotherm. The linear form is given in equation (18a) from which the constants  $\alpha_{ts}$ ,  $\gamma_{ts}$  and  $\beta_{ts}$  which characterized the isotherm can be determined.

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{\alpha_{ts}} \right) \left( \frac{1}{C_e^{\gamma_{ts}}} \right) + \frac{\beta_{ts}}{\alpha_{ts}} \quad (18a)$$

Plotting ratio of equilibrium concentration and equilibrium parameter on the left hand side against equilibrium concentrations the unknown parameters were found (Figure 20). From the figure the values of  $\alpha_{ts}$ ,  $\gamma_{ts}$  and  $\beta_{ts}$  were obtained. The estimated adsorption parameters for the Redlich- Peterson model are shown in Figure 20 and Table 3. The values of  $\alpha_{ts}$  (1.445 L/mg);  $\gamma_{ts}$  (2.576mg/g) and  $\beta_{ts}$  (0.036mg/g) by the Sips isotherm for synthetic wastewaters,  $\alpha_{ts}$  (4.810 L/mg);  $\gamma_{ts}$  (0.967mg/g) and  $\beta_{ts}$  (0.108mg/g) for raw water and  $\alpha_{ts}$  (2.974 L/mg);  $\gamma_{ts}$  (1.376 mg/g) and  $\beta_{ts}$  (0.045 mg/g) for domestic institutional wastewater suggest that the

adsorption capacity of PCR was high and that any large change in the equilibrium concentration of Pb<sup>2+</sup> ions would not result in a remarked change in the amount of Pb<sup>2+</sup> ions adsorbed by PCR. The squared correlation coefficients (R<sup>2</sup>) for Sips isotherm are 0.988, 0.962 and 0.956 for synthetic wastewater, raw water and domestic institutional wastewater respectively. These values of R<sup>2</sup> represent high fitness (R<sup>2</sup> > 0.95) of the observed data for adsorption Pb<sup>2+</sup> ions adsorption onto PCR.

The Koble- Corrigan isotherm can be represented as

$$q_e = \frac{\alpha_{kc} C_e^{\gamma_{kc}}}{(1 + \beta_{kc} C_e^{\gamma_{kc}})} \quad (20)$$

Like other three parameters models, for  $\beta_{kc} = 1$ , the equation converts to the Langmuir isotherm; for  $1 \gg \beta_{kc} C_e^{\gamma_{kc}}$  it simplifies to Henry's law; and for  $1 \ll \beta_{kc} C_e^{\gamma_{kc}}$  it is identical with the Freundlich isotherm. The linear form is given in equation (20a) from which the constants  $\alpha_{kc}$ ,  $\gamma_{kc}$  and  $\beta_{kc}$  which characterized the isotherm can be determined.

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{\alpha_{kc}} \right) \left( \frac{1}{C_e^{\gamma_{kc}}} \right) + \frac{\beta_{kc}}{\alpha_{kc}} \quad (20a)$$

Plotting equilibrium parameter on the left hand side against equilibrium concentrations the unknown parameters were found (Figure 14). From the figure the values of  $\alpha_{kc}$ ,  $\gamma_{kc}$  and  $\beta_{kc}$  were obtained. The estimated adsorption parameters for the Koble- Corrigan model are shown in Figure 21 and Table 3. The values of  $\alpha_{kc}$  (1.445 L/mg);  $\gamma_{kc}$  (2.576mg/g) and  $\beta_{kc}$  (0.036mg/g) by the Koble- Corrigan isotherm for synthetic wastewaters,  $\alpha_{kc}$  (4.810 L/mg);  $\gamma_{kc}$  (0.967mg/g) and  $\beta_{kc}$  (0.108mg/g) for raw water and  $\alpha_{kc}$  (2.974 L/mg);  $\gamma_{kc}$  (1.376 mg/g) and  $\beta_{kc}$  (0.045 mg/g) for domestic institutional wastewater suggest that the adsorption capacity of PCR was high and that any large change in the equilibrium concentration of Pb<sup>2+</sup> ions would not result in a remarked change in the amount of Pb<sup>2+</sup> ions adsorbed by PCR. The squared correlation coefficients (R<sup>2</sup>) for Koble- Corrigan isotherm are 0.988, 0.962 and 0.956 for synthetic wastewater, raw water and domestic institutional wastewater respectively. These values of R<sup>2</sup> represent media fitness (R<sup>2</sup> > 0.95) of the observed data for adsorption Pb<sup>2+</sup> ions adsorption onto PCR.

The Fritz- Schundler isotherm can be represented as

$$q_e = \frac{q_{mfs} \alpha_{fs} C_e^{\gamma_{fst}}}{(1 + \alpha_{fs} C_e^{\gamma_{fst}})} \quad (21)$$

Like other three parameters, for  $\alpha_{fst} = 1$ , the equation converts to the Langmuir isotherm; for  $1 \gg \alpha_{fst} C_e^{\gamma_{fst}}$  it simplifies to Henry's law; and for  $1 \ll \alpha_{fst} C_e^{\gamma_{fst}}$  it is identical with the Freundlich isotherm. The linear form is given in equation (21a) from which the constants  $\alpha_{fst}$ ,  $\gamma_{fst}$  and  $q_{mfs}$  which characterized the isotherm can be determined.

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_{mfs} \alpha_{fs}} \right) \left( \frac{1}{C_e^{\gamma_{fst}}} \right) + \frac{1}{q_{mfs}} \quad (21a)$$

Plotting ratio of inverse of equilibrium concentration and equilibrium parameter on the left hand side against equilibrium concentrations the unknown parameters were found (Figure 22). From the figure the values of  $\alpha_{fst}$ ,  $\gamma_{fst}$  and  $q_{mfs}$  were obtained. The estimated adsorption parameters for the Fritz- Schundler model are shown in Figure 22 and Table 3. The values of  $q_{mfs}$  (0.728 mg/g);  $\gamma_{fst}$  (2.542 mg/g) and  $\alpha_{fs}$  (2.045 L/mg) by the Fritz- Schundler isotherm for synthetic wastewaters,  $q_{mfs}$  (2.165 mg/g);  $\gamma_{fst}$  (1.086 mg/g) and  $\alpha_{fs}$  (2.410 L/mg) for raw water and  $q_{mfs}$  (0.734 mg/g);  $\gamma_{fst}$  (0.716 mg/g) and  $\alpha_{fs}$  (1.776 L/mg) for domestic institutional wastewater suggest that the adsorption capacity of PCR was high and that any large change in the equilibrium concentration of Pb<sup>2+</sup> ions would not result in a remarked change in the amount of Pb<sup>2+</sup> ions adsorbed by PCR. The squared correlation coefficients (R<sup>2</sup>) for Fritz- Schundler isotherm are 0.999, 0.999 and 0.945 for synthetic wastewater, raw water and domestic institutional wastewater respectively. These values of R<sup>2</sup> represent good fitness (R<sup>2</sup> > 0.95) of the observed data for adsorption Pb<sup>2+</sup> ions adsorption onto PCR.

The Langmuir- Freundlich isotherm can be represented as

$$q_e = \frac{q_m K_f C_e^{K_{LF}}}{1 + K_f C_e^{K_{LF}}} \quad (22)$$

For  $K_f = 1$ , the equation converts to the Langmuir isotherm; for  $1 \gg K_f C_e^{K_{LF}}$  it simplifies to Henry's law; and for  $1 \ll K_f C_e^{K_{LF}}$  it is identical with the Freundlich

**Table 2.** Adsorption equilibrium isotherm for single component aqueous solutions (Source: Oke et al., 2011)

Type	Relationship	Parameters
Langmuir	$q_e = \frac{a_L b_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$a_L$ and $b_L$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/N_f}$	$K_f$ and $N_f$
Redlich–Peterson	$q_e = \frac{\alpha_t C_e}{1 + \beta_t C_e^\gamma}$	$\alpha_t$ , $\gamma$ and $\beta_t$
Temkin	$q_e = a_t + 2.3b_t \log C_e$	$a_t$ and $b_t$
Crombie-Quilty and McLoughin	$q_e = K_m \left( \frac{C_e}{M} \right)^{1/N_m}$	$K_m$ and $N_m$
Sips	$q_e = \frac{\alpha_{ts} C_e^{\gamma_{ts}}}{1 + \beta_s C_e^{\gamma_{ts}}}$	$\alpha_{ts}$ , $\gamma_{ts}$ and $\beta_s$
Langmuir- Freundlich	$q_e = \frac{q_m K_t C_e^{K_{LF}}}{1 + K_t C_e^{K_{LF}}}$	$q_m$ , $K_{LF}$ and $K_t$
Toth	$q_e = \frac{q_m \alpha_{tt}^{\gamma_{tt}} C_e}{\left(1 + \alpha_{tt} C_e^{\gamma_{tt}}\right)^{\left(\frac{1}{\gamma_{tt}}\right)}}$	$q_m$ , $\alpha_{tt}$ and $\gamma_{tt}$
	$q_e = \frac{a_t C_e}{\left(b_t + C_e^{\gamma_{tt}}\right)^{\left(\frac{1}{\gamma_{tt}}\right)}}$	$\alpha_{tt}$ , $\beta_{tt}$ and $\gamma_{tt}$
Radke-Prasnitz	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{\alpha_{rp}}{C_e}\right) + \frac{\beta_{rp}}{\left(C_e^{\gamma_{rp}}\right)}$	$\alpha_{rp}$ , $\gamma_{rp}$ and $\beta_{rp}$
	$q_e = \frac{q_m \alpha_{rp} C_e}{\left(1 + \alpha_{rp} C_e^{\gamma_{rp}}\right)}$	$\alpha_{rp}$ , $\gamma_{rp}$ and $q_{rp}$
Khan	$q_e = \frac{q_{mk} \alpha_k C_e}{\left(1 + \alpha_k C_e\right)^{\gamma_k}}$	$\alpha_k$ , $\gamma_k$ and $q_{mk}$
Fritz and Schunder	$q_e = \frac{q_{mfs} a_f C_e^{\gamma_{fst}}}{\left(1 + a_f C_e^{\gamma_{fst}}\right)}$	$\alpha_{fs}$ , $\gamma_{fst}$ and $q_{mfs}$
Linear	$q_e = K_p C_e$	$k_p$
Loading ratio	$q_e = \frac{q_{ml} (b_{L1} C_e)^{(1/k_l)}}{1 + (b_{L1} C_e)^{(1/k_l)}}$	$q_{mL}$ , $b_{L1}$ and $k_l$
Four parameters	$C_e = \alpha_1 Q_e (\alpha_2 q_m + \alpha_3)$	$\alpha_1$ , $\alpha_2$ , $\alpha_3$ and $q_m$
Dubinin–Radushkevich	$q_e = X_m \text{Exp}(-k\epsilon^2)$	$X_m$ , $k$ and $\epsilon$
Statistical	$q_e = \left( \frac{k C_e + (k C_e)^2 \frac{\Gamma_{ii}}{2}}{1 + k C_e + (k C_e)^2 \frac{\Gamma_{ii}}{2}} \right)$	$k$
Halsey	$q_e = \left( \frac{k_H}{C_e} \right)^{n_H}$	$k_H$ and $n_H$
Koble - Corrigan	$q_e = \frac{a_k C_e^{\gamma_k}}{\left(1 + b_k C_e^{\gamma_k}\right)}$	$\alpha_{kc}$ , $\beta_{kc}$ and $\gamma_{kc}$



**Table 3.** Equilibrium models and the values of their constants

Source of wastewater	Langmuir model		Freundlich model		Temkin model		Activated sludge model			Redlich - Peterson model								
	a <sub>1</sub> (L/mg)	b <sub>1</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>f</sub> (mg/mg)	[1/N] <sub>f</sub> (mg/L)	N <sub>f</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	a <sub>t</sub> (L/mg)	b <sub>t</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>m</sub> (mg/g)	[1/N] <sub>m</sub> (mg/L)	N <sub>m</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	α(L/mg)	β(mg/g)	γ(mg/g)	R <sup>2</sup>
Synthetic	0.276	6.039	0.964	1.486	2.543	0.393	0.999	3.685	18.853	0.967	4292.3	1.111	0.900	0.969	1.451	0.140	0.634	0.822
Raw water	0.725	5.461	0.998	5.051	1.069	0.936	0.999	1.754	0.574	0.997	22.287	0.455	2.198	0.993	4.184	1.247	0.086	0.818
Domes-tic Institution	0.076	22.779	0.991	0.914	0.519	1.926	0.956	1.096	0.937	0.894	0.253	0.697	1.435	0.937	17.057	15.157	0.353	0.840
Source of wastewater	Hasley model		Koble -Corrigan model		Fritz- Schuudler model		Sips model			Langmuir- Freundlich model								
	N <sub>h</sub> (L/mg)	K <sub>h</sub> (mg/mg)	R <sup>2</sup>	α <sub>kbc</sub> (L/mg)	β <sub>kbc</sub> (mg/g)	γ <sub>kbc</sub> (mg/g)	α <sub>sc</sub> (L/mg)	q <sub>sc</sub> (mg/g)	γ <sub>sc</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	α <sub>ts</sub> (L/mg)	β <sub>ts</sub> (mg/g)	γ <sub>ts</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>f</sub> (L/mg)	K <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Synthetic	0.125	15.55	0.845	1.445	0.036	2.576	2.045	0.728	2.542	0.999	1.445	0.036	2.576	0.988	2.045	0.728	2.542	0.999
Raw water	14.577	62.80	0.999	4.810	0.108	0.967	2.410	2.165	1.086	0.999	4.810	0.108	0.967	0.962	2.410	2.165	1.086	0.999
Domes-tic Institution	0.552	13.362	0.795	2.974	0.045	1.376	1.776	0.734	0.716	0.942	2.974	0.045	1.376	0.956	1.776	0.734	0.716	0.942

isotherm. The linear form is given in equation (22a) from which the constants  $q_m$ ,  $K_{LF}$  and  $K_t$  which characterized the isotherm can be determined.

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_m K_t} \right) \left( \frac{1}{C_e^{K_E}} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (22a)$$

Plotting ratio of inverse of equilibrium concentration and equilibrium parameter on the left hand side against equilibrium concentrations the unknown parameters were found (Figure 23). From the figure the values of  $q_m$ ,  $K_{LF}$  and  $K_t$  were obtained. The estimated adsorption parameters for the Langmuir- Freundlich model are shown in Figure 23 and Table 3. The values of  $q_m$  (0.728 mg/g);  $K_{LF}$  (2.542 mg/g) and  $K_t$  (2.045 L/mg) by the Langmuir- Freundlich isotherm for synthetic wastewaters,  $q_m$  (2.165 mg/g);  $K_{LF}$  (1.086 mg/g) and  $K_t$  (2.410 L/mg) for raw water and  $q_m$  (0.734 mg/g);  $K_{LF}$  (0.716 mg/g) and  $K_t$  (1.776 L/mg) for domestic institutional wastewater suggest that the adsorption capacity of PCR was high and that any large change in the equilibrium concentration of  $Pb^{2+}$  ions would not result in a remarked change in the amount of  $Pb^{2+}$  ions adsorbed by PCR. The squared correlation coefficients ( $R^2$ ) for Langmuir- Freundlich isotherm are 0.999, 0.999 and 0.945 for synthetic wastewater, raw water and domestic institutional wastewater respectively. These values of  $R^2$  represent good fitness ( $R^2 > 0.95$ ) of the observed data for adsorption  $Pb^{2+}$  ions adsorption onto PCR. The value of  $q_m$ ,  $K_{LF}$  and  $K_t$  for this model are different from the values documented in literature such as Mamdouth et al [2004], Oke et al [2008] and in Kobya [2004], which indicate that adsorption onto carbon is different from adsorption onto PCC and PES.

#### Comparison with previous studies on $Pb^{2+}$ adsorption on to other adsorbents: Ho (2007)

Ho(2007) reported that over 9000 articles either as journal articles, conference proceedings or as a book contributions have presented data on adsorption of pollutants from aqueous solutions. Adie et al (2010) is one the such articles, which provides information on adsorption. Adie et al (2010) provides information (summary) on adsorption of  $Pb^{2+}$  onto various adsorbents. For some of these adsorbents Langmuir constant were determined for comparison purpose. Table 4 presents summary of the Langmuir constant for  $Pb^{2+}$  adsorption onto selected materials as provided in literature, From

the table the values of the constant varies from 0.368 mg/g (fly ash) to 1380 mg/g (waste slurry as an adsorbent). This result indicates that PCR is a better adsorbent than wollastonite, china clay and fly ash.

Table 3 shows results of the adsorption capacity analysis of  $Pb^{2+}$  onto PCR using equilibrium models. From the table it can be seen these equilibrium isotherm models can be classified into two groups based on the value of their correlation coefficients ( $R^2$ ).

The classifications are as follows:

**Isotherm with correlation coefficients ( $R^2$ ) less than 0.960:** These are Hasley and Redlich–Peterson models. Lower correlation coefficients than 0.960 by these equilibrium isotherm models indicate that they cannot be used to predict adsorption of  $Pb^{2+}$  onto PCR accurately.

**Isotherm with correlation coefficients ( $R^2$ ) greater than 0.960:** These are Freundlich, Sips, Langmuir- Freundlich, Crombie-Quilty and McLoughlin, Temkin, Koble- Corrigan Fritz and Schlunder models. Higher correlation coefficients than 0.960 by these equilibrium isotherm models indicate that they can be used to predict adsorption of  $Pb^{2+}$  onto PCR accurately. It also means that there is a good relationship between the data (Oke et al., 2011). This observation is similar to adsorption of  $Pb^{2+}$  onto some adsorbents documented in literature and agrees with statements in literature (Oke et al., 2011).

## CONCLUSION

It can be concluded based on the study that:

PCR can be used to remove  $Pb^{2+}$  from aqueous solution, typical raw water and wastewaters;

Adsorption equilibrium isotherms of  $Pb^{2+}$  onto PCR can be grouped into two based on correlation coefficients;

Adsorption equilibrium isotherms fit well into Freundlich, Sips, Langmuir- Freundlich, Crombie-Quilty and McLoughlin, Temkin, Koble- Corrigan, Fritz and Schlunder models.

## ACKNOWLEDGEMENT

We applied the sequence determines-credit (SDC) approach for the sequence of the author. We thank Directorate of Linkages and Sponsored Research,

ObafemiAwolowo University, Ile-Ife for supporting the research through Scientific Communication and Publishing training given to the main author (OKE, I.A) at Training Centre in Communication (TCC) in Kenya. The authors wish to acknowledge Mr. AG-BOGUNLERI OlamideJubril (CVE/2001/093) and Mr. OWOSENI TemitopeIyiola (CVE/2001/093) of Department of Civil Engineering, ObafemiAwolowo University, Ile-Ife (Nigeria) for their roles in the de-

termination of lead concentrations. We wish to acknowledge Professor Y. S. Ho of the Department of Chemical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong for the provision of facilities and materials on adsorption through Dr. I. A. Oke. In addition a big thanks to Korean Journal of Chemical Engineers for providing materials on adsorption and adsorbents all for this study.

**Table 4:** Langmuir constants for Pb<sup>2+</sup> adsorption onto selected materials (Source: Adie et al., 2009)

Material	R <sub>l</sub> (mg/g)
Waste slurry	1380
Amberlite IR -120	1039
<i>Focus vesiculosus</i>	600
<i>Ascophyllumnodosum</i>	478
<i>Sargassumfluitans</i>	378
<i>Absidiaorchidis</i>	351
Oxidized anthracite	259
<i>Ascophyllumnodosum</i>	257
Algae	251
Spruce sawdust (phosphorylated)	224
<i>Rhizopusnigricans</i>	166
Peat	150
<i>Zoogloearamigra</i>	110
Resting cells	110
Blast furnace sludge	79.9
Inactivated cells	79.5
Tea leaves	78.7
Montmorillonite clay	71.8
<i>Penicilliumchrysogenum</i>	63
Sphagnum peat moss	61.9
<i>Rhizopusarrhizus</i>	55
High carbon content sludge	55
Groundnut husks	39.4
Sphagnum moss peat	30.7
Coke	19.1
Spruce sawdust	15
Illite clay	14.1
Soil	12.6
Linden	12

Material	R <sub>l</sub> (mg/g)
Kaolinite clay	9.37
Kaolinite clay	6.46
Kaolinite clay	3.93
Wollastonite	1.68
China clay	0.411
Fly ash	0.368
Peat	122
Tea leaves	78.7
Sago	46.6
Groundnut husks	39.4
Grain	35.5
Sphagnum moss peat	30.7
Tree fern	40
HB leaf powder	46.73
HeveaBrasiliensis leaf powder	46.73
Sago waste	46.64
Phosphatic clay	37.20
Live biomass	35.69
NaOH treated spent grain	35.50
Morroccanstevensite	34.16
Sawdust pinussylvetris	22.22
Activated carbon (coconut shell)	26.51
Activated carbon (apricot stone)	22.85
Granular activated carbon	21.50
Carbon nanotubes	16.14
Powdered corn cobs	49.9
Powdered carbon rod (synthetic wastewater, this study)	14.0
Powdered carbon rod (raw water)	26.8
Powdered carbon rod (domestic institutional wastewater)	49.0

**SYMBOLS**

M	: the mass of the adsorbent added (g),	$q_m$ , $K_{LF}$ and $K_t$	: Langmuir – Freundlich isotherm constants;
$R_R$	: the percentage pollutant adsorbed (%);	$q_{mL}$ , $b_{L1}$ and $k_1$	: Loading ratio's isotherm parameters (L/mg; mg/g; mg/g respectively);
V	: the volume of the sample used (300ml) = 0.3L;	$X_m$ , k and $\epsilon$	: Dubinin-Radushkevich's isotherm parameters;
$q_e$	: the equilibrium solid-phase concentration of sorbate (mg/mg);	$\alpha_1$ , $\alpha_2$ , $\alpha_3$ and $q_m$	: Four parameters' isotherm parameter (L/mg; mg/g; mg/g respectively)
$C_0$	: the initial concentration of arsenic in the solution (mg/l);	A	: concentration of the metals (mg/L)
$C_e$	: the experimental concentration in the solution at equilibrium (mg/l)	AS and WS	: acid and water solubility (%)
$C_t$	: the experimental concentration in the solution at time t (mg/l).	$M_c$ and Ash	: moisture and ash contents (%)
$\gamma$	: the Redlich–Peterson isotherm exponent (mg/g);	$W_1$ and $W_2$	: initial and final weight of PCR after oven dry at 105°C
$\alpha_{fs}$ , $\gamma_{fst}$ and $q_{mfs}$	: Fritz and Schhunder's isotherm parameter (L/mg; mg/g; mg/g respectively);	$W_3$	: final weight of PCR after 2 hours burnt in the furnace at 550°C
$\alpha_k$ , $\gamma_k$ and $q_{mk}$	: Khan's isotherm parameter (L/mg; mg/g; mg/g respectively);	$W_4$ and $W_5$	: dry weight of PCR after soaked in water and acid respectively (mg)
$\alpha_{kc}$ , $\beta_{kc}$ and $\gamma_{kc}$	: Koble-Corrigan's isotherm parameters;	VS	: volatile solids (mg/g)
$\alpha_{rp}$ , $\gamma_{rp}$ and $q_{rp}$	: Radke-Prausnitz's isotherm parameter (L/mg; mg/g; mg/g respectively);	$M_{cc}$	: metal concentration (mg/g)
$\gamma_{rp}$ , $\alpha_{rp}$ , and $\beta_{rp}$	: the Radke-Prausnitz's isotherm exponent (mg/g) and parameters (L/mg and mg/g) respectively;	$R_L$	: Langmuir constant
$\alpha_t$ and $\beta_t$	: Temkin adsorption constants (L/mg) and isotherm parameter (mg/g) respectively;	B	: metal concentration of obtained from AAS (mg/L)
$\alpha_p$ and $\beta_p$	: Redlich–Peterson isotherm parameters (L/mg and mg/g);		
$\alpha_{is}$ , $\beta_{is}$ and $\gamma_{is}$	: Sips isotherm parameters (L/mg);		
$a_L$ and $b_L$	: Langmuir adsorption constant (L/mg) and Langmuir isotherm parameter (mg/g) respectively;		
$K_f$ and $N_f$	: Freundlich isotherm exponent (g/mg) and Freundlich isotherm parameter (L/mg) respectively;		
$k_H$ and $n_H$	: Hasley's isotherm parameters;		
$K_m$ and $N_m$	: constants for activated sludge model t(l/g) and exponential constant for activated sludge model (mg/g) respectively;		
$k_p$	: the isotherm constant for linear model;		
$q_m$ , $\alpha_{tt}$ and $\gamma_{tt}$	: Toth isotherm parameters (mg/g; L/mg; mg/g respectively);		

**REFERENCES**

- Adie, D.B., Olarinoye, N.O., Oke, I.A., Ismail, A., Otun, J.A., 2010. Removal of lead ions from aqueous solutions using powdered corn cobs. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88, 241-255.
- Aksu, Z., 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochem*, 38, 89-99.
- Almeida, M.F., Xará, S.M., Delgado, J., Costa, C.A. 2009. Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration. *Waste Management*, 29, 342-349.
- APHA, 1998. "Standard method for the examination of water and wastewater", 20th edn, America Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington DC.
- Esmaili, A., Nasser, S., Mahvi, A.H., Atash-Dehghan, R., 2005. "Adsorption of lead and zinc ions from aqueous solutions by volcanic ash soil (VAS)". *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2(4), 159-168.
- Ho, Y.S., 2006. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1), 81-86.
- Ho, Y.S., 2007. "Bibliometric analysis of adsorption technology in environmental science". *J. of Environmental Protection Science*, 1,1-11.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998a. "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process. Saf. Environ. Protect*, 76 (B4), 332-340.

- Ho, Y.S., McKay, G., 1998b. "Kinetic model for lead (II) sorption onto peat", *Adsorpt. Sci. Technol.* 16 (4), 243-255.
- Hwang, K.S., Seong, Y.G., Won, K.L., 1991. Adsorption equilibria for hydrogen and carbon dioxide on activated carbon at high pressure up to 30 atm. *Korean J. of Chem. Eng.*, 8(3),148-155.
- Ismail, A., Adie, D.B., Oke, I.A., Otun, J.A., Olarinoye, N.O., Lukman, S., Okuofu, C.A., 2009. Adsorption kinetics of cadmium ions onto powdered corn cobs. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87; 896-906.
- Khashimova, D., Keil. F.J., Kholmatov, K., 2008. "Alkanes in zeolites - molecular simulations, Empirical isotherms, mixtures". *J.I of the Uni. of Chem. Tech. and Metallurgy*, 43(3), 335-344.
- Kim, S.J., Wang G.S., Tae, Y.K., Hee, M., Seung, J.K., Sung, Y.C., 2002. Adsorption equilibrium characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dinitrophenol on granular activated carbons. *Korean J. Chem. Eng.*, 19(6): 967-977..
- Koby, M., 2002. "Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon". *Adsorp. Sci. Technol.* 22, 51-64. (2004)
- Li Y H, Wang S G, Wei J Q, Zhang X F, Xu C L, Luan Z K, WuDH,-Wei B Q., Lead adsorption on carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics Letters*, 35; 263-266.
- Mamdouth, N.N., Kamar, T.E., Ebrahiem, E.E., Yehia, H.M., Mansour, H.M., 2004. "Adsorption of iron and manganese ions using low cost materials as adsorbents", *Adsorp. Sci. and Tech.*, 22(1), 25-37.
- Moon, J.K., Keum, D.K., Lee, W.K., 1989. "Adsorption equilibria form-cresol, quinoline, and 1-naphthol onto silica gel." *Korean J. Chem. Eng.*, 6, 172-178.
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M., 1965. Thermodynamics of mixed gas adsorption. *AIChE Journal.* 11: 121-126.
- Nameni, M., Alavi, M.R., Moghadam, M.A., 2008. " Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran". *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5(2); 161-168.
- Oke, I.A., Oladepo, K.T., Olarinoye, N.O., Igboro, S.B., Fehintola E.O., Fasuyi- Enang, O.T., 2011. Removal of pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions using a common household waste (used batteries): equilibrium isotherms models. A paper presented at the 2nd International Conference of the Faculty of Technology, ObafemiAwolowo University, Ile-Ife held on 25th -29th September 2011 (OAUTEKCONF 2011) at OAU Conference Centre.
- Oke, I.A., 2007. "Development and performance- testing of an electrochemical process for selected industrial wastewaters". Unpublished PhD. Thesis, (Civil Engineering Department), ObafemiAwolowo University, Ile-Ife.
- Oke, I.A., Umoru, L.E., Ogedengbe, M.O., 2007a. Properties and stability of a carbon-resin electrode. *Journal of Materials and Design.* 28(7); 2251-2254.
- Oke, I.A., Adie, D.B., Asaniand, M.A., Olarinoye, N.O., 2010. Environmental pollution control through proper solid waste management: In *Solid Waste Management and Environmental Remediation.* Editor: TimoFaerber and Johann Herzog. Nova Science Publishers, Inc. New York.
- Oke, I.A., Olarinoye, N.O., Adewusi, S.R.A., 2008. "Adsorption kinetics for arsenic removal by untreated powdered eggshell from aqueous solutions". *J. of Adsorpt.Soc.* 14(1); 85-92.
- Oke, I.A., Umoru, L.E., Ogedengbe, M.O., 2007b. 2k factorial experiments on factors that influence stability of carbon resin electrodes. *FUTAJEET*, 5(2); 135-141.
- Olarinoye, N.O., Lukman, S., Otun, J.A., Adie, D.B., Adesola, O.I., Igboro, S.B., Temilolaand, F.E.O., Ismail, A., 2011. Multi-component adsorption equilibria of Pb<sup>2+</sup>and Cd<sup>2+</sup>onto powdered corn cobs (PCC): In: *Water Treatment Processes;* Editor: Kostas Demadis., Nova Science Publishers, Inc, New York.
- Otun, J.A., Oke, I.A., Olarinoye, N.O., Adie, D.B., Okuofu, C.A., 2006b. "Adsorption isotherms of Pb(II), Ni(II) and Cd (II) onto PES". *J.I of Applied Sciences*, 6(11); 2368-2376.
- Otun, J.A., Oke, I.A., Olarinoye, N.O., Adie, D.B., Okuofu, C.A., 2006a. "Factors that influence adsorption using 2k factorial experiment".*J.I of Applied Sciences*, 6(11); 2432- 2437.
- Toth, J., 1983. "Application of toth's equation to describe the single-solute adsorption from dilute solutions on solids," *J. Colloid Interface Sci.*, 94, 573-575.
- Wu, Y., Wang, Y.H., Lee, H.H., 2006. Performance enhancement of spherical natural graphite by phenol resin in lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 426; 218-222.
- Zand, A.D., Abdul, M.A., 2008. Current situation of used household batteries in Iran and appropriate management policies. *Waste Management.*28, 2085-2090.



## Kinetics of Adsorption of Lead onto Low Cost Adsorbents: Comparison of Linear and Non-Linear Regression Methods

Isaiah Adesola OKE<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** The purpose of this paper is to utilize common solid wastes (carbon rods from used batteries, egg shells and corn cobs) as adsorbents for lead removal from aqueous solution. For this purpose, linear and non-linear regression methods of widely used kinetics models were compared. Solid wastes (specifically, egg shells, corn cobs and used dry batteries) were collected from selected location in Nigeria. The materials collected were washed with distilled water, air-dried, ground into powder and classified using British Standard sieve. The mineral contents of these adsorbents were determined. Adsorption capacities of powdered adsorbents were examined on synthetic lead solution prepared by using standard method. The results of adsorption capacities analysed using linear and non-linear techniques were evaluated statistically. The present study reflected that these materials are good adsorbents based on the micrograph and adsorption capacities. In the result of the statistical evaluations, non-linear regression method is the best method to be used for: analysis adsorption kinetics model (intraparticle diffusion and pseudo second order) based on high MSC (2.54, 2.34 and 2.57; 4.45, 4.15 and 4.22) and CD (0.960, 0.951 and 0.961; 0.994, 0.992, 0.992); low error (0.375, 0.325 and 0.213; 2.994, 2.604 and 2.909) and Chi squared value (0.030, 0.030 and 0.020; 0.180, 0.190 and 0.200) and determination of engineering parameters to prevent failure of adsorption reactors. Cost analysis showed that these adsorbents are cheaper compared to the cost of producing other adsorbents such as pen con shell based activated carbon (2.72 USD kg<sup>-1</sup>) and sugar cane based granular activated carbon by steam (3.12 USD kg<sup>-1</sup>).

**Keywords:** Pb<sup>2+</sup> removal, PCC, aqueous solution, regression methods, environmental pollution control

## Kurşunun Düşük Maliyetli Adsorbent ile Adsorpsiyonunun Kinetiği: Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Regresyon Modellerinin Karşılaştırılması

**ÖZET:** Bu makalenin amacı, sıvı çözülden kurşun giderimini sağlamak amacıyla adsorbentler olarak sıradan katı atıklardan (atık pillerin karbon çubukları, yumurta kabukları ve mısır koçanları) yararlanmaktır. Bu amaç için, kinetik modellerde yaygın olarak kullanılan doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin karşılaştırılmıştır. Bu katı atıklar (atık kuru pillerin karbon çubukları, yumurta kabukları ve mısır koçanlar) Nijerya'nın belli bölgelerinden toplanmıştır. Toplanan materyaller, distile su ile yıkanıldıktan sonra hava ile kurutulmuş ve toz haline getirildikten İngiliz elek standartları ile sınıflandırılmıştır. Toz haline getirilen adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri, standart metotlar kullanarak hazırlanan sentetik kurşun çözeltisi ile incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri, doğrusal ve doğrusal olmayan analiz teknikleri ile değerlendirilmiş, elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Çalışma sonuçları, mikrograf ve adsorpsiyon kapasitelerine bağlı olarak incelenen materyallerin, iyi adsorbentler olduğunu göstermiştir. Yapılan istatistiksel değerlendirmeler sonucunda, doğrusal olmayan modellerin, yüksek MSC (2.54, 2.34 ve 2.57; 4.45, 4.15 and 4.22) and CD (0.960, 0.951 ve 0.961; 0.994, 0.992, 0.992); düşük hata (0.375, 0.325 and 0.213; 2.994, 2.604 and 2.909) and ki-kare değerleri (0.030, 0.030 ve 0.020; 0.180, 0.190 ve 0.200) temelinde adsorpsiyon kinetik modelleri (intra-partikül difüzyon ve pseudo ikinci mertebe) için kullanılan ve adsorpsiyon reaktörlerinin başarısızlığını önleyen en iyi metot olduğu saptanmıştır. Maaliyet analizi, bu adsorbentlerin diğer adsorbentlerden (aktive edilmiş karbona dayalı atıklar (2.72 USD kg<sup>-1</sup>) ve buharlı taneli aktif karbona dayalı seker kamışı (3.12 USD kg<sup>-1</sup>)) daha ucuz olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çevre kirliliği, Pb<sup>2+</sup> giderimi, regresyon modeller, sıvı çözelti, Toz haline getirilmiş mısır koçanı (THGMK).

<sup>1</sup> Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Civil Engineering, Civil Engineering, Ile-Ife, Nijerya  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Isaiah Adesola OKE, okeia@oauife.edu.ng

## INTRODUCTION

Population growth and higher living standards will cause ever increasing demands for good quality municipal and industrial water, and ever increasing sewage flows. At the same time, more and more potable water will be needed to meet increasing demands for food and for growing populations. Also, more and more water will be required for environmental concerns such as aquatic life, wildlife refuges, recreation and scenic values. Thus, increased competition for quality water and effective wastes management are expected. This will require intensive management and international cooperation. Since almost all liquid fresh water on the planet occurs underground, groundwater will be used more and more and, hence, must be protected against depletion and contamination, especially from various sources like intensive agriculture and solid waste disposal (Bouwer, 2003).

Water resources management should be flexible so as to be able to cope with changes in availability and demands for water. This calls for integrated water management where all pertinent factors are considered in the decision making process. Such a holistic approach requires not only supply management, but also demand management (e.g., water conservation and transfer of water to uses with higher economic returns), water quality management, recycling and reuse of water, economics, conflict resolution, public involvement, public health, environmental and ecological aspects, socio-cultural aspects, water storage (including long-term storage or water "banking"), conjunctive use of surface water and groundwater, water pollution control, flexibility, regional approaches, weather modification and sustainability. Proper solid wastes and water management increasingly must be integrated with other wastes management and environmental objectives such as water and wastewater treatments.

Wastewater and water treatment processes are pH adjustment, chemical treatment, adsorption, electrochemical, ion exchange, precipitation, evaporative recovery and membrane processes. Out of all these treatment processes, adsorption has been found economical and applicable at all levels (Sa and Kutsa, 1995; Bhide et al., 1996; Ozer et al., 1997). Khashimova et al (2008) reported that the use of adsorption for separation of pollutants from mixtures has been increasing continuously and that the main advantages of adsorption are its high selectivity compared with other separation techniques and relatively high capacity of the adsorbents for the pollutants even at low concentrations. Ho (2007) reported that about 9058 articles have been published on adsorption of materials. It is well known that adsorption dynamics relationship between sorbents and sorbates are described by

sorption kinetics models. Table 1 presents adsorption kinetics models. Adsorption kinetics models give the capacity of a sorbent for a sorbate. Kinetics can be obtained by examining batch reactions at fixed operational conditions. Linear regression methods are frequently used to determine the best-fitting isotherm and kinetics. The linear least-squares method with linearly transformed kinetics equations has also been widely applied to confirm experimental data (kinetics) using coefficients of determination.

In recent years, literature has highlighted the use of non-linear regression methods in solving environmental engineering problems (Oke and Akindahunsi, 2005; Ho, 2006; Oke et al., 2006; Yeh and Chen, 2009; Oke, 2009). These call for statistical evaluation of non-linear and linear regression methods to ascertain their accuracy, reliability, good fitting and predictability to prevent engineering failure of adsorption reactor, which is a common phenomenon in both developed and developing countries. There are several error analysis methods, such as the coefficient of determination (CD), the sum of the errors squared (SES), the Squared Euclidean Distance, average relative standard error, average relative error, sum of the absolute errors, sum of the squares of the errors, a hybrid error function (HEF), Marquardt's percent standard deviation, the average relative error (ARE), the sum of the absolute errors (SAE), model of selection criterion (MSC) and Chi-square have been used to determine the best-fitting isotherm equation (Monte et al., 2003; Subhash, 1996; Han et al., 2009; Kundu and Gupta; 2006; Han et al., 2007; Allen et al., 2003; Ho, 2006; 2002). In this study, the linear least-squares and non-linear regression methods of widely adsorption kinetics models were compared in an experiment examining lead sorption onto low cost adsorbents (specifically, powdered corn cobs, powdered egg shell and powdered carbon rods). A software (SPSS 15) was used for both linear least-squares and non-linear regression methods..

## MATERIALS AND METHODS

Selected solid wastes (specifically, egg shells, corn cobs and used dry batteries) were collected from selected location in Nigeria. They (the materials collected) were washed with distilled water, air-dried, ground into powder and classified using British Standard (BS) sieve. These adsorbents were selected on the basis of their availability (Figure 1.) and their lower initial cost of production. Powdered adsorbents with sieve sizes of 300-425  $\mu\text{m}$ , 212-300  $\mu\text{m}$ , 75-150  $\mu\text{m}$  and 150-212  $\mu\text{m}$  were separated and stored in different desiccators. The mineral contents of these adsorbents were determined



by using AAS after acid digestion of 2 g samples of the adsorbents (APHA, 1998). Structures (Micrograph) of the adsorbent were examined to ascertain its nature and porosity. Adsorption capacities of powdered adsorbents were examined on synthetic lead solution prepared by dissolving a known mass of lead salt in distilled water (APHA, 1998). Specifically, a known mass (1.599g) of lead nitrate ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) was dissolved in 200ml of distilled water and 10 ml of concentrated  $\text{HNO}_3$  was added. The mixture was diluted to 1000ml mark using distilled water and working solutions were prepared from the stock solution. In the determination of adsorption capacities 300ml of the lead solutions containing  $150.00 \text{ mg L}^{-1}$  of  $\text{Pb}^{2+}$  each were taken into different beakers and known masses of the adsorbent were added at a known initial pH. The mixtures were stirred at 60 revolutions per minute (rpm) for 3 minutes and allowed to stand for 24 hours. The supernatants were filtered through a filter paper Number 40 (Whatman) to remove suspended solids and lead concentration in the filtrate was determined (Concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  in the solution was determine hourly). The laboratory determination of lead concentrations in synthetic solutions were conducted by using procedures as specified in APHA (1998) using the Alpha 4 Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) (Chem Techn Analytical) at the Central Science Laboratory, Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria. The final concentrations of  $\text{Pb}^{2+}$  were determined using standard curves (not presented). The amount of solute removed (adsorbed) was calculated using equation (1). The percentage of lead ion removed ( $R_R$  %) from the solution was calculated using equation (2).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$R_R = 100 \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (2)$$

All the data presented are the average of the replicates. The adsorption capacities of the adsorbent through adsorption kinetics models were analyzed using Levenberg Marquardt algorithm (1963) through linear least-squares and non-linear regression methods. The statistical evaluations of these adsorption kinetics models (Pseudo second order and intraparticle diffusion) were expressed as coefficient of determination (CD), sum of the squares of the errors (SSE), model of selection

criterion (MSC) and Chi-squared. Cost analysis of producing these adsorbents was conducted. The lower the value of total error the higher the accuracy, validity and good fitness of the methods. Total error ( $\text{Err}^2$ ) can be computed using equation (3):

$$\text{Err}^2 = \sum_{i=1}^n (Y_{obsi} - Y_{cali})^2 \quad (3)$$

The coefficient of determination (CD) can be interpreted as the proportion of expected data variation that can be explained by the obtained data. Higher values of CD indicate higher accuracy, validity and good fitness of the device. CD can be expressed as follows:

$$CD = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{obsi} - \bar{Y}_{cali})^2 - \sum_{i=1}^n (Y_{obsi} - Y_{cali})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{obsi} - \bar{Y}_{cali})^2} \quad (4)$$

The model selection criterion (MSC) is interpreted as the proportion of expected data variation that can be explained by the obtained data. Like, CD the higher the value of MSC, the higher the accuracy, validity and the good fitness of the device. MSC can be computed using equation (5) as follows:

$$MSC = \ln \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{obsi} - Y_{obs})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{obsi} - Y_{cali})^2} - \frac{2P}{n} \quad (5)$$

Chi squared, which is the sum of the squares of the relative errors between the obtained adsorption capacity and the expected adsorption capacity can be interpreted as a measure of variation in the values expected left unexplained by the values obtained. The lower the value of Chi squared the higher the accuracy, validity and good fitness of the device. Chi squared ( $\chi^2$ ) can be computed as follows (Oke et al., 2008; Ismail et al., 2009):

$$c^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{(Y_{obsi} - Y_{cali})^2}{Y_{obsi}} \right) \quad (6)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

Results of this study will be presented and discussed in the following ways: the adsorbents and their properties, adsorption of lead, kinetics models and statistical evaluation of the kinetics models.

**The Adsorbents:** Figure 2 presents the adsorbents. From the figure it can be seen that these adsorbents are available as either agricultural waste, household (domestic) waste or both, which indicates that utilization of the wastes would be a method of reducing environmental problem often caused by rapid urbanization and industrialization.

**Properties of these adsorbents:** the study revealed that powdered egg shells; powdered corn cobs and powdered carbon rods were made of pores, carbon, nitrogen, hydrogen, aluminum, iron and calcium, without cadmium, chromium and lead. These compositions make these materials good adsorbents. Figure 3 shows some of the micrograph structures of these important adsorbents. From these micrographs it can be seen that there are pores on the adsorbents, which are common features of adsorbents on the wastes materials. These indicate that these wastes materials can be used as adsorbents for pollutants in water and wastewater purification. More on structures of the adsorbents can be found in literature such as Oke et al (2008) ; Ismail et al (2009) ; Oke (2007) .

**Adsorption of Lead onto these adsorbents:** Adsorption kinetics is an important ingredient in environmental pollution control. Figure 4 (a and b) presents adsorption kinetics of lead onto these adsorbents.

In order to investigate in detail the mechanism of adsorption rate for the adsorption of  $Pb^{2+}$  onto the adsorbents, the rate constants were determined by applying the equations of Lagergren (pseudo first order), pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion mechanisms. Literature reported (Alam et al., 2007; Erhan et al., 2004; Yasmin et al., 2009; Olarinoye et al., 2012) that pseudo second-order adsorption kinetic rate equation is expressed as shown in equation (7):

$$\frac{dq}{dt} = k_2 q_e (-q_t)^2 \quad (7)$$

Yasmin et al (2009) reported that integrating equation (8) and rearrangement gives equation (8)

$$q_t = \frac{k_2(q_e)^2 t}{1 + k_2(q_e)t} \quad (8)$$

Equation (9) can be linearized as:

$$\left( \frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

The plot of  $(t/q_t)$  and  $t$  of equation (9) should give a linear relationship from which  $q_e$  and  $k_2$  can be determined from the slope and intercept of the plot respectively. Table 1 shows more about the model. The values of  $k_2$  and  $q_e$  in pseudo second-order range from 0.200 to 0.315  $g\ mg^{-1} \cdot h$  and 4.928 to 6.330  $mg\ g^{-1}$  respectively.

The intraparticle diffusion model is expressed as equation (10)

$$R = k_{id}(t^a) \quad (10)$$

Erhan et al (2004) and Oke et al (2008) reported that “a” depicts the adsorption mechanism and  $k_{id}$  may be taken as a rate factor (per cent pollutant adsorbed per unit time). Higher values of  $k_{id}$  illustrate an enhancement in the rate of adsorption, whereas larger  $k_{id}$  values ( $> 1.00$ ) illustrate a better adsorption mechanism, which is related to an improved bonding between pollutant and the adsorbent particles. Table 1 presents more on this dynamic model. These two parameters (a and  $k_{id}$ ) were found to be in the range of 0.551 to 0.595 %/h and 17.469 to 21.434 l/h respectively. These indicate that better adsorption mechanisms and improved bonding occurred between  $Pb^{2+}$  and the adsorbents.

**Statistical Evaluation of the models:** The total errors for the methods were from 0.293 to 2.994 and 0.309 to 3.142 (Table 2) for non-linear and linear regression respectively. The coefficient of determination (CD) for the methods were from 0.941 to 0.991 and 0.951 to 0.992 (Table 2) for linear and non-linear regression methods respectively. Model selection criterion (MSC) for the methods ranges

from 2.17 to 4.25 and 2.34 to 4.45 (Table 2) for linear and non-linear regression methods respectively. Chi squared for the methods were from 0.020 to 0.200 and 0.020 to 0.200 for linear and non-linear regression methods respectively. In summary, from the table it can be seen that in all case non-linear regression method has the least error, the highest MSC and CD, but the same range of Chi squared. This indicates that non-linear regression method provides higher accuracy, best fitting and higher validity than linear regression method. The same Chi squared indicates that there is no significant difference between the methods

#### Estimated Cost of Producing these adsorbents:

Costs of producing these adsorbents were based on 95% yield from every dry cells collected, assuming that 320 days per year, 100 kilogram of these adsorbents were produced per day and 6 men per a shift of 8 hours. Tables 3 and 4 show the breakdown of the estimated cost. From the table average cost of producing a kilogram of these adsorbents was found to 1.404USD and 1.804 USD using public and commercial electricity sources respectively. It can then be said that the study has identified the estimated cost of 1.404 or 1.804 USD  $\text{kg}^{-1}$  of these adsorbents. The cost is dearer compared to the cost of producing empty fruit bunches (0.50USD  $\text{kg}^{-1}$ , Alam et al., 2007), but cheaper than the cost of producing pencon shell based activated carbon (2.72 USD  $\text{kg}^{-1}$ ) and sugar cane based granular activated carbon by steam (3.12 USD  $\text{kg}^{-1}$ ).

#### CONCLUSION

This study examined adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  onto three agricultural wastes as adsorbent. Adsorption capacities were evaluated. Kinetics of the adsorption of the adsorbate onto these three adsorbents were examined as well. In addition, techniques (linear and non-linear) for adsorption kinetics analysis were evaluated statistically. It was concluded that:

- Powdered corn cobs, Powdered egg shells and Powdered carbon rods can be used to remove lead from aqueous solutions.
- Utilization of these wastes as adsorbents will reduce solid waste disposal problems encountered in Nigeria's cities.

- Based on high MSC and CD, low total error and Chi squared, non-linear regression method is the best method to be used in the determination adsorption kinetics. In the design of adsorption reactors parameters obtained by using non-linear regression method should be used to prevent failure of the reactor, although it might be argued that solutions to non-linear regression are complex, but availability of software such as SPSS, Microsoft excel, Probst for engineers and others have minimized this limitation.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to acknowledge Mr Akinola, E.O; Mr. Kareem, S.O and Mr. Adisa, S.A of Central Science Laboratory, Mr. AGBOGUNLERI Olamide Jubril, FAYOMI, Adetayo Olusogo, Mr. OWOSENI, Temitope Iyiola, Messrs OWOLADE, S.A and Musa OLAYINKA A. of Department of Civil Engineering, Obafemi Awolowo University, Ile - Ife (Nigeria) for their roles in the study respectively. We wish to acknowledge Professor Y. S. Ho of the Department of Chemical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong for the provision of facilities and materials on adsorption through Dr. Oke Isaiah Adesola. In addition, a big thanks to Korean Journal of Chemical Engineers for providing materials on adsorption and different adsorbents. We wish to acknowledge and appreciate Assoc. Prof. Dr. Ecevit EYDURAN of Iğdır University of Agricultural Faculty, Department of Animal Science (Biometry Genetics Unit), Turkey for their input and support academically.

#### NOMENCLATURES and SYMBOLS

$\chi^2$	Chi squared
MSC	model selection criterion;
n	number of data points
p	number of parameters
CD	coefficient of determination;
$\bar{Y}_{\text{cali}}$	expected values of each fitting procedure
$Y_{\text{cali}}$	average of obtained (experimental) values

$Y_{\text{obsi}}$	obtained (experimental) values
$Y_{\text{obsi}}$	average of obtained (experimental) values
$\text{Err}^2$	squared total error ;
$V$	volume of solution (0.3L)
$q_t$	the adsorption capacity at time $t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ), the per cent pollutant adsorbed (%)
$M$	adsorbent mass (mg)
$C_0$	initial liquid-phase concentration of sorbate
$C_t$	experimental concentration in the solution at time $t$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )
$t$	the contact time (h)
$k_2$	the rate constant of pseudo second-order adsorption.
$k_{\text{id}}$	the intraparticle diffusion rate constant (/h)
$a$	constant for intraparticle diffusion model

## REFERENCES

- Alam, Z. M. D.; Muyibi, S. A.; Mansor, M. F. and Wahid, R. 2007. "Activated Carbons derived from oil palm empty fruit bunches: Application to environmental problems". *Journal of Environmental Sciences* 19(1), 103-108.
- Allen, S. J., Gan Q.; Matthews R and Johnson P. A. 2003. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresour. Technology*, 88, 143.
- APHA, 1998. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> edn, America Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington DC.
- Bhide, J. V.; P. K. Dhakephalkar and K. M. Paknikar. 1996. "Microbiological process for the removal of Cr (VI) from chromate-bearing cooling tower effluent". *Biotech Letters*, 18: 667-72.
- Bouwer, H. 2003. Environment Integrated water management for the 21st century: Problems and Solutions. *Food, Agriculture & Environment* Vol.1(1): 118-127.
- Erhan, D.; Kobya, M.; Elif, S., and Ozkan, T., 2004. "Adsorption kinetics for the removal of chromium III from aqueous solutions on the activated carbonaceous prepared from agricultural wastes". *Water SA*, 30(4). 533-540
- Han, R. P., Y. Wang, W. H. Zou, Y. F. Wang, and J. Shi, 2007. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column, *Journal. Hazard. Materials*. 145; 331-335.
- Han, R.; Zhang, J; Han, P; Wang, Y; Zhao, Z and Tang, M. 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical engineering Journal* 145, 496-504.
- Ho, Y. S. J. F. Porter and G. McKay, 2002 Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollution*. 141, 1-33.
- Ho, Y. S. 2006. "Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods". *Pol. Journal. of Environ. Studies*. 15 (1), 81-86.
- Ho, Y. S. 2007. "Bibliometric Analysis of Adsorption Technology in Environmental Science". *Journal. of Environmental Protection Science*, 1, 1-11.
- Ho, Y. S. 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42, 2115-2120.
- Ismail, A.; D. B. Adie; I. A. Oke; J. A. Otun; N. O. Olarinoye; Lukman, S. and C. A. Okuofu 2009 Adsorption Kinetics Of Cadmium Ions Onto Powdered Corn Cobs. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87; 896 - 909
- Khashimova, D. F. J. Keil. and K. Kholmatov 2008. "Alkanes in zeolites - molecular simulations, Empirical isotherms, mixtures". *Journal of the Uni. of Chem. Tech. and Metallurgy*, 43(3), 335-344.
- Kundu, S and A. K. Gupta, 2006. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization, *Chem. Eng. Journal*. 122, 93-106.
- Marquardt, D. W. 1963. "An Algorithm for Least Squares Estimation of Non-Linear Parameters," *Journal. of Soc. Indust. and Applied Mathematics*, 2, 431-433.
- Monte, K.; Parichart, V. and Chatchai, R. 2003. Statistical assessment of trophic conditions: squared Euclidean distance approach. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 25, 359-361.
- Oke, I. A. 2007. "Development and Performance- Testing of an Electrochemical Process for Selected Industrial Wastewaters". Unpublished Ph.D. Thesis, (Civil Engineering Department), Obafemi Awolowo University, Ile-Ife
- Oke, I. A. and Akindahunsi, A. A. 2005. A Statistical Evaluation of Methods of Determining BOD Rate. *Journal of Applied Sciences Research* . 1(2):. 223-227.
- Oke, I. A.; 2009 Author's Response. *Environmental Engineering Science*. August, 26(8):. 1367-1367
- Oke, I. A.; N. O. Olarinoye, A. M. Olajumoke and K. T. Oladepo. 2006. A Novel Statistical Method for Determining Parameters in BOD Kinetic *Journal of Applied Sciences Research*, 2(8): 503-509.
- Oke, I. A.; Olarinoye, N. O. and Adewusi, S. R. A. 2008. "Adsorption Kinetics for Arsenic Removal by Untreated Powdered Eggshell from Aqueous Solutions". *Journal of Adsorption Society*, 14(1), 85-92.
- Olarinoye, N. O.; S. Lukman, J. A. Otun, D. B. Adie, Oke I. A., S. B. Igboro, Fasuyi- Enang O. T. and Ismail A. 2012. Multi-Component Adsorption Equilibria of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  onto Powdered Corn Cobs (PCC) in Water Treatment Processes, Editor: Kostas Demadis; Nova Science Publishers, Inc. New York.

- Özer, A. ; Ekiz H I, and D. Ozer . 1997 . “ A comparative study of the biosorption of cadmium (II) ions to *S. Leibleinii* and *R. Arrhizus*”. *Chimica Acta Turcica*, 25: 63-7
- Sa, Y. and T. Kutsal 1995 . “Copper (II) and nickel (II) adsorption by *Rhizopus Arrhizus* in batch stirred reactors in series”. *Chem Eng Journal*, 58: 265-73.
- Subhash, S. 1996 *Applied Multivariate Techniques*, John Wiley & Son, Inc, New York .
- Yasmin, Y K. Mody; S. Basha and B. Jha. 2009 . Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*. 145, 489–495.
- Yeh, H. D and Y. J. Chen, 2009 . Comment on “Utilization of Weibull Techniques for Short-Term Data Analysis in Environmental Engineering,” by Isaiah A. Oke, 2008, 25, 1099–1106. *Environmental Engineering Science.*, 26(8): 1365-1367



## Bölgeler Arasındaki Dengesizliklerin Giderilmesinde Güçlü Bir Dış Ticaret Aracı: Sınır Ticareti

Yakup Erdal ERTÜRK<sup>1</sup>, Ahmet DENİZ<sup>2</sup>, Melahat BATU AĞIRKAYA<sup>3</sup>

**ÖZET:** Türk ekonomisi, uzun yıllardır ihracata dayalı büyüme modelini benimsediği için, Türkiye dünyanın en çok gümrük kapısı olan ülkelerinden birisidir. Türkiye’de 1978-79 yıllarında başlayan sınır ticareti, özellikle Doğu ve Güneydoğu bölgesinin gelişmesi için önemli bir kaynak ve istihdam aracı olmuştur. Sınır ticareti, komşu ülkelerin sınır bölgelerinde yaşayan insanların bölge kalkınmasında karşılıklı işbirliği yapmalarını ve iki toplum arasında kültürler arası alışverişin oluşturulmasına katkı sağlamasının yanısıra malların kolay ve ucuz tedarik edilmesine imkân vermektedir. Başlatıldığı günden itibaren kapsamı konusunda tartışmaların sürdüğü ve vergi kayıplarına sebep olduğu iddia edilen sınır ticareti, bu tartışmalar bağlamında farklı yasal düzenlemeler ile zaman zaman kapsamı daraltılarak, zaman zamanda devlet tarafından avantajlar ve teşvikler sağlanarak günümüze kadar varlığını sürdürmüştür. Bu çalışmada, sınır ticareti, bölgeler arası farklılıkların giderilmesindeki önemli rolü dikkate alınarak bütün boyutlarıyla incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Dış Ticaret, Sınır Ticareti, Sınır Kapısı



## To Eliminate Imbalances Between The Regions A Powerful Foreign Trade Method: Border Trade

**ABSTRACT:** As Turkish economy has adopted growth model based on export for many years, Turkey is one of countries that have the most customsgates of the world. Border trade starting during the years 1978-79 in Turkey has been a significant source and employment in the development of the eastern and southeastern Anatolia regions. The border trade give sopportunity for people cooperative in border regions of neighboring countries, and procuring goods easily as well as cross-cultural trading between two societies. The border trade, which is disputable on the subject of its scope from starting time until this time and conducive to tax loss, has subsisted its existence by reducing its scope at times with different legal reforms in the context of the discussions, and by providing advantages and promotions of the government. In this study, all aspects of border trade were examined by considering its significant role on diminishing differences in between regions.

**Keywords:** Foreign Trade, Border Trade, The border crossing

<sup>1</sup> İğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, İğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Kafkas Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, İktisat, Kars, Türkiye

<sup>3</sup> İğdır Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Maliye, İğdır, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Yakup Erdal ERTÜRK, [erdal.erturk@igdir.edu.tr](mailto:erdal.erturk@igdir.edu.tr)

## GİRİŞ

Dış ticaret, ülkelerin kalkınmasında kullanılacak yollarından birisidir. Ülkeler arasında yürütülen her türlü mal ve hizmet ticareti ile sermaye hareketlerini kapsamaktadır. Bir ülkede belirli malların hiç üretilememesi ya da yerli malların ihtiyaçları karşılamaya yeterli olmaması, buna karşılık bazı malların arzının ihtiyaçtan fazla olması dış ticareti ortaya çıkarmaktadır. Dış ticaretin özel bir türü olan sınır ticareti bir ülkenin ithalat rejiminin dışında kalan bir uygulamadır (Taşlıyan ve Hırlak, 2012). Dış ticaretin özel bir şeklini oluşturan sınır ticareti, iki ülkenin sınır illerinde yaşayan halkın günlük bölgesel ihtiyaçlarının daha kolay ve ucuz karşılanması, komşu iki ülke arasındaki barış ve huzur ortamının oluşturularak, karşılıklı güvenin sağlanması amacıyla uygulanan ticaret türüdür (Taşlıyan ve Hırlak, 2012). Ülkeleri sınır ticaretine yönelten nedenlerin başında yakın komşuluk ilişkilerinin bulunması, taşıma giderlerinin düşük olması ve ülke-rarasındaki fiyat farklılıkları gibi konular gelmektedir (Karabulut, 2005).

Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinin kalkındırılması hükümetlerin en büyük hedefi olmuştur. İklim koşullarının olumsuzluğu, sahip oldukları üretim faktörlerinin yetersizliği ve sanayileşmiş bölgelere uzaklığı söz konusu bölgelerin kalkındırılmasını zorlaştırmıştır. Özellikle bu bölgelerde yaşayan halkın büyük çoğunluğunun tabiat şartlarında yürütülen, belirsizliğin yüksek, kârlılığın düşük olduğu tarıma dayalı faaliyetlerle geçimlerini sağlamaları, temel geçim kaynağı olan hayvancılığın çeşitli nedenlerle gerilemesi, alternatif gelir kaynaklarının ve istihdam alanlarının bulunmamasının yanı sıra devlet tarafından kurulan işletmelerden verim alınmaması ve birçok işletmenin atıl halde bekletilmesi ve bölgelerarası eşitsizliğin ortadan kaldırılabildiği gerekmektedir. Bölgelerarası dengesizliklerin ortadan kaldırılması ve söz konusu bölgelerin ülke geneline entegrasyonun sağlanması sosyal devlet anlayışının bir gereğidir (Kara, 2005). Sınır ticareti ile bölge ekonomisine canlılık getirilmesi, bölge insanının refah seviyesinin yükseltilmesi, mal kaçakçılığının azaltılması, istihdamın artırılması ve göçün engellenmesi amaçlanmaktadır. Türkiye’de sınır ticareti yapmaya yetkili sınır illerinin tamamında kişi başına düşen gelir ülke ortalamasının altındadır. Bu sebeple alternatif gelir kaynağının oluşturulması açısından sınırticareti özellikle Doğu ve Güneydoğu Bölgesi halkı için önemlidir (Karlık ve Dural, 2010). Yapılan araştırmalar, özellikle sınır ticareti ile meşgul olan kesimin önemli serma-

ye birikimi elde ettikleri ve birmüddet sonra ihracatçı veya ithalatçı konumuna geldiklerini göstermektedir. Sınır ticareti ülkeye sermaye birikimi sağlanmasında da yardımcı olmaktadır (Kökçe, 2005). Daha önce geçimlerini kaçakçılık yaparak sürdüren bölge halkının yasal zeminde yüksek gelirler elde etmesine dolayısı ile refah seviyesinin yükselmesine yol açmıştır. Sınır ticareti bölge kalkınmasında en önemli araç olmasından dolayı sürdürülmesi gerekli özel bir ticaret rejimidir.

## SINIR TİCARETİ

Sınır ticareti, iki komşu ülke arasında anlaşmalara bağlı olarak yapılan özel bir dış ticaret rejimidir. Sınır ticaretinin sınırların denizlerle ayrılmış olması durumdaki karşılığı kıyı ticaretidir (Öztürk, 2006). Sınır ticareti, sınır ve kıyı illeri ile bunlara komşu illerin ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla karşılıklı olarak yapılan ticari işlemlerdir. Sınır ticareti yasal düzenlemelerde, Doğu ve Güneydoğu Anadolu coğrafi bölgelerinden yapılacak ihracat sayesinde bu illerde sınai ve ticari gelişmenin sağlanması, sınır illerinin ihtiyaçlarının bir bölümünün ithalat yoluyla daha düşük maliyetle karşılanması ve bu bölgelere ekonomik canlılık getirilmesi amacıyla karşılıklı olarak yapılan ticari işlemler olarak da tanımlanmaktadır (Tan ve Altundal, 2008). Sınır ticaretinin amaçları aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Kökçe, 2005; Tan ve Altundal, 2008):

Bölge halkının ihtiyaçlarının mahallinde sınır bölgelerinden kısa sürede temin ve tedarik edilerek bölge ekonomisine canlılık getirmek,

Ülkenin iç bölgelerine oranla nakliyat ve fiyat farkları gibi nedenlerle bölge insanının daha ucuza mal temin etmesini sağlamak,

Dış ticarete formalitelerin basitleştirilmesi ve bürokratik işlemlerin azaltılması yoluyla ticaret hacmini genişletmek,

Bir takım avantajlar sağlayarak kaçakçılığın önüne geçmek,

Dış ticaret formalitelerini azaltmak,

Bölge insanının refah düzeyini yükseltmek,

İstihdamı artırmak,

Sınır iki ülkenin o bölgelerinde yaşayan halkın müteşebbis ruhunun oluşumuna katkıda bulunmak,

Bölgeler arası gelişmişlik farkını en aza indirmek.

Ülkemizde sınır ticareti yapılan iller Çizelge 1’de gösterilmiştir.



**Çizelge 1.** Sınır Ticareti Yapılan Sınır Kapıları ve İller (Deniz, 2013)

SINIR KAPISI	BULUNDUĞU İL	ÜLKELER
Gürbulak	Ağrı	İran
Türkgözü (Posof)	Ardahan	Gürcistan ve Diğer B.D.T. Ülkeleri
Sarp	Artvin	Gürcistan ve Diğer B.D.T. Ülkeleri
Karkamış	Gaziantep	Suriye
Esendere	Hakkâri	İran
Cilvegözü	Hatay	Suriye
Dilucu	Iğdır	Nahçıvan
Öncüpınar	Kilis	Suriye
Nusaybin	Mardin	Suriye
Akçakale	Şanlıurfa	Suriye
Habur	Şırnak	Irak
Kapıköy	Van	İran

### Türkiye’de Sınır Ticaretinin Gelişimi

Sınır ticareti, ilk kez kavram olarak 01.08.1972 tarih ve 14263 sayılı Resmî Gazetede yayımlanan 1615 sayılı Gümrük Kanununda yer almıştır (Alkan, 2011). Konuyla ilgili ilk yasal düzenleme 1979 yılında 79/17493 sayılı Dış Satım Düzenleme Kararı ile olmuştur. Bu karara istinaden çıkarılan 09.06.1979 tarih ve 7/17793 sayılı Bakanlar Kurulu Kararıyla bazı sınır bölgelerinde sınır ticareti yapılması öngörülmüştür (Orhan, 2000).

Türkiye’de ilk sınır ticareti uygulamasına, 1978-79 yıllarında yaşanan petrol krizi ve döviz darboğazına çözüm bulabilmek için, Ağrı Valiliği ve İran’ın Batı Azerbaycan Genel Valiliği arasında varılan mutabakat üzerine; canlı hayvan, sigara gibi muhtelif tüketim mallarına karşılık motorin, fueloil ve benzin alımı ile başlanmıştır (Sugözü ve Atay, 2010). 1978’de yapılan araştırmalar; o tarihlerde Türkiye’den mal götürüp karşılığında İran-petrolü getiren tüccarların, devletin kendilerine vermiş olduğu kâr marjının yüksek olmasından dolayı oldukça fazla miktarda sermaye birikimi sağladıkları ve daha sonrak yıllarda birer ihracatçı ve ithalatçı olduklarını göstermektedir (Sönmez, 1995). Sınır ticareti başlangıçta merkeze bağlı görevlilerce yapılmış ve bu işlemler yaklaşık iki yıl sürmüştür. Daha sonra sınır ticareti işlemlerinin valiliklerce yürütülmesinin daha uygun olacağı düşüncesine varılmış ve Ağrı Valiliği bünyesinde, “Sınır Ticareti Bürosu” oluşturulmuştur (Deniz, 2013).

1980’de yayımlanan Sınır Ticareti Yönetmeliği ile İran ile Ağrı-Gürbulak sınır kapısından sınır ticareti yapılması bir yönetmelik maddesi haline getirilmiştir

(Güneş ve Ark., 2010). 1982 yılında yayımlanan İhracat Rejimi Kararı ve İhracat Yönetmeliği ile sınır ticaretine ayrıca yer verilmesi, sınır ticareti açısından önemli bir gelişme olmuştur (Tan ve Altundal, 2008).

Türkiye’de sınır ticareti ilk defa Ağrı - Gürbulak sınır kapısında başlatılmış, Ağrı Valiliği’nin 13.02.1985 tarih ve 1/222 sayılı talebi üzerine; 85/9113 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı Eki, Sınır Ticareti Yönetmeliği çerçevesinde, Gürbulak sınır kapısından sınır ticareti yapılması işlemlerini belli bazı kurallara bağlamıştır (Öztürk, 2006; Tan ve Altundal, 2008). Buna göre, isteyen herkes hiçbir belge aranmaksızın bir çıkışta en çok 10.000 \$ karşılığı Türk Lirası değerinde eşyayı yurt dışına çıkarabilecek ve bunun % 80’ini döviz olarak yurda getirecek veya aynı değerdeki bir malı ithal edebilecektir (Güneş ve ark., 2010).

Sınır ticareti faaliyetleri ise başlangıçta sadece Ağrı ilinde yürütülmekteyken hızlı bir gelişme ile diğer sınır ve komşu illere de yayılmıştır. 1985 yılında Gaziantep Öncüpınar ve Karkamış sınır kapılarından Suriye ile sınır ticareti yapılmasına izin verilmiştir (Güneş ve ark., 2010).

1986 yılında Hatay-Cilvegözü sınır kapısı Suriye ile 1987 yılında ise Van-Kapıköy sınır kapısı İran ile sınır ticaretine açılmıştır (Öztürk, 2006). 1988 yılında ise Hakkâri-Esendere, 1989 yılında da Artvin-Sarp sınır kapısı sınır ticaretine açılmıştır. 1989 yılında Erzurum ilinin komşu il statüsünde Ağrı-Gürbulak sınır kapısından İran’la, Artvin-Sarp sınır kapısından ise Gürcistan ile sınır ticareti yapılmasına karar verilmiştir (Öztürk, 2006). 1990 yılında Kars ilinin komşu il statüsünden

yararlanarak Ağrı-Gürbulak sınır kapısından İran'la, Artvin-Sarp sınır kapısından ise BDT ile sınır ticareti yapmalarına izin verilmiştir. Yine aynı yılın ortalarında Mardin, Hakkâri ve Şırnak illerinin Habur sınır kapısından Irak ile sınır ticareti yapmalarına karar verilmiştir. (Öztürk, 2006). 1992 yılında Iğdır ili Dilucu sınır kapısından Nahçıvan ile komşu (Mücvir) il statüsünden yararlandırılmak suretiyle de Gürbulak sınır kapısından İran ile sınır ticareti yapmaya yetkilendirilmiştir (Öztürk, 2006).

1996 yılında Başbakanlık Dış ticaret Müsteşarlığının 96/7782 Sayılı Sınır Ticaretine İlişkin Tebliği ile Şanlıurfa ili Akçakale sınır kapısından Suriye ile sınır ticareti yapmaya yetkilendirilmiştir (Öztürk, 2006). Ayrıca Bakanlar Kurulunun 31.01.1996 tarihli ve 22540 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan Sınır Ticaretinin Düzenlenmesine ilişkin kararı ile Iğdır'ın Dilucu Sınır Kapısından Nahçıvanla, Ardahan'ın Türkgözü Sınır kapısından Gürcistan ve diğer BDT ülkeleri ile sınır ticaretinin yapılmasına izin verilmesiyle, sınır ticareti özellikle Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinde öne çıkmış özel bir dış ticaret şekli almıştır (Alkan, 2011). Dış ticaret Müsteşarlığı'na çıkarılan 96/7782 Sayılı Sınır Ticareti Kararı'na İlişkin Tebliğin 12. maddesine göre; "ihracı ve ithali ilgili mevzuatla yasaklanmış maddeler" ve "ithali belli kurum ve kuruluşlara bırakılmış maddeler" in sınır ticaretine konu edilemeyeceği belirtilerek, bu maddelerin ancak ilgili mercilerin izni ile sınır ticaretine dahil edilebileceği belirtilmiştir (Öztürk, 2006). 1997 yılında 97/9113 nolu Bakanlar Kurulu Kararı ile de Edirne ili Kapıkule sınır kapısından Bulgaristan ile sınır ticareti yapmaya yetkilendirilirken, kota, gözetim ve diğer ticaret politikaları uygulamasına tabi ürünlerin sınır ticaretine konu olamayacakları karara bağlanmıştır (Öztürk, 2006).

Uygulanmaya başlandığı yıllar sonrasında özellikle 1990'lı yıllarda, bölge halkına destek sağlama amacından giderek uzaklaşan uygulamalar ve başta akaryakıt, tarım ve hayvancılık sektörleri olmak üzere genel olarak ülke ekonomisine verdiği zararlar neticesinde 1998-2002 yılları arasında sınır ticaretine önemli kısıtlamalar getirilmiştir (Güneş ve Ark., 2010).

Sınır Ticaretinin Düzenlenmesine İlişkin 26.12.1996 tarih ve 96/9025 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı ve bu Kararda Değişiklik Yapılmasına Dair 04.06.1998 tarih ve 98/11160 sayılı Bakanlar Kurulu Kararları ile toplam 13 ilin (Ağrı, Ardahan, Artvin, Gaziantep, Hakkâri, Hatay, Edirne, Iğdır, Kilis, Mardin, Şanlıurfa, Şırnak, Van) BDT/ Gürcistan, Bulgaristan, İran, Suriye, Nahçıvan ve Irak'la sınır ticareti yapma-

sı kararlaştırılmıştır (Öztürk, 2006). Ancak 17 Haziran 1998 tarihinde Bakanlar Kurulunun çıkardığı bir genelge ile, sınır ticareti ile ithal edilen fueloil, mazot ve diğer malların il sınırları dışına çıkarılmaması, sınır ticaretinin ticaret amaçlı değil tüketim amaçlı olarak yapılması, sınır ticareti kapsamında ithal edilen fueloil'den alınan vergilerin % 60'dan % 80'e, diğer mallardan alınan vergilerin % 40'dan % 60'a çıkarılması, malların ithalatında "menşe şahadetnamesi aranarak üçüncü ülke mallarının bu yolla yurda girişinin engellenmesi kararlaştırılmıştır (Güneş ve Ark., 2010). Söz konusu Karar çerçevesinde, şirket merkezi sınır ticareti kapsamındaki illerde olan tüzel kişilerle, bu illerde yerleşik ve tek vergi numarasına sahip gerçek kişilerce, ayda dörtten fazla olmamak üzere, her seferinde 50.000 ABD Doları karşılığı Türk Lirasını aşmayacak eşya ithaline izin verilmiştir (Öztürk, 2006). Ayrıca, anılan Kararın 8 inci maddesinde göre "Sınır ticareti kapsamında ithal edilen maddelerin il dışına çıkarıldığına tespiti halinde, gerçek ve tüzel kişiler adına düzenlenen sınır ticareti belgesi ile daha önce verilmiş uygunluk belgelerinin iptal edileceği, yeni sınır ticareti belgesi verilmeyeceği" hükmü de yer almıştır. Bu çerçevede, sınır denetim ve kontrolleri yapma görevi il valilerine verilmiştir (Öztürk, 2006). Kararın Temmuz 1998 başından itibaren uygulamaya sokulmasıyla Doğu ve Güneydoğu Anadolu illerinden yapılan sınır ticareti durma noktasına gelmiş, Ardahan'dan, Hatay'a kadar 10'a yakın ilde etkisini göstermiş, bu iller arasında özellikle ekonomisi sınır ticaretine bağlı olanlarında ticari hayat durgunlaşmıştır (Öztürk, 2006).

1998'de sınır ticaretiyle ilgili bir diğer kısıtlama; Türkiye'de 13 sınır ilinde yapılan sınır ticaretinde Valiliklerde olan yetkinin, 23.12.1998 tarih ve 98/12254 sayılı Bakanlar Kurulu Kararıyla Dış Ticaret Müsteşarlığına (DTM) devredilmesidir (Öztürk, 2006).

Bakanlar Kurulu Kararı uyarınca petrol ürünlerine ilişkin il ihtiyaçları, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının görüşü alınarak DTM tarafından belirlenecektir. Diğer ürünlere ilişkin ihtiyaçlar ise her yıl Ekim ayı sonunda Valiliklerce DTM'na gönderilecek, Müsteşarlıkça yapılan değerlendirme sonucunda uygunluk belgelerinin düzenlenmesine esas olmak üzere "İl İhtiyaçları Nihai Listesi" valiliklere bildirilecektir. Kararda il ihtiyacı dışındaki ürün ve malların ithalatı yanında, hasat dönemi tarımsal ürünlerin ithalatına da artık izin verilmeyeceği de belirtilmiştir (Tan ve Altundal, 2008).

27.01.2000 tarihinde TBMM'de 4481 Sayılı Kanunda Değişiklik Yapılmasına Dair Kanun'un geçici 2.maddesi uyarınca Bakanlar Kurulu, sınır ticareti kap-

samında ithal edilen mallara ilişkin olarak tahsil edilen Akaryakıt Tüketim Vergisi'nin % 5'ine kadarlık kısmını, sınır ticareti yapılan illerin özel idarelerine aktarmaya yetkili kılınmıştır. Özel idarelerin de kamu harcama disiplini çerçevesinde bu kaynakla ilin ihtiyacı olan yol, okul vb. yatırımları gerçekleştirmesi beklenmiştir. Bu uygulama sınır illerinin kalkınması için son derece olumlu bir gelişme olmuştur (Öztürk, 2006).

Başlatıldığı günden bu yana kapsamı konusunda tartışmalar bitmeyen ve vergi kayıplarına neden olan sınır ticaretine 28.04.2000'de çıkarılan Bakanlar Kurulu Kararnamesi ile yeni kısıtlamalar getirilmiştir. Getirilen düzenleme ile "Komşu İl" kavramı kaldırılırken, sadece Artvin'den Hatay'a kadar olan sınır illerinde sınır ticareti yapılabilmesi karara bağlanmıştır. Sınır ticaretine imkân tanınan il sayısı 7'ye düşürülürken Edirne ili sınır ticareti yasaklanan iller arasına girmiştir (Güneş ve Ark., 2010). Kararname ile sınır ticareti kapsamında, genellikle Türkiye'de üretilmeyen, karabiber, kakule, karanfil, kimyon, kına, mahlep, sahle, sumak gibi baharat türü tarım ürünlerinin ithalatına izin verilmiştir (Tan ve Altundal, 2008). Bu kapsamda ithal edilebilecek sanayi ürünleri ise ham alimünyum, külçe alüminyum, külçe bakır, bakır süs eşyası, hurda bronz, kaya tuzu, ham veya kaba yontulmuş mermer, naylon terlik, semaver ve odun ile sınırlandırılmıştır (Tan ve Altundal, 2008). Düzenleme ile çoğunlukla Irak'tan getirilen deterjan hammaddesi olan "lap" ile hurda demir-çelik ve hurda bakır ithalatında uygulanan kota da kaldırılmıştır. Sınır ticareti kapsamında getirilen bu malların sadece sınır illerinde değil, Türkiye genelinde satılmasına izin verilmiştir. Bu ürünler dışında sınır ticareti kapsamında ithal edilen ürünler ise eskiden olduğu gibi il dışına çıkarılamayacaktır. Ayrıca Kararname ithal edilen motorin miktarına da kısıtlama getirmiştir (Öztürk, 2006).

01.09.2002 tarihinde ise Milli Güvenlik Kurulu'nun tavsiye kararına uygun olarak sınır ticareti kapsamında motorin girişi yasaklanmıştır (Güneş ve ark., 2010). Kararname ile sınırdan ticaretin önemli boyutunu oluşturan motorin ticaretinde gümrük muafiyeti de azaltılmıştır. "Taşıt üzeri motorin ticareti" olarak adlandırılan sınırdan mutad (ilave) depo ile motorin ticaretinde, daha önce yüzde 60 olarak uygulanan mevcut gümrük vergilerinin yüzde 80 oranında uygulanması karara bağlanmıştır. Ayrıca mutad depo dışında sınır ticareti kapsamında ithal edilecek motorin miktarı yıllık toplam 169 bin ton ile sınırlandırılmıştır (Güneş ve ark., 2010). Yaş sebze ve meyve ithalatı tamamen yasaklanmış ve ithalatı yapılabilecek ürün sayısı 254'den

31'e düşürülmüştür (Güneş ve ark., 2010). 1 Eylül 2002 tarihi itibarıyla sınır ticareti kapsamında yapılan motorin ticareti yeni bir düzenleme yapılana kadar tamamen yasaklanmıştır. Yasaklanma gerekçesi olarak motorin ticaretinin amacından saptığı belirtilmiştir (Öztürk, 2006; Tan ve Altundal, 2008).

1998-2002 yıllarında aşamalı olarak kapsamı da-raltılan sınır ticaretine 2003 yılına gelindiğinde, 5408 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı ile yeni bir düzenleme getirilmiştir (Güneş ve ark., 2010). Bu düzenleme ile mevcut sınır ticaretine bir alternatif olarak Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde komşu ülkelere sınırı bulunan Artvin, Ardahan, Kars, Iğdır, Ağrı, Van, Hakkâri, Şırnak, Mardin, Şanlıurfa, Kilis, Gaziantep ve Hatay'dan oluşan 13 ilde sınır ticaret merkezleri kurulmasının kararlaştırılması sınır ticaretinin tarihi gelişimi içinde en önemli dönüm noktalarından biridir (Güneş ve ark., 2010). Bu kararın getirdiği en önemli yenilik, Sınır Ticaret Merkezleri uygulamasında bir kısım ille-re yeniden mücavir (komşu) il statüsünün tanınmasıdır. Bu sınır illerine komşu Erzurum, Muş, Bitlis, Siirt, Batman, Diyarbakır ve Adıyaman illeri de "mücavir il" olarak belirlenmiştir. Mücavir iller sınır ticaret merkezi kurulacak iller arasında yer almamakla birlikte, bu Karar çerçevesinde sınır ticaret merkezlerinden ticaret yapabilecek iller arasında yer almaktadır (Hanoğlu, 2011). Böylece 2000 yılında kaldırılan "mücavir il" statüsü, sınır ticaret merkezlerinde geçerli olmak üzere yeniden tanınmıştır (Güneş ve ark., 2010). Bu sayede, Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerindeki ekonomik ve ticari faaliyetlere ivme kazandırılması, kaçakçılığın azaltılması dolayısı ile kayıt dışı ticaretin asgariye indirilmesi, bölgedeki esnaf ve tacirlerin sınırdan tesis edilecek ticaret merkezleri vasıtasıyla komşu ülkelerle yapacağı ticaret sayesinde, hem ihracatın arttırılması, hem de sağlanacak vergi kolaylıkları ile 8 il ihtiyaçları dâhilinde ithalat yapılmasına imkân sağlanması amaçlanmıştır (Güneş ve ark., 2010). Kararın getirdiği diğer yenilik de Değerlendirme Komisyonu'nun oluşumudur. Buna göre ithal edilecek eşyaya ilişkin il kotaları ve ithal edilen eşyanın Uygunluk Belgesi sahiplerine dağıtımına dair esaslar; Vali veya Vali Yardımcısı başkanlığında Defterdar, Gümrük Müdürü, Sanayi ve Ticaret İl Müdürü, Ticaret Odası veya Sanayi ve Ticaret Odası ile Esnaf ve Sanatkarlar Odası temsilcilerinden oluşan Değerlendirme Komisyonu üyelerinin oy birliği ile teklifi üzerine Dış Ticaret Müsteşarlığınca belirlenecektir (Güneş ve ark., 2010). Daha önce Sınır Ticareti Koordinasyon Kurullarında bulunmayan esnaf ve sanatkarlar odaları temsilcileri, Değerlendirme Komisyonlarında

görev almaya başlamıştır. Sınır ticaret merkezi, bulunduğu ildeki İl Özel İdaresi, Esnaf ve Sanatkarlar Odaları Birliği, İl ve İlçe Ticaret Odaları veya İl ve İlçe Ticaret veya Sanayi Odaları ile en az iki İhracatçı Birliğinin katılımıyla oluşturulan anonim şirket tarafından işletilecektir. Dolayısıyla ticari faaliyetlerde insiyatif, idare ile meslek kuruluşları arasında paylaşılacaktır (Kara, 2005). Gerek sınır ticaret merkezi işleticisi, gerekse sınır ticaret merkezlerinde yer alan mağazalar; ihracat yapmaya, komşu ülkelerden sınır ticaret merkezlerine eşya getirmeye ve ithal etmeye yetkili olacaktır. İndirimli tarifeden yararlanmak suretiyle gümrük işlemleri gerçekleştirilerek serbest dolaşıma giren eşyanın, ilgili ilde asgari 3 yıldır faaliyet gösteren ve Değerlendirme Komisyonu tarafından uygunluk verilmiş olan esnaf ile gerçek ve tüzel kişi tacirlere, sınır ticaret merkezi işleticisi veya mağazalar tarafından dağıtımı yapılarak, bu hizmetten yararlanmaları sağlanacaktır (Hanoğlu, 2011). İl ihtiyaçları dâhilinde getirilerek ithal edilecek eşyaya ilişkin "miktar kotası" uygulaması başlatılacak ve kotalar, Değerlendirme Komisyonu üyelerinin oy çokluğu ile teklifi üzerine DTM tarafından belirlenecektir. Tarım ürünleri ile ilgili olarak hasat dönemi de dikkate alınarak Tarım ve Köy İşleri Bakanlığının görüşü alınacaktır. Ayrıca, ihracı ve ithali ilgili mevzuatla yasaklanmış veya ithali belli kurum ve kuruluşlara bırakılmış maddeler ile kota, gözetim ve diğer ticaret politikaları uygulamasına tabi ürünler bu karar kapsamında dış ticarete konu edilemeyecektir (Güneş ve ark., 2010).

Bununla birlikte, sınır ticaret merkezlerinin kurulması Türkiye'nin tek taraflı olarak uygulamaya koyacağı bir işlem olmayıp, konunun karşı ülkelerle müzakerelere edilmesi ve müzakereler sonucunda bir mutabakatın sağlanması gerekmektedir (Tan ve Altundal, 2008). Bu itibarla, sınır ticaret merkezleri kurulmasına yönelik ilk adım, 30 Eylül-2 Ekim 2003 tarihleri arasında Türkiye-İran Ortak Ticaret Komitesi II. Toplantısı ile sağlanmıştır. Toplantı sonucunda varılan mutabakat kapsamında Ağrı-Sarıs, Hakkâri-Esendere ve Van-Kapıköy'de sınır ticaret merkezleri kurulmuş ve işletilmeye başlanmıştır (Hanoğlu, 2011). Ancak Gürcistan ve Suriye ile yapılan müzakerelerde sınır ticaret merkezleri kurulması konusunda bir mutabakat sağlanamazken, bu ülkeler serbest ticaret anlaşmalarına öncelik vereceklerini açıklamışlardır. Bu ülkelere sınırı olan illerdeki meslek kuruluşlarının sınır ticaret merkezleri kurulması konusunda özellikle finansman açısından aktif destek göstermemeleri ile Suriye sınırındaki arazinin mevcut hukuki ve fiziki durumu da sınır ticaret merkezlerinin kurulma sürecini olumsuz etkilemiştir (Güneş ve ark., 2010).

Nahçıvan'da orta ve büyük ölçekli üretim yapacak sanayi kuruluşlarının olmaması ve ithal edilebilecek ürünlerin sınırlı olması nedeniyle sınır ticaret merkezi kurulmasına gerek görülmezken, Irak ise, devlet yapısındaki sorunlar nedeniyle Türkiye'nin sınır ticareti kurma talebine karşılık vermemiştir. Sonuçta sınır ticaret merkezleri projesi ile beklenen ticari hareketlilik sağlanamamıştır (Güneş ve ark., 2010). 2005 yılı Eylül ayında Suriye'ye iletilen Sınır Ticaret Merkezlerinin kurulmasına ilişkin çerçeve anlaşma taslağı, Suriye makamlarınca 19.01.2006 tarihinde kabul edilmiştir (Tan ve Altundal, 2008). Geçen süre içerisinde Van Kapıköy, Hakkari Esendere ve Ağrı Sarıs'da STM kuruluşu tamamlanmıştır. 5 adet sınır ticaret merkezinin daha kurulması planlanmaktadır (Deniz, 2013).

Sınır ticaretinin tarihi gelişimi içinde yapılan bir diğer düzenleme ise; 16.06.2009 tarihinde yürürlüğe giren "Sınır Ticaretinin Düzenlenmesine İlişkin 01.12.2008 tarihli ve 2008/14451 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı" ve "Sınır Ticaretinin Uygulanmasına İlişkin 2009/7 sayılı Tebliğ"dir (Güneş ve ark., 2010). Söz konusu Karar, Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki 12 sınır ilimiz; Artvin-Ardahan (Gürcistan), Iğdır (Nahçıvan ve İran), Ağrı-Van-Hakkâri (İran), Şırnak (Irak), Mardin-Şanlıurfa-Gaziantep-Kilis-Hatay'ı (Suriye) kapsamaktadır. Ağrı-Sarıs, Hakkari-Esendere ve Van-Kapıköy sınır ticaret merkezlerine ilaveten Iğdır Dilucu sınır hattında sınır ticaret merkezi kurulması kararlaştırılmış ve sınır ticaret merkezlerinin idaresi, işletici A.Ş.'den il özel idarelerine devredilmiştir. Bu Kararla, sınır ticareti uygulamasından yetkili sınır illerinde yerleşik daha fazla sayıda esnaf ve tacirin yararlanabilmesi hedeflenerek, karar kapsamındaki illerde en az iki yıldan beri yerleşik olarak faaliyet gösteren esnaf ve tacirin uygulamadan faydalanabilmesi şartı getirilmiştir. Bu çerçevede, sınır ilinde yerleşik tacir ve esnaf, komşu ülkeyle doğrudan ihracat ve ithalat yapabileceği gibi, sınır ticaret merkezinde (STM) mağaza kiralama suretiyle de sınır ticareti yapabilme imkânına kavuşmuştur. 2008/14451 Karar'da belirtildiği üzere; "bir esnaf veya tacir" ya da "STM mağazası" tarafından, ayda toplam 50 bin dolara kadar eşya ithal edilebilir; bu, söz konusu esnaf ve ya tacir ya da STM mağazası için aylık maksimum değerdir (Dural ve Göktepe, 2010).

16.06.2009 tarih ve 27260 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe giren Sınır Ticaretinin Uygulanmasına İlişkin 2009/7 Sayılı Tebliğ, Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki 12 sınır il ve komşu 5 ülkeyi kapsamaktadır. Artvin-Ardahan (Gürcistan), Iğdır (Nahçıvan, İran), Ağrı-Van-Hakkâri (İran), Şır-

nak (Irak), MardinŞanlıurfa-Gaziantep-Kilis-Hatay'ı (Suriye) kapsamaktadır. Karar kapsamında söz konusu sınır illerinde yerleşik tacir ve esnaf, komşu ülkelerle belirlenen limitler çerçevesinde doğrudan ihracat ve ithalat yapabildiği gibi, sınır ticaret merkezinde (STM) mağaza kiralama suretiyle de sınır ticareti yapabilmektedirler. Karar ile 4 noktada Sınır Ticaret Merkezi kurulmasına da karar verilmiştir: Ağrı-Sarısu, Van-Kapıköy, Hakkari-Esendere (İran); Iğdır-Dilucu (Nahçıvan) (Dural ve Göktepe, 2010).

20.05.2010 tarihli 2010/393 sayılı "Sınır Ticaretinin Düzenlenmesine İlişkin Kararda Değişiklik Yapılmasına Dair Karar" ile 01.01.2011 tarihinde yürürlüğe girmek üzere, sektörel değerler, 50 milyon ABD Dolarına kadar tarım ürünleri ve 50 milyon ABD Dolarına kadar sanayi ürünleri olarak değiştirilmiştir. Ayrıca sektörel değerlerin sınır illerine paylaştırılmasında sadece ilgili sınır illerinin nüfuslarının göz önünde bulundurulmasına karar verilmiştir (Deniz, 2013).

### Sınır Ticaretinin Uygulama Esasları

Sınır ticaretini yapabilme şartları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Kökçe, 2005):

İki ülkenin birbirine kara sınırının bulunması gereklidir (Söz konusu olan kıyı ticareti ise; kara sınırı olması şart değildir).

Diğer ekonomik anlaşmalarla birlikte iki ülke arasında bir dış ticaret rejimi anlaşması ve uygulamasının bulunması

Ülkelerin komşu olması, iyi komşuluk ilişkilerini yürütmesi ve her iki ülkenin de siyasi iradesinin bu yönde olması,

Sınırın her iki yakasındaki insanların ihtiyaçlarının saptanması, karşılanması için mal ve hizmet alım satımının yapılması,

İthalat ve ihracatçılardan belge istenmez ancak bunların sınıra çok yakın yörelerde ikamet etmeleri gerekir,

Sınır ticareti ülke geneline yönelik değil sadece bölge ve şehirselle alanlara yöneliktir.

### Sınır Ticareti Belgesi

Sınır ticareti yapabilmek için şekil ve esasları Dış Ticaret Müstesarlığınca belirlenen Sınır Ticareti Belgesi alınması zorunludur (Kökçe, 2005). Sınır ticareti yapılan illerde en az iki yıldır yerleşik olarak faaliyette bulunan basit veya gerçek usulde vergiye tabi gerçek kişiler ile karar kapsamındaki illerde en az iki yıldır yerleşik olarak faaliyette bulunan Türk Ticaret Kanu-

nuna göre kurulmuş tüzel kişi tacir ve esnaflardan Sınır Ticareti Belgesi almış olanlar Sınır Ticareti yapabilirler (Özçiloğlu ve Sakar, 2011). Sınır ticareti belgesi talebi Vali veya ilgili Vali Yardımcısı Başkanlığında İl Jandarma Komutanlığı veya İl Emniyet Müdürlüğü Temsilcisi, Defterdar, Gümrük Müdürü, Sanayi ve Ticaret İl Müdürü, Tarım İl Müdürü, İl Ticaret ve Sanayi Odası ile esnaf ve sanatkârlar odalar birliği temsilcilerinden oluşan İl Değerlendirme Komisyonu sekretaryasına yapılır. İl Değerlendirme Kurulunca uygun görülünce ilgili Valilik tarafından bir yıl geçerli Sınır Ticareti Belgesi verilir. Sınır Ticareti Belgeleri hiçbir surette devredilemez. Eğer belgenin devredildiği tespit edilirse, bu belge süresiz olarak iptal edilir ve birdaha belge düzenlenmez (Kökçe, 2005).

### Uygunluk Belgesi

Uygunluk belgesi, Sınır Ticaret Merkezlerine komşu ülkeden getirilerek ithal edilen ve ilgili dâhilinde dağıtım yapılan eşyayı satın alan esnaf ile gerçek ve tüzel kişitacirler (vakıflar, dernekler ve belediyeler ile bunlar tarafından kurulan veyabunların ortak oldukları firmalar hariç) adına düzenlenen belgedir (Tan ve Altundal, 2008).

Uygunluk Belgesi almak için ilgili kişiler ilin Ticaret veya Ticaret ve Sanayi Odasına başvurur. Odalar talepleri Değerlendirme Komisyonu'na iletir. Değerlendirme Komisyonu, başvuru tarihinden itibaren 5 iş günü içerisinde müracaatları inceleyerek sonuçlandırır. Müracaatları uygun görülen ve başvuru tarihi itibarıyla ilgili ilde asgari üç yıldır faaliyet gösteren esnaf ve tacirlere her bir ürün için bir Uygunluk Belgesi verilir. Uygunluk Belgesi dağıtımında, işletme büyüklüğü, bir önceki yılın cirosu, esnaf ve tacirin faaliyet alanı, kotalarda belirtilen ithalatın yapılabileceği dönemler ile kotaların hedeflenen sosyal faydayı sağlaması gibi kıstasları göz önünde bulundurulur (Tan ve Altundal, 2008).

### Sınır Ticareti Kapsamına Girmeyen Ürünler

Sınır ticareti kapsamında ithali ve ihracı yasaklanmış, sınır ticareti kapsamına girmeyen ürünler aşağıda sıralanmıştır (Özçiloğlu ve Sakar, 2011):

İthalveihraciilgilimevzuatlayasaklanmışolanürünler,

İthali belli kurumvekuruluşlarabırakılmışmaddeler,

İthalikota, korunma, damping vesübvansiyonakarşıvergiönlemlerinetabiürünler,

Silah, mühimmat, patlayıcımaddeler,

5201 sayılıkanunkapsamındadenetimetabiürünler,

Petrol ve petrol ürünleri,

Çay, şeker, fındık, antepfıstığı,  
Canlı hayvan, et ve et ürünleri, süt ve süt ürünleri,  
Dış Ticaret Müsteşarlığınca ithalatının durdurul-  
ması istenilen ürünler,

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığının hasat dö-  
neminde olduğunu bildirdiği tarım ürünleri,

Transit ticaret kapsamında yapılan ticaret,  
İthal ve ihracı izne tabi ürünler, sınır ticaretine  
konu edilemez.

### **Sınır Ticaretinin Olumlu Yönleri**

Sınır ticaretinin başlıca avantajları aşağıda sıralan-  
mıştır (Özçiloğlu ve Sakar, 2011):

Sınırticaretiyoluylayapılacakithalattatekvemaktu-  
vergiuygulanmaktadır.

Sınır ticareti kapsamında ithal ve ihrac edilen  
ürünler “Dış Ticarete Teknik Düzenlemeler ve Stan-  
dardizasyon RejimiKararı”na istinaden yapılan ihracat  
ve ithalat denetimlerinden muafır. Ancak sınır ticareti  
kapsamında ithal edilen ürünlerin güvenli olmasından  
ithalatçı sorumludur.

Sınır ticaretinin kaideleri basitleştirilmiş formalite-  
lerden ve bürokratik işlemlerden arındırılmıştır.

Sınır ticareti komşu ülkeden yapıldığı için ulaşım  
ve anlaşım kolaylığı mevcuttur.

Normal ithalat-ihracat işlemleri belirli bir tecrübe,  
birikim ve yeterli sermaye ile yapılmasına rağmen, sı-  
nır ticareti herkes tarafından ve küçük bir sermaye ile  
yapılabilmektedir.

### **Sınır Ticaretinin Olumsuz Yönleri**

Sınır ticaretinin olumsuz yönleri aşağıda sıralan-  
mıştır (Özçiloğlu ve Sakar, 2011):

Bütün ürünler sınır ticareti kapsamına girmemek-  
tedir.Sadece Dış Ticaret Müsteşarlığının belirlemiş ol-  
duğu ve tahsis olunan kotalarla sınırlandırılan ürünler  
sınır ticareti kapsamına girmektedir.

Sınır Ticaret Belgesi alabilmek için ilgili esnaf ve ta-  
cirin kapsam içerisindeki sınır illerinde en az iki yıldan  
beri yerleşik olara faaliyet göstermesi gerekmektedir.

Hizmet sektöründe faaliyet gösteren esnaf ve tacir  
adına sınır ticareti belgesi düzenlenmemektedir.

Sınır ticareti yapan firmalar birayda azami 50 bin  
dolarlık ithalat yapabilmektedir.

Sınır ticaretine konu eşya,sınır ticareti kapsamın-  
daki komşu ülke menşeli olması gerekmektedir. Üçün-  
cü ülke menşeli ürünlerin sınır ticareti kapsamında itha-  
latına izin verilmemektedir.

Esnaf ve tacirler ticari faaliyeti kapsamına girme-  
yen ürünleri sınır ticareti kapsamında ithal edemezler.

Sınır ticareti kapsamında ithal edilen ürünler an-  
cakyetkili sınır illerinde yerleşik esnaf ve tacire satıla-  
bilir. Ülkemizin her tarafında serbest dolaşımı mümkün  
değildir.

## **SINIR TİCARETİ UYGULAMASINDAKİ SORUNLAR**

### **Sınır Ticaretinin Sebep Olduğu Ekonomik So- runlar**

Sınır ticaretinin sebep olduğu kayıpları doğrudan  
ve dolaylı kayıplar olarak iki başlıkta incelenebilir (Öz-  
türk, 2006):

**Doğrudan kayıplar:**Birincisiüğranılanvergika-  
yıplarıdır. İkincisi ikili fiyattan kaynaklanan iki ayrı  
piyasanın ortaya çıkmasıdır. Üçüncüsü sınır ticareti  
yüzünden dışarıdan ithal edilen ürünlerin içpiyasaya  
satılmamasıdır.

**Dolaylı kayıplar:**İthal edilen ürünlerin negative  
etkileridir. Örnek olarak ülkemize sınır ticareti yolu-  
la ithal edilen akaryakıtın araçlarda yol açtığı hasardan  
kaynaklı ekonomik kayıplar örnek olarak gösterilebilir.  
TSE standartlarına göre ülkemiz rafinerilerinde üreti-  
len motorinin kükürt oranı maksimum binde 7 olmak  
zorundadır. Sınır ticareti yoluyla gelen Irak motorini-  
nin kükürt oranı binde 9,5'tir. Bu miktar AB ülkeleri-  
nin standart değerinden 5 misli daha fazladır. Kükürt  
oranındaki bu yükseklik çevre kirliliğine büyük ölçüde  
olumsuz etki yaptığı gibi bu motorini kullanan araçla-  
rın motorlarında da korozyon nedeniyle büyük ölçüde  
hasarlara yol açmaktadır.

### **Sınır Ticaretinin Dış Ticaret Rejimini Bozma Sorunu**

Sınır ticareti özel bir dış ticaret rejimi olmasından  
dolayı ihracat ve ithalat süreçleri ve işlemleri normal  
dış ticaret rejimine göre farklılıklar göstermektedir. Sı-  
nır ticaretinde denetimin yetersiz olması halinde; hangi  
malların ne kadar ve ne tutarda ihraç ve ithal edildi-  
ği bilinemeyecektir. Dolayısıyla Doğu ve Güneydoğu  
Anadolu illerinin kalkınması amacıyla getirilen bu özel  
düzenleme zamanla dış ticaret rejimini bozmaktadır.  
Özellikle son dönemde sınır ticareti ve Sınır Ticaret

Merkezleri yoluyla gerçekleştirilen ihracatta artış, ithalatta da azalma görülmektedir. İhracattaki bu artış, iç gümrükleme sorunları nedeniyle ihracatın sınır ticareti şeklinde yapılmasının tercih edilmesinden kaynaklanmaktadır (Tan ve Altundal, 2008).

### **Sınır Ticareti ile Gelen Malların Menşei Sorunu**

Sınır ticareti ile yapılan ihracatta gelen malların menşei, sınır ilin ülkesine ait olmalıdır. Ancak; üçüncü ülkelerden gelen malların ithal edildiği gözlemlenmiştir. Buna Hindistan pirincinin ve Malezya çayının İran'dan sınır ticareti yoluyla ithal edilmesi örnek gösterilebilir. Bu durum birbirine sınır iki ülke ilinin kalkınmasını amaçlayan sınır ticaretinin maksat dışında başka ülkelere gelen malların satılması yoluyla amacının dışında bir işlev görmesine neden olmaktadır (Tan ve Altundal, 2008).

### **Sınır Ticaretinde Karşılıklılık Sorunu**

Sınır ticareti yoluyla doğrudan sınır illerinin ihtiyaçlarının karşılanması amaçlanmaktadır. Ancak uygulamaya bakıldığında sınır ticaretinin bu amacından sapıldığı, ihtiyaçların giderilmesi yerine ağırlıklı olarak ucuz emtia ithal etmek yoluyla yüksek gelir elde etme yoluna sapıldığı yaygın olarak görülmektedir (Tan ve Altundal, 2008).

### **Kotalarda Yaşanan Sorunlar**

Sınır ticareti kapsamında ithal edilmesi gereken ürün grupları, her yıl ilgili il Valiliklerince düzenlenmekte ve son şekli Dış Ticaret Müsteşarlığı tarafından belirlenmektedir. Ancak ithal edilecek bu ürünler, belgesi sahibi kişi ve firmalara tarafından aynı ürünü ithal ettiğinde kâr azalmaktadır. Bu nedenle bu ürünlerin ithalatından vazgeçilmekte ve kotalar genelde doldurulamamaktadır. İthalatın giderek azalması, ticaret yapılan diğer ülkenin de sınır ticaretine yeterince önem vermemesine neden olmakta, karşılıklı olarak ticaret hacminin düşmesi sınır ticaretinden beklenen faydanın sağlanamaması şeklinde kendini göstermektedir (Tan ve Altundal, 2008).

### **Komşu Ülkelere Olumsuz Bakış Açısının Getirdiği Sorunlar**

Ülkemizin coğrafi konumu ve yıllardır süren terör, komşu ülkelerde yaşanan gelişmeler ticari ilişkileri de belli bir sınırdan tutmuştur. Sınır ticareti yapılabilecek ülkeler hakkında sakıncalı ülke olduğuna dair, gerek devletin bürokrasisinde, gerekse halkta olumsuz kanaatler bulunmaktadır. Sınır komşularımıza karşı olan bu olumsuz bakış açısı, ticareti de olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Tan ve Altundal, 2008).

### **Ulaşım Sorunu**

Bazı sınır kapılarında ulaşım imkânlarının yetersiz olması ticareti olumsuz etkilemektedir. İlgili ülkelerin özellikle de İran'ın sınır bölgesine olan ulaşım kanallarını yeterince modernize etmemesinden dolayı sorunlar yaşanmaktadır. Bazı sınır kapılarının transit geçişe açık olmaması ise diğer başka bir sorundur (Tan ve Altundal, 2008).

### **Sınır Ticaret Merkezlerinin Yeterli Düzeye Gelmemesi Sorunu**

Kayıt dışı sınır ticaretinin önüne geçmek amacıyla yürürlüğe giren Sınır Ticaret Merkezleri, Türkiye'nin Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki 13 ili kapsamaktadır. Ancak Sınır Ticaret Merkezlerinin tam anlamıyla çalışmaya başlaması için Merkez açılacak bölge ile komşu ülke arasında karşılıklı mutabakat gerekmektedir. Şu an sadece Ağrı Sarısu, Van Kapıköy ve Hakkâri Esendere'de Sınır Ticaret Merkezi bulunmaktadır. Suriye, Gürcistan, Irak ve Nahçıvan Özerk Cumhuriyeti ile Sınır Ticaret Merkezi görüşmeleri henüz tamamlanmamıştır. Komşu ülkelerin Türkiye'nin kendilerine mal satacağını fakat mal almayacağını düşündüklerinden Sınır Ticaret Merkezlerine sıcak bakmaması ve Sınır Ticaret Merkezi kurulması öngörülen illerimizde sınır ticareti kavramının anlaşılammış olması yani bölge insanının petrol ticareti olmayan ticarete yanaşmaması sınır ticaretinin istenilen düzeye gelmemesine neden olmaktadır (Tan ve Altundal, 2008).

### **Sınır Ticaretinde Yaşanan Sorunlara Karşı Alınan Önlemler**

Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinin diğer bölgelerle arasında olan gelişmişlik farklarının giderilmesi amacıyla uygulamaya sokulan Sınır ticareti, zaman içinde bazı olumsuzlukları beraberinde getirmiştir. Sınır ticaretinin işleyişinde yaşanan sıkıntılar yanında daha çok sınır ticaretinin amacını aşan şekilde uygulamalar başlamıştır. Sınır ticaretinin uygulamaya girmesinden sonra yaşanan sıkıntılar sonrasında çeşitli dönemlerde farklı önlemler alınmıştır. Alınan önlemler aşağıda sıralanmıştır:

Sınır Ticaretine Konu Malların Kapsamının Daraltılması

Mücavir İllerin Sınırlandırılması

Gümrük Muafiyetinin Sınırlandırılması

Sınır Ticaret Merkezlerinin Kurulması

İl İhtiyaç Listelerinin Dış Ticaret Müsteşarlığınca Onaylanması

Ürünlerin İl Dışına Çıkarılmasının Engellenmesi

İthal Edilecek Mallara Kalite Standardının Getirilmesi

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Sınır Ticareti, Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinin ekonomik olarak kalkınmasında, refah düzeyinin artırılmasında ve bölgeden göç probleminin çözülmesinde oynadığı rolden dolayı, sürdürülmesi gerekli bir ticari model olarak gündemdeki yerini korumaktadır. Ayrıca her iki bölgede uzun senelerden beri sürmekte olan terör probleminin kaynağı olan işsizlik ve yoksulluğun giderilmesi açısından önemli imkânlar sunduğu görülmektedir.

Sürdürülebilir bir sınır ticareti için öncelikle ülkenin normal dış ticaret rejiminin yerine alternatif olmaması gerekmektedir. Çünkü herhangi bir bölgenin kalkınması, ülkenin toplam kalkınmasının önünde yer almamalıdır. Bunun için yapılan ve yapılacak düzenlemelerin ülkenin ekonomik sistemini tamamlayıcı nitelikte olması gereklidir. Bu yüzden alınacak tedbirlerin sınır ticareti kavramının amaçlarından herhangi bir şekilde sapmaya neden olmaması, zaman zaman ortaya çıkan sapmalarında oluşturulacak sıkı kontrol ve denetim mekanizma ve düzenlemeleri ile giderilmesi elzemdir.

Bu bakımdan sınır ticareti ithalat kotaları illerin gerçek ihtiyaçlarından kaynaklı olması yönünde hassasiyet gösterilmelidir. Ancak küçük illerin de sınır ticareti vasıtasıyla ekonomilerini geliştirmesi için, sınır ticareti kapsamında ithal ettikleri ürünleri gene sınır ticareti kapsamı içerisindeki diğer illere satış yaparak ekonomilerini güçlendirmeleri de sağlanmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Alkan, Ş. 2011. Gümrük Mevzuatında Sınır Ticareti Uygulamaları. Gümrük Bülteni, Sayı: 6, s. 36-37, Ankara.
- Deniz, T. 2013. Sınırlar, Sınır Ticareti ve Sınır Ticaret Merkezleri. TheJournal of Academic Social Science Studies, International Journal of Social Science, Volume 6, Issue 4, p. 351-370, Lorient/Fransa.
- Dural, B. ve Göktepe, H. 2010. Sınır Ticaretinin Türkiye’de Gelişimi ve Karşılaşılan Sorunlar. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, I. Uluslararası Sınır Ticareti Kongresi (4-6 Kasım, 2010) Bildiriler Kitabı, ss 229-235, Kilis.

- Güneş, R., Durmuş, A.F. ve Ceyhan, M. 2010. Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerindeki Sınır Ticareti Sınır Ticaretinin Gelişimini Engelleyen Faktörler ve Çözüm Önerileri, Akademik Yaklaşımlar Dergisi, Kış, Cilt: 1, Sayı: 1., Malatya.
- Hanoğlu, H. 2011. Sınır Ticaret Merkezleri. Gümrük Dünyası dergisi, Sayı: 40, Ankara.
- Kara, M.2005. Ekonomik Etkileri Bakımından Türkiye’deki Sınır Ticaretinin Değerlendirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, Cilt 7, Sayı:3, İzmir.
- Karabulut, K.2005. 1990 Sonrası Gelişmelerle Kars-Ardahan-Iğdır Üçgeni, İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi, Cilt: 19, Sayı:1, s.133-150, Erzurum.
- Karluk, R. ve Dural, B. 2010. Sınır Ticaretinin Türkiye ve Komşu Ülkelere Etkileri. Kilis 7 Aralık Üniversitesi. Sınır Ticareti Kongresi Bildiri Kitabı, s:50-58, Kilis.
- Kökçe, R. 2005. 1994-2004 Yılları Arasında Güneydoğu Anadolu Bölgesiyle Suriye ve Irak Arasında Gerçekleşen Sınır Ticaretinin Bölge Ekonomisine Etkisi. Marmara Üniversitesi, Ortadoğu Araştırmaları Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Mercan, A.N. 2011. Sınır Ticaretinin Geliştirilmesi ve Sınırların Serbest Yerler Haline Dönüştürülmesi. Mevzuat Dergisi. Yıl: 14, Sayı: 158, <http://mevzuatdergisi.com> Erişim Tarihi: 13.08.2013
- Orhan, O.Z. 2000. Sınır Ticaretinin Türkiye Ekonomisine Etkileri, İTO- Yayın No: 2000-27, İstanbul.
- Özçiloğlu, M. ve Sakar, M. 2011. Sınır Ticareti Uygulamaları ve Çözüm Önerileri. Girişimcilik ve Kalkınma Dergisi. Cilt: 6, Sayı: 1, Haziran, s.21-43, Çanakkale.
- Öztürk, Nurettin. Türkiye’de Sınır Ticaretinin Gelişimi, Ekonomik Etkileri, Karşılaşılan Sorunlar ve Çözüm önerileri, ZKÜ Sosyal Bilimler Dergisi. (2006), s.107-127.
- Sönmez, M. 1995. Sınır ve Kıyı Ticareti. Yayıncı Matbaası, Erzurum.
- Sugözü, İ.H.ve Atay, M. 2010. Sınır Ticaretinin Bölge Ekonomisi üzerindeki Etkileri kapsamında Habur Sınır Kapısı. Uluslararası Şırnak ve Çevresi Sempozyumu Bildiri Kitabı, s. 1043-1054, Şırnak.
- Sürmen, Y. 1996. “Türkiye’de Sınır ve Kıyı Ticaretinde Muhasebe İşlemleri”, Vergi Dünyası, Sayı:176, Nisan, [http://www.muhassebe.gen.tr/mevzuat/vuk/GenelYazilar/vukmd175\\_06.htm](http://www.muhassebe.gen.tr/mevzuat/vuk/GenelYazilar/vukmd175_06.htm) Erişim Tarihi: 13.08.2013.
- Tan, M. ve Altundal, F. 2008. Türkiye’de Sınır Ticaretinin Gelişimi ve Mevcut Durumu. İstanbul Ticaret Odası, Yayın No:2008-26, İstanbul.
- Taşlıyan, M. ve Hırlak, B. 2012. Sınır Ticaretinin Bölge Ekonomilerine Etkileri: Kilis İli Örneği. II. Bölgesel Sorunlar ve Türkiye Sempozyumu “Yönetim-Ticaret-Siyaset” (1-2 Ekim 2012), Bildiriler Kitabı, s.331-337, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yayın No: 142, Yıl: 2013, Kahramanmaraş.



## Erzurum İli'nde Organik ve Konvansiyonel Tarım Yapan İşletmelerinin Büyüklük Kriterleri Bakımından Karşılaştırılması

Köksal KARADAŞ<sup>1</sup>, Semiha KIZILOĞLU<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma Erzurum ilinde organik ve konvansiyonel tarım yapan işletmelerin büyüklük kriterleri açısından karşılaştırmasını yapmak, hangi işletme türünün büyüklüğün sağladığı avantajlara sahip olduğunu belirlemek amacıyla yapılmıştır. Erzurum'da organik tarım yapan işletmelerin arazi varlıkları dikkate alınarak 120 tarım işletmesi ile anket yapılmıştır. Karşılaştırmada kullanılan büyüklük kriterlerinden arazi genişliği, işgücü miktarı, bitkisel üretim değeri ve ikametgah kira bedeli değerleri hem organik tarımyapan işletmelerde (A tipi) ve hem de konvansiyonel tarım yapan işletmelerinde (B tipi) birbirlerine yakın bulunmuştur. Hayvan varlığı BBHB cinsinden A tipi işletmelerde 15.79 olup B tipinden (9.55) büyüktür. Hayvansal üretimin değeri A tipi işletmelerde 13184.13 TL ile diğerinden (10968.80TL) büyüktür. Benzer şekilde envanter kıymet artışları, işletme dışı tarımsal faaliyet gelirleri, gayrisafi hasıla ve öz sermaye değerleri de A tipi işletmelerde yüksek bulunmuştur. Büyüklük kriterleri bakımından organik tarım yapan işletmelerin daha yüksek değerlere sahip olması, konvansiyonel tarım yapan işletmelerinde organik tarıma geçerek bu avantajdan yararlanabileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Organik tarım, işletme analizi, işletme büyüklüğü, karşılaştırma



## Comparison of Agricultural Enterprises that Perform Organic Agriculture and Conventional Agriculture in the City of Erzurum in Terms of Their Sizes

**ABSTRACT:** The goal of this study is to compare the agricultural farms that are performing organic agriculture with the ones performing conventional agriculture in terms of their sizes and to determine which one of these two has the advantages due to its size. 120 agricultural firms are surveyed considering the land assets of the firms that are performing organic agriculture in Erzurum. The criteria in terms of size used in this study are the size of the land, the amount of manpower, herbal manufacture value, and the rental value of the property. These criteria are found to be close for both organic (type A) and conventional (type B) agricultural firms. The animal assets in terms of BBHB is 15.79 in type A firms and greater than that of type B firms (9.55). Animal production is 13184.13 TL in type A firms and greater than that of type B firms (10968.80TL). Similarly, increase in inventory value, income from external agricultural business, gross output and capital stock are found to be higher in type A firms. The fact that types A firms has the advantage in terms of size criteria shows that conventional agricultural firms can also have similar advantages if they switch to organic agriculture.

**Keywords:** Organic agriculture, enterprise analysis, enterprise size, comparison

<sup>1</sup> İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, İğdır, Türkiye  
<sup>2</sup> Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Erzurum, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Köksal KARADAŞ, koksal.karadas@igdir.edu.tr

## GİRİŞ

Konvansiyonel tarım uygulamalarının insan sağlığına ve çevreye olan olumsuz etkilerinin daha da belirginleştiği günümüzde, çevre korumaya yönelik duyarlılık ve sağlıklı gıda tüketmeye yönelik tercihler de giderek artmaktadır. Bu bağlamda konvansiyonel tarımın çevreye ve canlılara olan olumsuz etkilerini gidererek çevreye ve canlılara dost, sürdürülebilir olan organik tarıma geçiş büyük önem kazanmıştır (Sarıkaya, 2007). Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de organik tarıma verilen önem her geçen gün artmakta ve bu konuda faaliyet gösteren işletmelere destek verilmektedir. Dünya organik tarım alanları 1999 yılında 11 milyon hektar iken 2009 yılında 37 milyon hektara ulaşmış olup (Rehber, 2011), Türkiye’de ise 2011 yılında 614 bin hektar alanda organik tarım yapıldığı belirlenmiştir (Anonim, 2013). Her geçen gün organik tarım yapılan alanların artmasıyla beraber organik tarım yapan işletmelerin yapılarının incelenmesi, konvansiyonel tarım yapan işletmelere göre daha avantajlı ve yetersiz oldukları konuların belirlenmesi, işletme yapısı ve faaliyetleri arasındaki ilişkilerin ortaya konması gerekmektedir. İşletmedeki etkinlik ve toplam verimlilik faktörleri işletmenin tipi, büyüklüğü ve başlangıç şartları gibi faktörlere bağlı olduğundan (Lissitsa and Odening, 2005) ayrıca bu faktörler de araştırılmalıdır. Yapılan bir çalışmada üzüm üretiminde bulunan daha büyük işletmelerin daha küçük işletmelere göre ürün başına daha düşük işgücü maliyetine sahip oldukları ve ihracatta daha avantajlı konumda oldukları belirlenmiştir (Collins, 1995). Karadaş ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada organik ve

organik olmayan buğday üretimindeki brüt kâr’ı karşılaştırdıklarında organik üretimden elde edilen buğdayın brüt kârını daha fazla bulmuşlardır. Bu çalışmanın amacı organik ve konvansiyonel tarım işletmelerini büyüklük kriterleri bakımından karşılaştırarak hangi işletme tipinin daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmanın materyalini, Erzurum Merkez, İspir Karakamış ve Çoruh Vadisi, Horasan, Uzundere, Tortum, Olur, Pasinler, Pazaryolu, Hınıs, Aşkale, Çat ve Ilıca ilçelerinde faaliyet gösteren tarım işletmelerinden 2003 yılında Doğu Anadolu Besiciler Birliği koordinatörlüğünde organik tarım faaliyetine geçen 633 tarım işletmesi ile aynı bölgede benzer tarımsal yapıya sahip olup organik tarım faaliyetinde bulunmayan tarım işletmeleri ile yapılan anket çalışması ile elde edilen veriler oluşturmaktadır.

Doğu Anadolu Besiciler Birliği ile yapılan ön çalışmada; Birliğe üye işletmelerin bulunduğu ilçe ve köyler, işletmelerin arazi varlıkları, ürettikleri ürün çeşitleri ve tarımsal yapıları hakkında bilgiler alınmıştır. Alınan bilgiler ışığında birliğe üye işletmelerin bulunduğu Erzurum Merkez, İspir Karakamış ve Çoruh Vadisi, Horasan, Uzundere, Tortum, Olur, Pasinler, Pazaryolu, Hınıs, Aşkale, Çat ve Ilıca ilçelerine gidilerek ön çalışma yapılmıştır.

**Çizelge1.** Populasyonu oluşturan işletmelerin bulunduğu ilçeler, işletmesayıları ve toplam arazi büyüklükleri

İlçeler	İşletme sayısı (adet)	Toplam arazi varlığı (da)
İspir-Çoruh Vadisi	28	451
İspir-Karakamış	19	459
Horasan	12	767
Uzundere	7	124
Tortum	16	507
Olur	10	597
Pasinler	27	4060
Pazaryolu	10	740
Hınıs	12	415
Aşkale	10	2095
Çat	214	6962
Ilıca	185	27772
Merkez	82	9946
Toplam	633	54444

Araştırma popülasyonunu oluşturan işletmelerin bulunduğu köyler Çizelge 1'de verilmiştir. Tabakalı Örneklemeye Yöntemine göre örnek sayısı saptanmıştır (Kızıloğlu, 1999).

Tabakalı Örneklemeye Yöntemine göre örnek sayısı saptanırken kullanılan formül;

$$n = \frac{N \sum N_h S_h^2}{N^2 D^2 + \sum N_h S_h^2}$$

Formülde ;  $n$  = Örnek sayısı,

$N$  = Ana kitleyi oluşturan işletme sayısı,

$N_h$  = h. Tabakadaki işletme sayısı,

$S_h^2$  = h. Tabakadaki varyans,

$$D = \frac{d}{z}$$

( $d$  : örnek ortalaması ile ana kitle ortalaması arasındaki farkın hata payı,  $z$  : kabul edilen hata payına göre standart normal dağılım çizelge değeridir) %5 hata payıyla (%95 güven sınırları içerisinde) çalışıldığı kabul edilerek, örnek sayısı  $n = 60$  olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada büyüklük kriterleri bakımından karşılaştırma yapılırken örneğe giren köylerde organik tarım faaliyeti yapan işletmelerle, aynı köylerde organik tarım işletmelerinin tarımsal yapısına benzer organik tarım yapmayan işletmeler karşılaştırma için seçilmiştir. Organik tarım yapan işletmeler A tipi ve diğer işletmeler B tipi olarak sınıflandırılmıştır.

İşletmeler arazi varlıklarına göre 3 tabakaya ayrılmış tabakalar ve bu tabakalar için belirlenen popülasyon ve örnek büyüklükleri Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Organik tarım yapan işletmelerde örnek sayısının hesabı

Tabakalar (arazi genişliği-da)	Popülasyon Sayısı (adet)	Ortalama Arazi Genişliği (da)	Standart Sapma	z (%5)	Örnek Sayısı (adet)	%10 Yedek Anket
1-60	190.0	26.0	18.3	1.96	18.0	2.0
61-120	245.0	87.0	20.1	1.96	23.0	2.0
120+	198.0	186.0	24.3	1.96	19.0	2.0
Toplam	633.0	99.7			60.0	6.0

Buna göre, her üç tabakada bulunan işletmelerden arazi varlıklarına göre 60 organik ve 60 organik olmayan ayrıca %10 (6+6=12) fazla olmak üzere toplam 132 anket 2006 yılı hasat dönemi sonunda yapılmış, değerlendirmede ise 120 anket kullanılmıştır.

## BULGULAR

**Arazi genişliği:** Çizelge 3'te işletmelerin mülk, kira ve toplam arazi varlıkları verilmiştir.

**Çizelge 3.** İşletmelerin toplam arazi varlıkları

İşletme Tipi	Tabaka	Mülk Arazi Varlığı (da) (I)	Kiralanan Arazi Varlığı (da) (II)	Toplam Arazi Varlığı (da) (I+II)
A	1	26.30	24.50	50.80
	2	87.40	32.00	119.40
	3	186.20	87.10	273.30
	Ortalama	100.00	47.90	147.90
B	1	31.30	27.50	58.80
	2	91.30	23.20	114.50
	3	171.70	94.30	266.00
	Ortalama	98.10	48.30	146.40

Her iki tip işletmenin toplam arazi varlığı yakın olmasına karşın A tipi işletmelerin arazi varlığı (147.90 da) B tipi işletmelerin arazi varlığından (146.40 da) fazladır.

**Hayvan miktarı:** Çizelge 4'ten görüldüğü gibi incelenen işletmelerin hayvan varlığının (BBHB) büyük bölümünü irat hayvanları oluşturmaktadır. İrat hayvanlarının çoğunluğunu oluşturan inek varlığı A tipi

işletmelerde ortalama olarak 9.50 adet iken B tipi işletmelerde ortalama 6.64 adettir. Küçükbaş hayvan varlığından koyun varlığı da A tipi işletmelerde (1.15) B tipi işletmelerden (0.11) daha fazladır. BBHB olarak toplam hayvan varlığı dikkate alındığında her üç tabaka da ve ortalama toplamda A tipi işletmelerde daha fazla olup A tipi işletmelerin daha başarılı oldukları anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.** İşletme başına hayvan varlığı (BBHB)

Hayvan Varlığı	İş Hayvanlar	İrat Hayvanları								
		Büyükbaş				Küçükbaş				
		At	Boğa	İnek	Dana	Tosun-Düve	Koç	Koyun	Kuzu	Toplam
A	1	0.22	0.00	7.30	1.13	1.40	0.06	0.06	0.00	10.17
	2	0.15	0.35	8.90	1.80	2.21	0.09	0.32	0.43	14.25
	3	0.08	0.26	12.30	1.67	1.33	2.74	3.07	1.49	22.94
	Ortalama	0.15	0.20	9.50	1.53	1.65	0.96	1.15	0.64	15.79
B	1	0.11	0.81	5.74	1.32	0.32	0.13	0.08	0.01	8.52
	2	0.04	0.04	6.78	1.17	1.03	0.04	0.16	0.16	9.42
	3	0.05	0.05	7.40	1.48	1.58	0.00	0.09	0.07	10.72
	Ortalama	0.07	0.30	6.64	1.32	0.98	0.06	0.11	0.08	9.55

**İşgücü miktarı:** İşletmelerdeki nüfus miktarı EİB cinsinden çizelge 5'te verilmiştir. B tipi işletmelerde ortalama olarak nüfus A tipi işletmelerden daha fazla

olmasına karşın EİB cinsinden A tipi işletmelerde (4.00) daha fazladır. Her iki işletme tipi içinde arazi miktarı arttıkça işletmelerdeki nüfus miktarı da artmaktadır.

**Çizelge 5.** İşletme başına nüfus ve EİB

İşletme Tipi	Tabaka Büyüklüğü	Nüfus	
		Miktarı	EİB
A	1	5.80	3.80
	2	6.60	4.10
	3	7.20	4.20
Ortalama		6.50	4.00
B	1	6.10	2.50
	2	6.30	3.50
	3	7.30	4.10
Ortalama		6.60	3.70

**Bitkisel üretim değeri:** İncelenen işletmelerde bitkisel üretim değeri çizelge 6'da verilmiştir. A tipi işletmelerin bitkisel üretim değeri ortalama olarak (11473.03TL) B tipi işletmelerinkinden (11099.13TL) daha fazladır. İşletmelerin arazi varlıkları büyüdükçe ürettikleri ürün çeşitliliği ve miktarıyla birlikte bitkisel ürün değerleri de artmaktadır. A tipi işletmeler diğer işletmelere göre ürettikleri buğdayı kilogramını İstanbul Halk Ekmek Anonim Şirketine ortalama

0.37 TL den verirken diğer işletmeler 0.30 TL den fabrika veya TMO'ya vermektedirler. Benzer şekilde A tipi işletmeler fasulyeyi 4.50 TL den diğer işletmeler 2.53 TL den satmaktadırlar. Ayrıca A tipi işletmeler çiftlik gübresi kullanmaları nedeni ile bazı ürünlerde daha fazla verim almaktadırlar. A tipi işletmelerin kullandıkları çiftlik gübresinde de yeterince azot, fosfor ve potasyum bulunması (Gaur 1992) bu işletmelerin organik gübreleme yaptıklarını göstermektedir.

**Çizelge 6.** İşletmelerin bitkisel üretim değerleri (hububat-TL)

İşletme Tipi	Tabaka	Buğday Değeri	Buğday Samanı Değeri	Arpa Değeri	Arpa Samanı Değeri	Çavdar Değeri	Çavdar Samanı Değeri	Tritikale Değeri	Tritikale Samanı Değeri
A	1	456.50	343.70	75.80	140.30	14.60	20.80	0.00	0.00
	2	1630.60	1103.40	381.50	271.20	100.20	130.60	19.30	13.90
	3	2790.50	2960.20	2519.30	978.90	21.60	23.70	0.00	0.00
	Ortalama	1625.87	1469.10	992.20	463.47	45.47	58.37	6.43	4.63
B	1	664.60	753.80	230.30	167.80	53.10	31.70	0.00	0.00
	2	1185.80	1561.70	207.60	179.10	49.00	50.90	0.00	0.00
	3	2587.80	2167.50	731.20	520.80	181.50	95.30	0.00	0.00
	Ortalama	1479,4	1494,3	389,7	289,2	94,5	59,3	0,0	0,0

**Çizelge 6.** (Devam) İşletmelerin bitkisel üretim değerleri (endüstri bitkileri-TL)

İşletme Tipi	Tabaka	Patates Değeri	Şeker Pancarı Değeri	Şeker Pancarı KÜSPESİ Değeri	Ayçiçeği Değeri	Mısır Sıfı Değ.
A	1	226.70	0.00	0.00	0.00	10.90
	2	260.90	421.40	0.00	65.20	326.10
	3	0.00	1149.50	48.40	2000.50	0.00
	Ortalama	162.53	523.63	16.13	688.57	112.33
B	1	588.90	235.70	49.40	0.00	0.00
	2	19.60	127.40	33.30	173.70	0.00
	3	247.40	300.00	23.90	813.70	0.00
	Ortalama	285.30	221.03	35.53	329.13	0,00

**Çizelge 6.** (Devam) İşletmelerin bitkisel üretim değerleri (yem bitkileri-TL)

İşletme Tipi	Tabaka	Fiğ Değeri	Fiğ Samanı Değeri	Yonca Değeri	Korunga Değeri	Çayır Değeri	Yulaf Değeri
A	1	25.00	225.00	347.30	147.10	474.70	0.00
	2	716.30	12.50	2407.50	103.50	1066.90	47.80
	3	282.90	33.30	1611.10	11.60	1467.50	238.20
	Ortalama	341.40	129.15	1455.30	87.40	1003.03	95.33
B	1	234.70	27.80	713.00	23.60	334.90	0.00
	2	128.00	0.00	1955.40	338.70	784.40	281.10
	3	470.00	3.30	1804.90	94.70	1059.10	0.00
	Ortalama	277.57	10.37	1491.10	152.33	726.13	93.70

**Çizelge 6.** (Devam) İşletmelerin bitkisel üretim değerleri (baklagiller-TL)

İşletme Tipi	Tabaka	Fasulye Değeri	Nohut Değ.	Nohut Samanı Değ.	Toplam Mercimek Değeri	Toplam Mercimek Samanı Değeri
A	1	318.10	10.00	8.90	379.90	6.70
	2	0.00	7.60	2.70	383.90	47.40
	3	0.00	0.00	0.00	1033.80	2.50
	Ortalama	106.03	5.00	0.00	599.20	47.40
B	1	213.30	0.00	0.00	248.60	3.90
	2	0.00	15.80	3.90	228.10	72.00
	3	373.70	16.60	0.00	705.50	19.70
	Ortalama	195.67	10.80	0.00	394.07	45.85

**Çizelge 6.** (Devam) İşletmelerin bitkisel üretim değerleri (meyve ve sebze-TL)

İşletme Tipi	Tabaka	Bostan Değeri	Çilek Değeri	Meyva Değeri	Bitkisel Üretim Değeri
A	1	0.00	0.00	4493.80	7725.60
	2	0.00	0.00	0.00	9520.30
	3	0.00	0.00	0.00	17173.20
	Ortalama	0.00	0.00	1497.93	11473.03
B	1	0.00	36.10	2550.00	6961.10
	2	110.90	0.00	1217.30	8723.60
	3	0.00	0.00	4596.30	17612.70
	Ortalama	36.97	12.03	2787.87	11099.13

**Hayvansal üretim değeri:** Çizelge 7’de İşletmelerin hayvansal üretim değeri verilmiştir. A tipi işletmelerin 1., 2. ve 3. tabakalarında bulunan işletmelerin toplam hayvansal üretim değeri, arazi varlığıyla birlikte artış göstermiş ve B tipi işletmelerdeki tabakalardan daha fazla bulunmuştur. İşletme ortalaması olarak A tipi işletmelerin hayvansal üretim değeri (13184.13TL) B tipi işletmelerinkinden (10968.80TL) yüksek bulunurken A tipi işletmeler hayvansal üretim yönünden daha başarılı durumdadırlar.

**Envanter kıymetinde meydana gelen artışlar:** İşletmelerdeki envanter kıymetinde meydana gelen artışlar Çizelge 8’de verilmiştir. A tipi işletmelerdeki envanter kıymet artışı (5211.43TL) B tipi işletmelerdekenden (3019.30 TL) daha fazladır. A tipi işletmelerde dana envanter kıymet artışının B tipi işletmelerden aşırı fazla olmasının nedeni A tipi

işletmelerin sene başı ve sene sonu değerleri arasındaki fark 421.00 TL iken B tipi işletmelerde 144.00 TL fark olması ve A tipi işletmelerin hayvan satışından doğan kıymet artışıdır.

**İşletme dışı tarımsal faaliyet gelirleri:** İşletmelerdeki işletme dışı tarımsal faaliyet gelirleri Çizelge 9’da verilmiştir. A tipi işletmelerin işletme dışı tarımsal faaliyet ve alet-makina kirasından oluşan işletme başına ortalama diğer tarımsal faaliyet gelirleri (22.50 TL) B tipi işletmelerinkinden (7.96TL) daha fazladır.

**İkametgâh Kira Bedelleri:** İşletmede çalıştırılan yabancı işçilere ikametgâh olarak verilen binalarla çiftçinin kendisine ait ikametgâhının kira karşılıklarıdır ve bina değerinin %10’u kira bedeli olarak alınmıştır ve hesaplanarak Çizelge 10’da verilen ikametgâh kira bedelleri burada tekrar verilmemiştir.

Çizelge 7. İşletmelerde üretilen hayvansal ürünlerin değeri (TL)

İşletme Tipi	Tabaka	Ailenin Tükettiği Hayvanların Değeri		Satılan Hayvanlardan Elde Edilen Gelir		Süt Değeri	Yumurta Değeri	Bal Değeri	Yün Değeri	Gübre Üretimi Değeri		Peynir Değeri	Yağ Değeri	Çökelek Değeri	Hayvansal Ürün Değeri
		Hayvanların Değeri	Satılan Hayvanlardan Elde Edilen Gelir	Yün Değeri	Gübre Üretimi Değeri										
A	1	163.90	1641.70	635.80	9.70	118.30	0.00	151.20	654.40	716.40	14.70	4106.20			
	2	96.50	4977.50	1475.30	26.90	428.10	6.30	280.20	1330.50	931.30	35.60	9588.20			
	3	410.50	19850.50	3248.80	22.70	0.00	160.70	465.00	1221.30	475.30	3.20	25858.00			
Ortalama		223.63	8823.23	1786.63	24.80	182.13	80.35	298.80	1068.73	707.67	25.15	13184.13			
B	1	131.10	1446.70	728.90	13.50	0.00	20.00	152.80	382.10	247.50	17.80	3140.40			
	2	95.70	4805.70	786.80	3.00	31.00	3.50	829.20	681.70	605.90	61.50	7904.10			
	3	268.40	111140.00	1165.50	11.70	1103.10	21.90	6537.40	964.50	599.20	50.30	21861.90			
Ortalama		165.07	5797.47	893.73	8.25	378.03	20.95	2506.47	676.10	484.20	43.20	10968.80			

Çizelge 8. Envanter Kıymetinde Meydana Gelen Artışların Kıymeti (TL)

İşl. Tipi	Ta ba ka	Meyveli		Meyvesiz		At		Boğa		İnek		Buzacağı		Dana		Tosun-Düve		Koç		Koyun		Kuzu		Tavuk		Toplam Env. Kıymet Artışı
		Env. Kıymet Artışı	Ağaç Kıymet Artışı	Env. Kıymet Artışı	Ağaç Kıymet Artışı	Doğumla Artış	Kıymet Artışı	Env. Kıymet Artışı	Ağaç Kıymet Artışı	Doğumla Artış	Kıymet Artışı	Env. Kıymet Artışı	Ağaç Kıymet Artışı	Doğumla Artış	Kıymet Artışı	Env. Kıymet Artışı	Ağaç Kıymet Artışı	Doğumla Artış	Kıymet Artışı	Env. Kıymet Artışı	Ağaç Kıymet Artışı	Doğumla Artış	Kıymet Artışı	Env. Kıymet Artışı	Ağaç Kıymet Artışı	
A	1	345.40	414.33	75.00	58.00	0.00	0.00	989.40	656.00	521.70	553.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.08	3614.70		
	2	0.00	277.50	0.00	0.00	0.00	0.00	1515.20	1353.90	922.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14	4312.70		
	3	0.00	551.00	0.00	46.70	0.00	0.00	1757.10	2689.40	1688.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.20	7706.90		
	Ort.	115.13	414.28	25.00	34.90	0.00	0.00	1420.57	1566.43	1044.07	184.57	9.00	395.93	0.00	1.47	5211.43										
B	1	165.00	193.23	0.00	0.00	0.00	0.00	696.50	915.40	0.00	107.10	0.00	580.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2657.20		
	2	462.00	223.30	100.00	10.00	0.00	0.00	630.80	1843.60	95.00	0.00	0.00	64.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3428.60		
	3	299.60	286.40	200.00	20.00	50.00	823.80	833.30	76.20	0.00	0.00	0.00	101.30	277.00	4.52	2972.10										
	Ort.	308.87	234.31	100.00	10.00	16.67	717.03	1197.43	57.07	35.70	248.43	92.33	1.50	3019.30												



**Çizelge 9.** İşletme dışı tarımsal faaliyet gelirleri (TL)

İşletme Tipi	Tabaka	İşletme Dışı Tarımsal Faaliyet Geliri	Alet Makina Kira Geliri	Toplam İşletme Dışı Tarımsal Faaliyet Gelirleri
A	1	53.30	0.00	53.30
	2	0.00	10.00	10.00
	3	0.00	4.20	4.20
	Ortalama	17.76	4.70	22.50
B	1	0.00	17.10	17.10
	2	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	6.80	6.80
	Ortalama	0.00	7.96	7.96

İşletmelerin GSH değerleri çizelge 10'da verilmiştir.

**Çizelge 10.** İşletmelerin gayrisafi hasıla değerleri (TL)

İşl. Tipi	Tabaka	Bitkisel Üretim Toplam Değeri	Toplam Hayvansal Ürün Değeri	Toplam Envanter Kıymet Artışı	İkametgah Kira Bedelleri	Toplam İşletme Dışı Tarımsal Faaliyet Gelirleri	Gayrisafi Hasıla
A	1	7725.60	4106.20	3614.70	1876.70	53.30	17376.50
	2	9520.30	9588.20	4312.70	2395.40	10.00	25826.60
	3	17173.20	25858.00	7706.90	4630.50	4.20	55372.80
	Ort.	11473.03	13184.13	5211.43	2967.53	31.65	32858.63
B	1	6961.10	3140.40	2657.20	2764.20	17.10	15540.00
	2	8723.60	7904.10	3428.60	2419.10	0.00	22475.40
	3	17612.70	21861.90	2972.10	3666.60	6.80	46120.10
	Ort.	11099.13	10968.80	3019.30	2949.97	7.90	28045.17

A tipi işletmelerin hem tabakalar itibarı ile ve hem de işletme ortalamaları itibarı ile Gayrisafi Hasıla değerleri B tipi işletmelerinkinden daha fazla bulunmuştur. Çizelge 10'dan görüldüğü GSH'yı oluşturan unsurların tamamı A tipi işletmelerde daha fazladır. A tipi işletmelerde ikametgâh kira bedelleri diğer işletmelerden 17.56TL daha fazladır. Envanter kıymet artışı ise 2192.13TL daha fazladır. GSH'lar arasındaki farklılığa neden olan en büyük neden

toplam hayvansal ürün değeri arasındaki farklılıktır (2215.33TL) ve böylece A tipi işletmelerin diğer işletmelerden daha fazla hayvansal ürün değeri elde ettikleri anlaşılmaktadır.

**Sermaye miktarı:** Sermaye miktarı tarım işletmelerinde kullanılan diğer bir büyüklük ölçüsüdür. İşletmelerdeki sermaye durumu çizelge 11'de verilmiştir.

Çizelge 11. İşletmelerin sermaye durumu

İşletme Tipi	Tabaka	Aktif Toplamı (TL)	Borç Toplamı (TL)	Öz Sermaye (TL)
A	1	52933.68	6264.30	46669.38
	2	135300.29	18745.70	116554.59
	3	243613.30	10300.00	233313.30
	Ortalama	143949.09	11770.00	132179.09
B	1	66820.31	22900.00	43920.31
	2	101559.79	24700.00	76859.79
	3	226295.24	23618.30	202676.94
	Ortalama	131558.45	23739.43	107819.01

A tipi işletmelerin öz sermayeleri (132179.09TL) B tipi işletmelerin öz sermayelerinden daha fazla bulunmuştur. İşletmelerin arazi büyüklükleri arttıkça öz sermayeleri de artmaktadır.

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Büyüklik kriterleri değerlendirmesine göre arazi genişliği, işgücü miktarı, bitkisel üretim değeri ve ikametgâh kira bedeli değerleri hem A tipi ve hem de B tipi işletmelerde birbirlerine yakın bulunmuştur. Hayvan varlığı BBHB cinsinden A tipi işletmelerde 15.79 olup B tipinden (9.55) büyüktür. Hayvan varlığının fazlalığına paralel olarak hayvansal üretimin değeri A tipi işletmelerde 13184.13 TL ile diğerinden (10968.80 TL) büyüktür. Hayvan gübresinin organik üretimde kullanılmasının hayvan sayısının fazla olmasına etki ettiği anlaşılmaktadır. Benzer şekilde envanter kıymet artışları, işletme dışı tarımsal faaliyet gelirleri, gayrisafi hasıla ve öz sermaye değerleri de A tipi işletmelerde yüksek bulunmuştur. Büyük işletmelerin pazarlamada rekabet avantajına sahip oldukları (Koester, 2005), işletme kapasitenin artmasının maliyetler ve iş gücü istihdamı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu (Dinçer ve Fidan, 2011) ve ürün maliyetlerinin ve riskin azalmasının, finansman kolaylıklarının sağlanmasının ve teknolojik değişikliklerin yakından takip edilmesinin işletme büyüklüğünün artması ile gerçekleştirilebileceği düşünüldüğünde (İskenderoğlu, 2008) büyüklik kriterleri bakımından daha yüksek değerlere sahip olan organik tarım yapan işletmeler belirtilen konularda daha avantajlı durumdadırlar. Konvansiyonel tarım yapan işletmelerinde organik tarıma geçerek bu avantajlardan yararlanılması sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2013. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü, Türkiye Organik Tarım Stratejik Planı, (2012–2016) Ankara.
- Aydoğan, M., 2012. Samsun ilinde organik ve konvansiyonel fındık yetiştiricilerinin gübre kullanım konusundaki iletişim kaynaklarının sosyal ağ analizi ile karşılaştırılması. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- Collins, J. L., 1995. Farm size and nontraditional exports, determinants of participation in world markets. *World development*, 23 (7): 1103-1114.
- Dinçer, Ö., Fidan, Y., 2011. İşletme Yönetimine Giriş. Alfa basım yayım dağıtım, 3. Baskı, İstanbul.
- Erkoyuncu, C., 2008. Ankara ili Beypazarı ilçesinde organik ve geleneksel olarak yapılan domates yetiştiriciliğinin karşılaştırmalı ekonomik analizi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Gaur, A. C., 1992. In fertilizers, organic Manures, recyclable wastes and bio fertilizers ed. H. L. S. Tanden. New Delhi, India, pp;36-51.
- İkiz, M., 2011. Göller yöresinde organik ve konvansiyonel yağ gülü (*Rosa damascena*) yetiştiriciliğinin karşılaştırmalı ekonomik analizi. T. C. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- İskenderoğlu, Ö., 2008. İşletmelerin büyümesinde büyüklüğün etkisi, Türkiye için bir inceleme. T.C. Çukurova Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana.
- Karadaş, K., Olgun, M., Turgut, B., Küçüközdemir, Ü., Gülseven, D., 2006. Erzurum yöresinde organik tarımda buğday-fiğ yetiştiriciliği. Türkiye III. Organik Tarım Sempozyumu, 1-4 Kasım 2006, Yalova.
- Karabaş, S., Gürler, Z. A., 2011. Organik tarım ve konvansiyonel tarım yapan işletmelerin karşılaştırmalı analizi. *KMÜ Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi*, 13 (21): 75-84.
- Kızıloğlu, S., 1999. Kuzgun barajından yararlanan tarım işletmelerinin yapılarındaki değişimler-işletmelerin, ayçiçeği üretimini yaygınlaştıracak geleceğe yönelik planlanması. TÜBİTAK Projesi TOGTAG/TARP-1830, s;7, 1999. Erzurum.

- Koester, U., 2005. A revival of large farms in Eastern Europe—how important are institutions? *Agricultural Economics*. 32:103–113.
- Lissitsa, A., Odening, M., 2005. Efficiency and total factor productivity in Ukrainian agriculture in transition. *Agricultural Economics*. 32(3):311–325.
- Rehber, E., 2011. Organik tarım ekonomisi. Ekin yayınevi sayfa 95. 2011. Bursa.
- Sarıkaya, N., 2007. Organik ürün tüketimini etkileyen faktörler ve tutumlar üzerine bir saha çalışması. *Kocaeli Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, (14) 2007 / 2 : 110-125.
- Usal, G., 2006. Toros dağköylerinde organik tarım yoluyla üretici gelirlerini artırma olanakları. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Adana.