

The Effect of Perspiring on Conductivity in Electronic Textile Design

Mehmet Zahit BİLİR¹, Mustafa Oğuz GÖK¹

¹ Department of Textile and Fashion Design, University of K.Maraş Sütçü İmam, Kahramanmaraş, Turkey

Abstract

It has been seen great advances in technology in recent years. One of these advances has become in smart textile. Although there are many different definitions, usually smart textiles can be defined “sense and respond to environmental stimuli”. They have been different application areas such as e-textiles, nano textiles, technical textiles, etc. In the last decades, e-textiles developments come to the fore in the smart textiles. E-textiles contain some digital, electrical circuits, sensors and textile based materials such as conductive fiber, yarn and fabrics. A lot of products can be made in this industry but the effects of environmental stimuli such as human perspiring on these products are not examined so much. In this study, it was examined the conductivity of e-textile fabrics in the changing different pH values according to gender. Acidic and alkaline solutions have been applied on conductive fabrics and results have been examined with SEM and resistance measure. As a result of the study, it is found that perspiration doesn't affect the conductivity on conductive textile surface badly. In contrast, conductivity has the better result when perspiration solution used. Conductivity increased for each pattern and pH solutions because of decreasing resistance.

Keywords: E-textile, smart textile, intelligent textile, conductivity

I. INTRODUCTION

One of the changing and advancing fields of smart textiles is named as e-textiles. The first e-textile application was made in 1850 with the aim of electro-therapy [1, 2], so the historical development of e-textiles started. The following applications have gained momentum with the developments in technologies. The first wearable computer was made in 1955 by Edward Thorpe to beat the dealers by using some electrical devices on clothings (Figure 1).

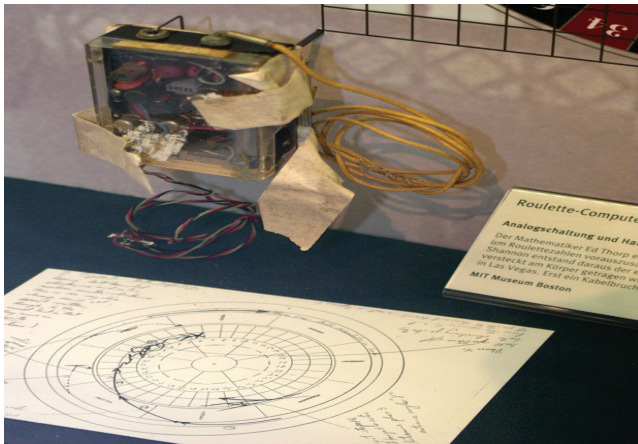


Figure 1. Wearable computer system of Thorpe [3]

In 1966, smart t-shirt developed by Georgia Tech Board Design and Developer to watch the vital signs of soldiers and navy [4]. The more professional and interesting productions have started to be seen in last decades as the combination of textile and electronic. This new e-textile area is named as textronic and many materials have been used together with computer software programs [5]. Astronauts, fire men, polices, patients etc. wear these e-textile clothings in their special areas. Since wearing of e-textile clothings have increased, quality expectations of these produces increase parallelly. Battery life, durability, small sizing, flexibility, lightness, conductivity, portability and etc. have been classified in terms of quality expectation. Conductivity is the one of the most important quality expectation in wearable textiles because these systems work with electricity. Continuous conductivity provides continuous electric current. Conductivity have been affected by many factors and one of these factors is perspiring. In this study, affects of perspiring have been examined with different conductive fabrics and pH solutions. Results show us that perspiring has no negative affect on conductive fabrics and in contrast, it increases the conductivity rates positively.

II. CONDUCTIVITY AND PERSPIRATION

Conductivity changes from a lot of variables such as environment temperature, resistance of conductive yarns, user-source stimulus such as perspiration. The first description of the perspiration “Moisture caused by escaping fluid in the extremities of blood vessels” is made by Aristotle. Definitions that related sweat glands were made in the 1600s, but it has not seen widespread acceptance until the 1800s. The importance of that began to understand at the 20th century. The human body has a sensitive structure. It can make various chemical reactions together [8]. This reaction is carried out at constant temperature. Body temperature is kept constant in different ways. Shrinkage of blood vessels and shaking are mechanisms that preventing reduction in body temperature. The most important mechanism to prevent increased body temperature is perspiration. First command for sweat production comes from the brain. A significant amount of water and salt are lost with perspiration from the body. Besides urea, uric acid and certain toxic substances are excreted together with sweat [6].

Sweat glands are found mostly in the upper body such as at the palms, soles, front part of the head, shoulder and neck. It is very important to sweat in order to protect the normal body temperature of 36.5 degrees. This value is measured under the seat and it varies in different parts of the body. For example, the measured temperature is around 37 to 37.5 degrees from the mouth or anus. Body temperature is higher in children than in adults. At the time of ovulation, women body temperature indicates an increase of at least 0.5 degrees. Even between the morning and evening, body temperature differences. The lowest temperature at 6 o'clock in the morning and the highest temperature occurs in the afternoon [6].

Human perspiration is defined as a saline fluid secreted from sweat glands in the AATCC 15-1979. Sweat is a liquid consisting of water, salt (mainly NaCl), urea, uric acid, amino acids, ammonia, sugars, lactic acid and ascorbic acid. Human perspiration mechanism can be seen at the Figure 2.

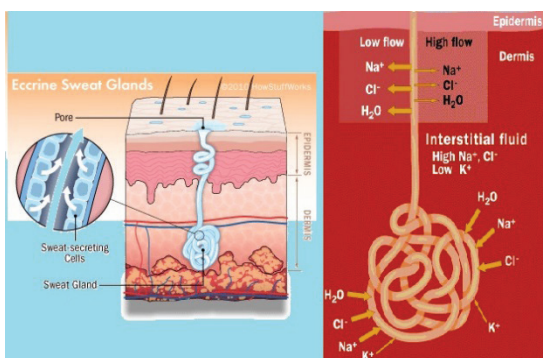


Figure 2. Human perspiration mechanism [7]

The sweat of human firstly has an acidic structure when out of the body. But the result of bacterial activity, it occurs alkaline structure with the increased amount of ammonia. Thus, perspiration fastnesses are made at the pH (5.5 and 8) [8, 9]. A liquid must be separated to ions for transmitting of conductivity. Na^+ ions are pulled by cathode and they are neutralized by electron. Cl^- ions are pulled by the anode and located on the more electron are left and it becomes neutral. The electrons released to the anode returns again to cathode on wire. Thus, electrical current is provided. Pure water does not transmit electricity, but saltwater transmit electricity. Gases not conduct electricity under normal conditions but if the favorable conditions are created, they can transmit. If the gases are ionized by any means, they may become conductive. In this case, (+) ions will go to the cathode and (-) ions will go to the anode. The current will pass from circuit. Requirements for transmitting electric of the gas are high voltage and low pressure. It must provide the ability to ionized for transmitting electric of the gas.

III. ELECTRONIC TEXTILE APPLICATIONS

Nowadays, many different kinds of e-textiles are available in a lot of areas such as medical, technical, fashion and etc. the others. Guo and his friends made a wearable e-textile production to detect breathing rhythm in human in 2013 [10]. They have used piezoresistive sensors so system could detect change in the body with change of resistance in sensors when the user breathed (Figure 3).

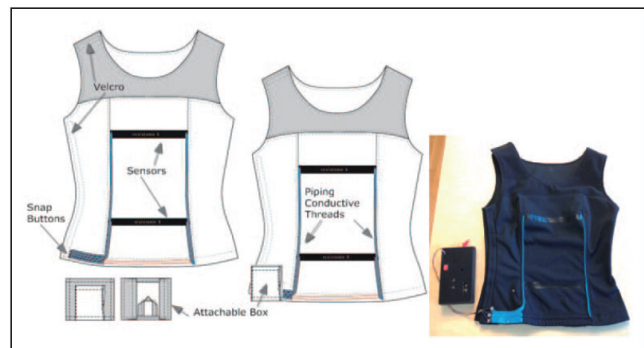


Figure 3. Medical e-textile application

The other application made by Curone and friends in technical textile area is named as smart garments for emergency operators (Figure 4). In this project, portable sensors and devices used for emergency operators to keep far away from dangerous conditions. The clothing system detected heart rate, breathing rate, body temperature, blood oxygen saturation, position, activity, and posture and environmental

variables such as external temperature, presence of toxic gases, and heat flux passing through the garments) and these data processed [11].

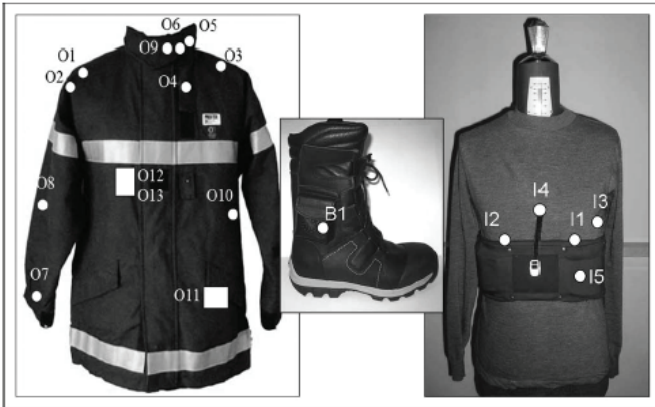


Figure 4. Smart garments for emergency operators

Not only does e-textile productions use in technical areas but they are also used in fashion area. Nowadays, fashion designer have been interested in LED integrated clothing surfaces, so they can manage to make different designs apart from conventional textile clothings (Figure 5).



Figure 5. LED integrated clothing [12]

Main materials of e-textiles are conductive yarns capable of conducting electric from parts of units. Conductive yarns can be made by using conductive fibers or several coating materials. Although there are a lot of different methods in conductive yarn production, wrapping and coating production methods are mostly more in the industry (Figure 6). It is expected from an e-textile production that it must be washable, non-allergic and comfortable on human skin [13], so

metal conductive yarns aren't used so much because of their too fragile and heavy structures.



Figure 6. Conductive yarn with LEDs [14]

In the production of conductive fabric structure, conductive fibers and conductive yarns are used. Weaving or knitting of these materials are applied with the same production methods. According to usage, warp, weft or both yarns can be chosen as conductive yarns, so connection between electronical devices is provided by conductive surface (Figure 7).

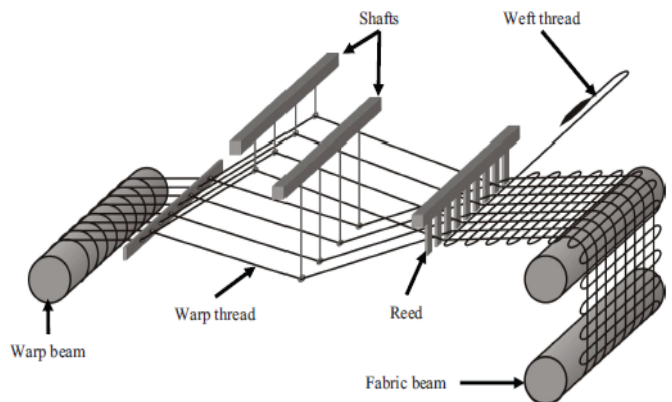


Figure 7. Conductive weaving process [15]

IV. EXPERIMENTAL

a. Materials

Conductive yarn specification:

In this study, Ag coated Shieldex® conductive yarn has been used and its technical specifications have been given in Table 1.

Table 1. Ag coated Shieldex® conductive yarn specifications

Description	Silver Plated Nylon 6.6 Yarn 110/34 dtex 2-ply
Liner Resistance	< 500 Ω /m
Yield	36,500 m/kg
Tenacity	Average 28 cN/tex
Elongation	abt. 15%
Denier	200/68f (S 600 550 tpm Z)
Melt Point (°C)	255

Conductive fabric specification:

Two types knitted fabric has been produced by using Ag coated Shieldex® conductive yarn. Specifications of the fabrics are given in Table 2 and Table 3.

Table 2. Specifications of pattern 1 fabric

Surface Resistance	Average<5 Ohms/
Thickness	0,45 mm
Weight	140 g/m ²
Fiber	78% Nylon + 22% elastomer
Knit type	Supreme
The number of loops	28 loop sequences, 28 wale

Table 3. Specifications of pattern 2 fabric

Surface Resistance	Average<5 Ohms/
Thickness	0,55 mm
Weight	224 g/m ²
Fiber	78% Nylon + 22% elastomer
Knit type	Raschel warp knitting
The number of loops	15 loop sequences, 21 wale

Chemical specifications:

pH of the perspiration changes for women and men, so two types of perspiration solution have been prepared. Used chemicals are given in Table 4.

Table 4. Used chemicals specifications in TS EN ISO 105-E04 standard

Chemicals	Amount
Distilled water	-
Histidine monohydrochloride monohydrate	0,5 gr
NaCl	5 gr/l
Disodium hydrogen phosphate	2,5 gr
Sodium hydroxide solution	-

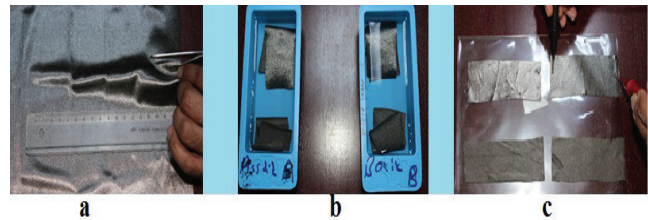
b. Methods

In this study, two types of the knitted fabrics has been produced by using Ag coated Shieldex® conductive yarn. Pattern 1 has been knitted as supreme structure with 28 loop

sequences, 28 wale loops and 140 g/m² weight. Pattern 2 has been knitted as raschel structure with 15 loop sequences, 21 wale loops and 224 g/m² weight. These fabrics are different from each other as loops numbers and weights, so we can determine effect of the perspiration on conductivity in different fabric structure.

Second stage of the study is to prepare the perspiration solutions in terms of woman and man sweat pHs. 10.5 gr Histidine monohydrochloride monohydrate, 5 gr NaCl and 5 gr disodiumhydrogen Phosphate were solved together in 950 mL distilled water and pH were kept in acid 5,5 and alkali 8 by using Sodium Hydroxide solution and Disodium hydrogen phosphate. Solution were completed to 1000 mL.

Third stage of the study is to prepare the patterns, application of them into perspiration solution and measuring the resistance (ohm). TS EN ISO 105-E04 standard has been used in preparing the patterns and these patterns has been cut as 100 mm x 40 mm sizes for each sample. Patterns were put into acid and alkali solution as the Figure 8 and these samples were waited for 30 minutes in the room temperature. Measuring the resistances of the patterns were applied in different times as wet condition, 10 minutes later, 30 minutes later and dry condition.

**Figure 8.** Preparing and measuring of the patterns (a: cutting of the patterns, b: putting the samples into solution, c: measuring the resistance of patterns)

In addition to resistance measuring, SEM photos of these patterns were taken, well by using EVO LS10. Photos of the patterns were taken in four different distances.

V. RESULTS AND DISCUSSION

Electricity is affected by many things such as resistance and electricity flows easier if resistance is lower. pH measurements can be different for woman and man, so 2 type applications in pH have been made for acid and alkali. According the results, it has been found that conductivity increased for each pattern and pH solutions because of decreasing resistance. It is seen that there are different results for acid and alkaline patterns because of different fabric types and solution

pH. As the seen from Figure 9, the lowest conductivity is in original condition in both patterns and perspiration solution makes positive contribution to conductivity. Conductivity has changed negatively when the time has passed because of decreasing solution in the fabric structures.

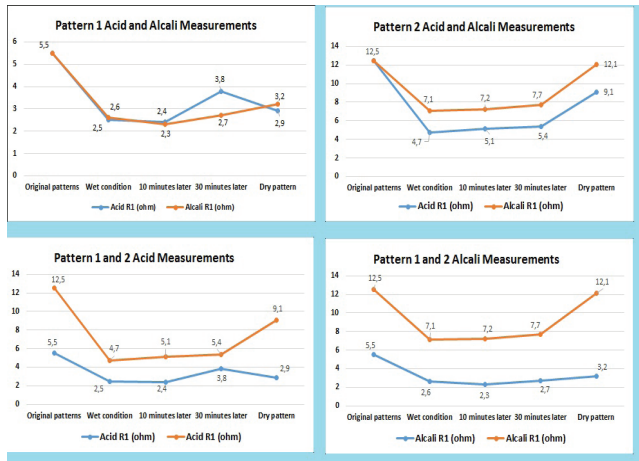


Figure 9. Resistance measurements of the patterns

An interesting result has been seen in dry pattern conductivity because original patterns have lower conductivities. It may occur from the solution chemical, changing fabric structure and environmental conditions.

Table 5. Resistance results of the patterns

	Pattern 1		Pattern 2	
	Acid	Alkali	Acid	Alkali
	R1 (ohm)	R1 (ohm)	R1 (ohm)	R1 (ohm)
Original patterns	5,5	5,5	12,5	12,5
Wet condition	2,5	2,6	4,7	7,1
10 minutes later	2,4	2,3	5,1	7,2
30 minutes later	3,8	2,7	5,4	7,7
Dry pattern	2,9	3,2	9,1	12,1

According to SEM results, all patterns have been affected by perspiration solution and all patterns have some structural degradations. The highest structural degradation has been seen in Pattern 1 for acid, and in Pattern 2 for acid. These degradations can become due to a number of factors such as the fabric structure (fabric weight, fibre, chemical reactions and yarn count etc.), chemical reactions. Acid solutions have affected the fabric structures more but these effects doesn't change the conductivity critically. As seen from Figure 10, pattern 2 alkali and pattern 1 acid have more remains on surfaces, but result have been examined, only pattern 1 acid has been affected by perspiration more. We get

from SEM photos that remains can't show parallel results with perspiring. When we consider affect of fabric gramaj, even pattern 2 heavier than pattern 1, change of conductivity has becomes much more in pattern 1 sample. Pattern 2 can protect itself from the affects of perspiring chemical solution because of thicker and heavier structure. Knitting type is a factor in comparison of perspiring affect and results show that rachel samples have affected more than supreme sample because of it's structure with hole. This structure of Rachel sample lets chemical solution penetrate deeply.

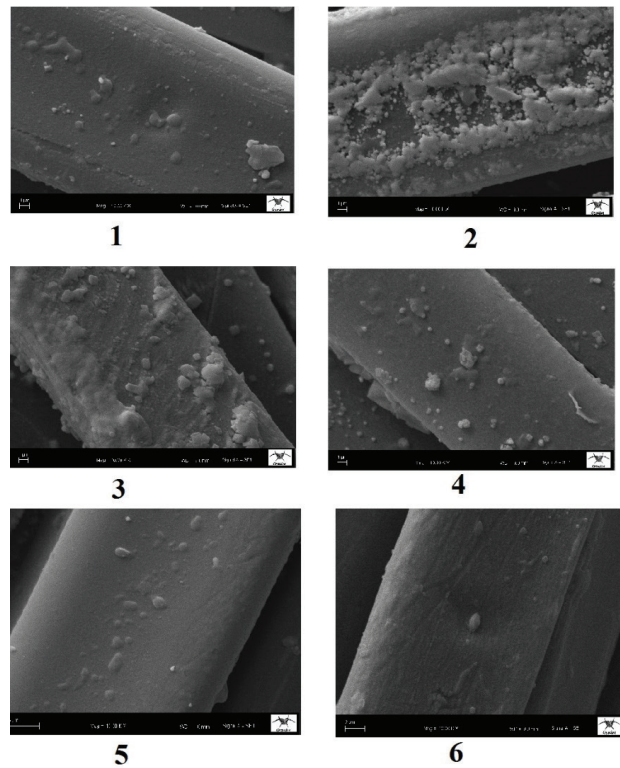


Figure 10. SEM photos of patterns (1: pattern 2 acidic; 2: pattern 2 alkaline; 3: pattern 1 acidic; 4: pattern 1 alkaline; 5: neutral pattern 2; 6: neutral pattern 1)

Conductivity changes with solution and this changes makes positive contribution to conductivity by decreasing resistance at first stage of the application, time after time conductivity decreases but it doesn't become the original conductivity.

VI. CONCLUSION

In this study, 2 types knitted fabric were knitted by using Ag coated Shieldex® conductive yarn, and then perspiration solution were prepared in accordance with TS EN ISO 105-E04 standard and this solution were applied on

knitted conductive patterns as acid and alkali. Results of patterns have been examined and commented. It is found that perspiration doesn't affect the conductivity on conductive textile surface badly. In contrast, conductivity has the better result when perspiration solution used. Fabric weight affects conductivity with perspiring and heavier fabrics can be affected less. One of factors in perspiring affect on conductivity is knitting type. Knitting type is a factor affected by it's surface features and especially fabric type with hole on surface lets the chemicals affect more.

Degradations of fabric can be resulted from many factors, so the other factors in fabric degradations have been examined. It is important that not only do electronic textile circuits have conductive yarn but also they contain other circuits such as sensors, batteries, etc. so in this study we have examined affect of perspiration on only conductive yarn and fabric. The following studies should be about the affect of perspiration on the other circuit materials.

Electronic textiles have big potentials in sector because of it's fascinating and usable ways. More and more new electronic textile designs surface in sector but there is a need on their working performance for long times, so it is though that such studies will make contribution on this way.

References

- [1] Fishlock, D. (2001). Doctor volts. *IEE Review*, 5, 23-28.
- [2] Bilir M. Z. and Gürcüm B. H.. (2015). A Piezo-resistive Application in Textile Design. *Marmara Journal of Pure and Applied Sciences*, 58-60.
- [3] Wearable Computing, <http://www.engadget.com/2013/09/18/edward-thorp-father-of-wearable-computing/>, (January 2016).
- [4] Park S. and Jayaraman S. (1999). Adaptive and responsive textile structures, *Journal of Virtual Reality*, 4, 152-168.
- [5] Zieba J. and Frydrysiak M. (2006). Textronics – Electrical and Electronic Textiles Sensors for Breathing Frequency Measurement. *Fibres & Textiles In Eastern Europe*, 14, 43-48.
- [6] Şenel F. (2010). Terleme. *Bilim ve Teknik*, 98-99.
- [7] Sweet Glands, <http://health.howstuffworks.com/wellness/men/sweating-odor/understanding-eccrine-sweat-glands1.htm>, (January 2016).
- [8] Demir A., Öktem T. and Seventekin N. (2008). The Effect Of Uv Absorbers On Light Fastness Of Reactive Dyed Cotton Fabrics. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 211-220.
- [9] Bauer C., Jacques P. and Kalt A. (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87-92.
- [10] Guo L., Wiklund U. and Mattila H. (2013). Design of a garment-based sensing system for breathing monitoring. *Textile Research Journal*, 5, 499-509.
- [11] Curone D., Secco E. L., Tognetti A., Loriga G., Dudnik G., Risatti M., Whyte R., Bonfiglio A. and Magenes G. (2010). Smart Garments for Emergency Operators: The ProeTEX Project. *Ieee Transactions On Information Technology In Biomedicine*, 14.
- [12] Media Mit, http://web.media.mit.edu/~leah/grad_work/diy/diy_tank.html, (January 2016).
- [13] Bedeloğlu A., Sünter N. and Bozkurt Y. (2010). Electrically conductive textiles, production methods and usage areas. *The Journal Of Textiles and Engineers*, 79, 7-17.
- [14] Media Mit, http://web.media.mit.edu/~leah/grad_work/diy/diy_tank.html, (January 2016).
- [15] Zysset C., Kinkeldei T. W., Münzenrieder R., Cherenack K. and Tröster G. (2012). Integration Method for Electronics in Woven Textiles. *Ieee Transactions On Components, Packaging And Manufacturing Technology*, 2, 1107-1117.

Mekanik Alaşımlama Süresince $Al_{85}Co_7Y_8$ Alaşımının Faz Değişimi

Barış AVAR¹, Musa GÖĞEBAKAN²

¹ Bülent Ecevit Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 67100, Zonguldak, Türkiye

² Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fizik Bölümü, 46100, Kahramanmaraş, Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada nanoyapılı $Al_{85}Co_7Y_8$ (at.%) alaşımı, mekanik alaşımlama (MA) tekniği kullanılarak elementel tozların katı hal reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Toz alaşımlar, argon gazı altında sertleştirilmiş paslanmaz çelik hazne ve bilyeler kullanılarak yüksek-enerjili bilyeli değirmen içerisinde 300 saatlik öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi süresince numunelerdeki yapısal ve morfolojik değişimler X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile termal kararlılıkları ise diferansiyel termal analiz (DTA) ile incelenmiştir. MA işlemi sonucunda aşırı doymuş fcc-Al katı çözümleri içeren alaşımlar üretilmiştir. $Al_{85}Co_7Y_8$ alaşımının 300 saatlik öğütme işlemi sonrasındaki kristalit boyutu yaklaşık 16 nm olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Al-Co-Y alaşımı, Nanokristal alaşım, Mekanik alaşımlama, Faz analizi

Phase Evolution of $Al_{85}Co_7Y_8$ Alloy during Mechanical Alloying

ABSTRACT

In this study, the nanostructured $Al_{85}Co_7Y_8$ (at.%) alloy was synthesized by a solid state reaction from the constituent elemental powder mixture via mechanical alloying (MA). The powder mixture was ball milled for times up to 300 h in a planetary high energy mill using hardened steel vial and balls under argon atmosphere. Structural and morphological changes during the milling process were characterized by a combination of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. Thermal stability of the milled powders was investigated using differential thermal analysis (DTA). The results showed that supersaturated α -Al solid solution was formed in the whole content of the milled material. The mechanically alloyed $Al_{85}Co_7Y_8$ powder for 300 h of milling indicated the formation of fine nanoparticles with a size of about 16 nm.

Keywords: Al-Co-Y alloy, Nanocrystalline alloy, Mechanical alloying, Phase evolution

I. GİRİŞ

Daha iyi özelliklere sahip yeni ve ileri malzemelerin geliştirilmesi günümüzün başlıca araştırma konularından biridir. Yeni alaşımların üretilmesi, özelliklerinin araştırılması, daha ucuza mal edilmesi, daha uzun süreli kullanılabilmesi gibi konularda yoğun bir çaba sarf edilmektedir [1]. Al-esaslı amorf/nanokristal alaşımlar, yüksek mukavemete sahip olması, özgül ağırlıklarının düşük olması, korozyona karşı direncinin yüksek olması, kolay şekil alabilmesi, ısı iletkenliğinin yüksek olması ve fiyatlarının nispeten düşük olması gibi özelliklerinden dolayı çeşitli endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir [2-9]. Yapılan çalışmalar sonucunda Al-esaslı birçok ikili, üçlü ve çok bileşenli alaşım sistemleri amorf ve nanokristal yapıda elde edilmiş

olup, yapısal ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Örneğin, Al-esaslı alaşımlar içerisinde en yüksek amorf oluşum kabiliyetine (glass forming ability, GFA) sahip $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ alaşımının çekme mukavemeti $\sigma = 1250$ MPa olarak bulunmuştur ki bu değer, bilinen sertleştirilmiş Al-alaşımlarının mukavemet değerinin yaklaşık üç katı kadardır [4]. Ayrıca temel üçlü alaşım sistemlerinden biri olan Al-Ni-Y alaşımlarında amorf oluşum aralığı diğer alaşımlara kıyasla daha geniştir. Bu alaşım sistemi üzerine çok fazla çalışma bulunmasına rağmen, diğer alaşım sistemi olan Al-Co-Y alaşımları üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır [2,6-9].

Sanayinin ihtiyacı olan ve daha üstün fiziksel özelliklere sahip olan bu tür malzemeleri elde etmek için birçok farklı teknik vardır. Bunlar arasında mekanik alaşımlama (MA)

teknğinde alaşımın oluşum süreci kolayca kontrol edilebildiği için arzu edilen mikroyapıya sahip malzeme üretmek mümkün olmaktadır. Ayrıca, diğer teknikler kullanılarak üretilmesi olanaksız veya zor olan mikroyapılar bu teknikle elde edilebilir. Aynı zamanda bu teknikle erime sıcaklıkları birbirinden oldukça farklı olan alaşımların homojen olarak karışma ve yüksek çözünürlük limitine ulaşılabilme zorluklarının üstesinden gelinebildiği gibi diğer tekniklerle elde edilmesi zor olan bazı kuazikristal, amorf ve nanokristal alaşımlar bu teknikle üretilebilmektedir [1,2]. MA tekniği ile Al-esaslı ikili, üçlü ve çok bileşenli alaşım sistemlerinde amorf ve nanoyapı elde edebilmek için birçok çalışma yapılmıştır. Börner ve Eckert [10], yaptıkları çalışmada Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ alaşımını ancak 280 saatlik MA sonunda amorf yapıda elde ettiklerini bildirmişlerdir. Calin ve ark. [11], Al₈₅Ni₉Nd₄Co₂ alaşımını MA ile üretmişler, fakat 140 saatlik öğütme sonucunda amorf yapı elde edilememiştir. Bunun nedeni olarak Al toz elementinin öğütme süresince hazneye ve bilyelere yapışarak, kimyasal kompozisyonunun değişmesi olarak bildirilmiştir. Aynı alaşım sistemi, Zhang ve ark. [12] tarafından hızlı katılaştırma tekniği ile üretilmiş ve elde edilen bu şerit alaşımlar, MA işlemine tabi tutulmuştur. Buradaki amaç ise elde edilen amorf alaşımları ısısal olarak değil de plastik deformasyon ile kristallendirebilmektir. Şerit alaşımların öğütülmesi sonucu elde edilen toz amorf alaşımlar, preslenip sertlikleri ölçülmüştür. Bulunan sertlik değerleri, amorf yapılı şerit alaşımlarda 382 HV iken, öğütülmüş şerit alaşımların toz haldeki formlarında ise 380 HV olarak bulunmuştur. Prashanth ve ark. [13], yaptıkları çalışmada Al₇₀Y₁₆Ni₁₀Co₄ alaşımını 200 saatlik MA sonunda amorf yapıda elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bunun için bilye-toz oranı 10:1 olup, cihazın hızı 150 dev/dak olarak ayarlanmıştır. Elde edilen amorf toz alaşımın kristallenme çalışmaları sonucunda, yapıda fcc-Al, Al₂Y, Al₃Co₂ ve Al₃Ni₂ fazlarının oluştuğu bildirilmiştir. Viet ve ark. [14] ise Al₈₄Fe₁₆, Al₈₂Fe₁₈ ve Al₈₂Fe₁₆Y₂ kompozisyonlarından oluşan Al-Fe-Y alaşım sistemini gezegen tipi (P100) MA cihazı ile sentezlemişlerdir. Toz alaşımlar hekzan ortamında, 350 dev/dak'lık öğütme hızında ve 100 saatlik öğütme sonunda kısmen amorf yapıda oluşmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise Al-esaslı toz alaşımlara grafen malzemesi eklenerek yüksek termal kararlılığa sahip amorf-nanofaz yapılı kompozit malzeme sentezlenmeye çalışılmıştır [7,8]. Bu çalışmaların yanı sıra literatürde MA tekniğiyle Al-Co-Y alaşımlarının üretilmesi ve özellikleri ile ilgili herhangi bir bilgi mevcut değildir. Daha önce yaptığımız bir çalışmada, hızlı katılaştırma tekniği ile üretilen Al-Co-Y üçlü alaşım sistemlerinde amorf oluşum kabiliyeti incelemiştir. Bu alaşım sistemi içerisinde Al₈₅Co₇Y₈ şerit alaşımının en iyi amorf olma özelliğine sahip olduğu bulunmuştur [6]. Bu nedenle,

bu çalışmada Al₈₅Co₇Y₈ kompozisyonu MA tekniği ile amorf veya nanokristal yapıda üretilerek özellikleri incelenmiştir. Farklı öğütme süreleri sonunda elde edilen toz alaşımların faz tanımlanması ve mikroyapısal özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ısısal davranışları ise diferansiyel termal analiz (DTA) ile incelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, Al₈₅Co₇Y₈ (at.%) nominal kompozisyonunu oluşturan Al (99.5% saflıkta, < 45 µm ortalama partikül boyutunda), Co (99.5% saflıkta, < 45 µm ortalama partikül boyutunda) ve Y (99.9% saflıkta, < 400 µm ortalama partikül boyutunda) başlangıç elementel tozları, yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazında (Fritsch Pulverisette-5) MA işlemine tabi tutuldu. Alaşımı oluşturan elementel tozların açık havada oksitlenmesini önlemek amacıyla, elementel tozlar Ar atmosferinde kapalı bir kutu (glove-box) içerisinde tartılarak hazırlandı. Hazırlanan elementel tozlar, öğütme haznesine konularak cihazın kapakları bükülebilir O-ringlerle kapatıldı. MA cihazının çalışma hızı 150 devir/dak olarak ayarlandı. Ayrıca, aşırı ısınmanın önlenmesi için cihaz 15 dakika çalışıp 15 dakika durmak şartıyla programlandı. Bu çalışmada MA tekniği ile alaşım üretmede kullanılan deneysel parametreler Tablo 1' de verilmektedir. Belirli öğütme süreleri sonrasında (5, 30, 50, 70, 90, 135, 185, 210, 235 ve 300 saat) cihazdan numuneler alınarak karakterizasyon işlemine geçilmiştir.

Tablo 1. MA işleminde uygulanan parametreler

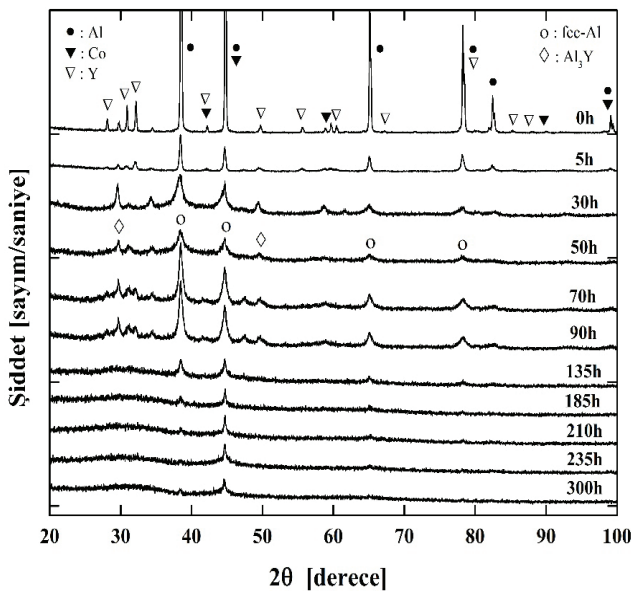
Öğütme hızı (<i>dev/dak</i>)	150
Öğütme haznesinin iç hacmi (<i>ml</i>)	250
Öğütme haznesi malzemesi	Paslanmaz çelik
Bilye malzemesi	Paslanmaz çelik
Bilye boyutu (<i>mm</i>)	10
Bilye-Toz oranı	20:1
Öğütme atmosferi	Ar

Numunelerin faz analizi XRD ile yapıldı. Bunun için Philips X'Pert PRO marka XRD cihazı, 40 kV ve 30 mA olarak ayarlı, monokromatik CuKα radyasyonu (λ = 0.154056 nm) altında kullanıldı. XRD analizleri tüm numuneler için; 20 °C' de 20° den 120° ye kadar 0.02° adım aralığında ve her adımda 1 s bekletilerek ölçümler alındı. Toz parçacıkların morfolojik özellikleri ZEISS EVO LS10 marka SEM cihazında 10 keV potansiyeli altında incelendi. Numunelerin termal analizleri ise Perkin-Elmer Diamond TG/DTA cihazında 100-1100 °C arasında 20 °C/dak'lık ısıtma hızında ve N₂ gazı atmosferi altında yapıldı.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

MA işlemi süresince belirli zaman aralıklarında cihazdan numuneler alınarak öğütme süresinin yapıya olan etkisi incelenmiştir. Bu yolla hangi zaman aralıklarında hangi fazların oluştuğu belirlenmeye çalışıldı.

Şekil 1’ deki XRD sonuçları incelendiğinde, hiçbir öğütme işlemine tabi tutulmayan başlangıç elementel tozlarına ait pikler (0 saat = 0 h), 5 saatlik MA işlemi sonunda fcc-Al veya α -Al(Co,Y) fazıyla beraber Al₃Y fazına dönüşmüştür. Bununla birlikte 0. saatte görülen, Al elementinin karakteristik pikleri olan ve $2\theta = 38.5^\circ$ ve $2\theta = 44.7^\circ$ açılarında yansıyan pikler, 5 saatlik öğütme sonunda $2\theta = 38^\circ$ ve $2\theta = 44.2^\circ$ açılarında gözlenmiştir. Bu değişiklik, Co ve Y elementlerinin Al elementi içerisinde çözünerek α -Al, yani aşırı doymuş Al-fazını oluşturduğunu ifade etmektedir. 5 saatlik öğütme sonunda fcc-Al fazıyla Al₃Y fazından yansıyan piklerin görülmesi, Co elementinin Y elementine oranla Al içerisinde daha hızlı ve tamamen çözüldüğünü belirtmektedir. Ayrıca alaşımı oluşturan elementel tozlara ait piklerin şiddetleri, 0 saat ile 90 saatlik öğütme işlemi süresince, öğütme süresine bağlı olarak azalmış ve pikler genişlemiştir. Bu değişiklik, elementlerin tane boyutundaki küçülmeyle ifade etmektedir. Bu safhadan sonra $2\theta = 38^\circ$ ve $2\theta = 44.2^\circ$ açılarında görülen fcc-Al fazına ait piklerden, $2\theta = 38^\circ$ de görülen pik, 210 saatlik öğütme sonrasında kaybolmuştur. Bununla birlikte $2\theta = 44.2^\circ$ de görülen pik, 300 saatlik öğütme işlemi sonuna şiddeti giderek azalarak alaşımın yapısında görülmektedir.



Şekil 1. MA ile üretilen Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının XRD grafiği

Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının 300 saate kadar MA işlemine tabi tutulması ile amorf yapı elde edilememiştir. Bununla birlikte 300 saat sonunda alaşımın yapısında fcc-Al fazını içeren denge fazı oluşmuştur. Elde edilen sonuçlar, diğer birçok Al-esaslı alaşımların mekanik öğütülmesi sonuçlarıyla uyum içerisindedir [8,11,15-18]. Bu sonuçlar ışığında MA süresince oluşan reaksiyon mekanizmasını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

$Al + Co + Y \rightarrow fcc-Al \text{ fazı} + Al_3Y \text{ fazı} \rightarrow$ aşırı doymuş fcc α -Al fazı

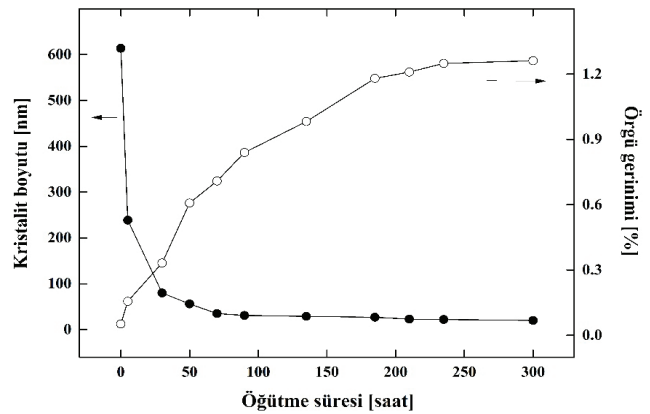
Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının MA işlemi süresince kristalit boyutlarındaki ve örgü gerinimindeki değişimler XRD sonuçlarından yararlanarak Eşitlik 1’ de verilen Williamson-Hall formülü ile hesaplanmıştır [19].

$$\beta_s \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

Burada ε , örgü gerinimidir. D , kristalit boyutunu, λ , X-ışını dalga boyunu ($\lambda_{CuK\alpha} = 0.154056$ nm), θ , pikin yansıma açısını temsil etmektedir. β_s ise pikin yarı yükseklikteki tam genişlik değeridir (FWHM). Buradaki pik genişlemesi kristalit boyut etkisine bağlı olduğundan bir Cauchy fonksiyonu ile değerlendirilmiştir. Bu yüzden β_s değeri, Eşitlik 2’ deki denklem ile bulunmuştur.

$$\beta_s = \beta_{obs} - \beta_{std} \quad (2)$$

B_{obs} , analiz edilen numunenin, B_{std} ise standart bir numunenin FWHM değerleridir.

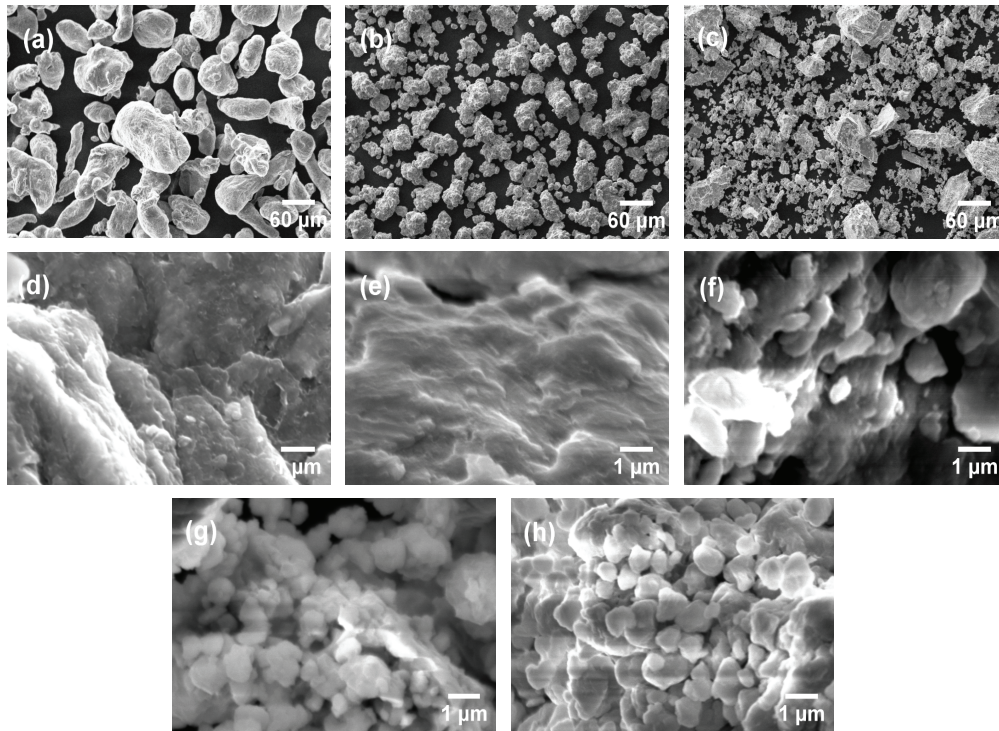


Şekil 2. Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının öğütme süresince kristalit boyutundaki ve örgü gerinimindeki değişimler

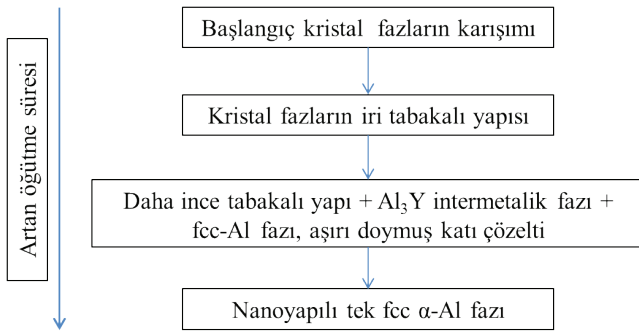
Şekil 2’ den görüldüğü gibi Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının kristalit boyutu öğütme işleminin başlangıcında çok hızlı bir şekilde düşmekte ve daha sonra yaklaşık olarak sabit bir değerde

kalacak şekilde gittikçe azalmaktadır. Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının 300 saatlik öğütme işlemi sonrasındaki kristalit boyutu yaklaşık 16 nm olarak bulunmuştur. Literatürde MA tekniği ile üretilen Al-esaslı alaşımlarda fcc-Al fazının kristalit boyut değeri yaklaşık 20-30 nm aralığındadır [10,11,15-18]. Bunun yanısıra, grafikten görüldüğü gibi öğütme süresi arttıkça kristalit boyutlardaki (*D*) azalmayla birlikte örgü gerinimi (*ε*) değerleri artmaktadır. Bu değişim, MA işlemi sonucu elde edilen metalik alaşımlar için genel bir durumdur [20]. Çünkü öğütme süresince alaşımı oluşturan toz parçacıklar, devamlı olarak soğuk kaynaklanma ve kırılma, parçalanma gibi deformasyonlara maruz kalmaktadırlar. Bu sayede öğütülmüş olan toz parçacıklarda saklı olan enerji atışı ortaya çıkmış olur. Ayrıca örgü gerinimlerindeki artışın bir diğer nedeni ise, devam eden öğütme süresince öğütücü bilyelerin darbe etkisidir. Bu sayede toz parçacıklarının boyutu azalmaya devam ederken örgü gerinimi değerleri de artmaktadır. Uzun öğütme sürelerinde fcc-Al fazı belirli bir doygunluğa ulaştığında kristalit boyut değeri artık değişmemektedir. Bununla birlikte örgü gerinim değerleri de aynı kalmaktadır. 300 saatlik öğütme sonunda elde edilen Al₈₅Co₇Y₈ alaşımı için bu değer yaklaşık % 1.2 olarak hesaplanmıştır. Öğütme süresince kristalit boyut ve örgü gerinimi değerlerine olan benzer bağılıklar, Mula ve ark. [18] ve Nayak ve ark. [21,22] tarafından yapılan çalışmalarda bildirilmiştir.

Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının MA işlemi süresince morfolojik özelliklerinde ve partikül boyutlarında meydana gelen değişim SEM ile incelenmiştir. Şekil 3(a), (b) ve (c)' de sırasıyla öğütme işlemine tabi tutulmayan Al₈₅Co₇Y₈ tozlarının SEM fotoğrafında yaklaşık boyutları 40 µm olan Al, Co ve Y başlangıç elementel tozları görülmektedir. Daha sonra MA işlemine tabi tutulan bu elementel tozlar, birbirleri ile ve bilyelerle çarpışması sonucu deformasyona uğrar. Şekil 3(d), (e) ve (f)' de bu tozların morfolojik yapılarının bozulduğu ve birbirlerine yapışarak kümeleşmeye başladığı görülmektedir. Bu safhadaki öğütme işlemi soğuk kaynaklanma olarak tanımlanır [1,20]. 5, 50 ve 90 saatlik öğütme işleminden sonra oluşan alaşımların SEM fotoğraflarında, soğuk kaynaklanma işlemi açık bir şekilde görülmektedir. Soğuk kaynaklanma işleminin sonucunda, alaşımı oluşturan elementel tozların ara yüzeyleri kaybolmuştur ve kümeleşen tozlarda belli bir ara-yüzey meydana getirmesiyle alaşım oluşmuştur. Bu durum kırılma, parçalanma olarak bilinmektedir [1,20]. Bunun sonucunda, parçacıkların yapılarında belli bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalma bir süre devam etmiş olup, partikül boyutu belirli bir küçüklüğe ulaştıktan sonra artık daha fazla kırılma olmadığından parçacıkların boyutları sabit kalmıştır (Şekil 3(g) ve (h)). Bu sayede homojen bir yapı meydana gelmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Al₈₅Co₇Y₈ alaşımında öğütme süresince meydana gelen faz dönüşümleri Şekil 4' deki gibi özetlenebilir.

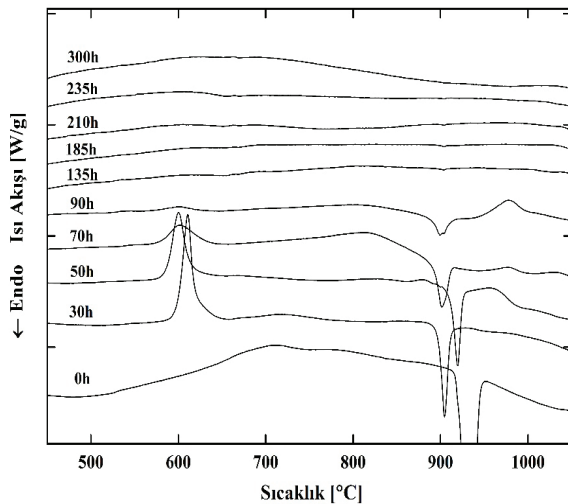


Şekil 3. Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının farklı öğütme zamanlarından sonraki SEM görüntüleri; (a,b ve c) 0 saat, (d) 5 saat, (e) 50 saat, (f) 90 saat, (g) 210 saat ve (h) 300 saat



Şekil 4. MA işlemi süresince meydana gelen faz dönüşümleri

MA ile üretilen Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının termal kararlılığı DTA ile incelenmiştir. Şekil 5' de farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen toz alaşımların DTA grafikleri görülmektedir. Herhangi bir öğütme işlemine tabi tutulmayan elementel tozlar, Al elementinin erimesini temsil eden yaklaşık 930 °C' de bir endotermik pik göstermiştir. 30, 50, 70 ve 90 saatlik MA ile üretilen alaşımların DTA sonuçlarında 560-640 °C aralığında bir ekzotermik pik ve yaklaşık 900 °C' de bir endotermik pik gözlenmiştir. XRD sonuçları ile DTA sonuçlarının karşılaştırılması sonucu, 560-640 °C aralığında gözlenen bu ekzotermik pikin Al₃Y fazının oluşması sırasında ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Daha uzun öğütme sürelerinde ise Al₃Y fazı, α-Al fazı içerisinde çözünerek yapıdan kaybolmuştur. Yaklaşık 900 °C' de gözlenen endotermik pik ise fcc-Al fazının erimesi sonucu ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte bu endotermik pikin şiddetinin öğütme süresi arttıkça azaldığı görülmektedir. 135 saat ile 300 saatlik öğütme sonrası üretilen alaşımların DTA sonuçlarında ise herhangi bir ekzotermik ve endotermik pik görülmemektedir. Bunun nedeni ise, fcc-Al fazı içerisinde çözünen Y elementinin alaşımın erime sıcaklığını yükseltmesidir.



Şekil 5. MA ile üretilen Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının DTA grafiği

IV. SONUÇ

Bu çalışmada MA tekniği ile üretilen Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının yapısal ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Al₈₅Co₇Y₈ alaşımının MA tekniği ile üretilmesi sonucu aşırı doymuş çözelti içeren alaşımlar üretilmiştir. Bu alaşımın 300 saatlik öğütme sonrasındaki SEM sonuçlarında mikron altı boyutlara sahip aglomere halde olan küresel parçacıklar elde edilmiştir. Bununla birlikte Williamson-Hall metodu ile hesaplanan 300 saatlik öğütme sonrasındaki toz alaşımların kristalit boyutu yaklaşık 16 nm olarak bulunmuştur. Nanokristal yapılu bu toz alaşımlar, preslenip ve sinterlenip belirli hacimlerde elde edilmesi sonucunda çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Suryanarayana, C. (2004). Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, New York, USA. 466s.
- [2] Inoue, A. (1998). Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Prog. Mater. Sci.*, 43, 365-520.
- [3] Viet, N.H., Oanh, N.T.H., Quynh, P.N.D., Lap, T.Q. ve Kim, J.S. (2015). Thermal stability of amorphous Al-Fe-Y prepared by mechanical alloying. *Mater. Sci. Forum*, 804, 271-274.
- [4] Inoue, A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.*, 48, 279-306.
- [5] Gogebakan, M. (2004). Thermal stability and mechanical properties of Al-based amorphous alloys. *J. Mater. Proc Techn.*, 153-154, 829-832.
- [6] Avar, B., Gogebakan, M., Tarakci, M., Gencer, Y. ve Kerli, S. (2013). Microstructural investigations of rapidly solidified Al-Co-Y alloys. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, Article ID 163537.
- [7] Sun, Z., Xing, Q., Axinte, E., Ge, W., Leng, J. ve Wang, Y. (2015). Formation of highly thermal stable Al₈₈Ni₈Y₆ amorphous composite by graphene addition design. *Mater. Design*, 81, 59-64.
- [8] Wang, T., Sun, Z., Zhang, L. ve Wang, Y. (2016). Glass formation and thermal stability of mechanically alloyed Al₇₅Ni₁₀Ti₁₀Zr₅ amorphous composites with graphene addition. *Mater. Sci. Forum*, 849, 58-63.
- [9] Maurya, R.S., Sahu, A. ve Laha, T. (2016). Effect of consolidation pressure on phase evolution during sintering of mechanically alloyed Al₈₆Ni₈Y₆ amorphous powders via spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A*, 649, 48-56.
- [10] Börner, I. ve Eckert, J. (2001). Phase formation and properties of mechanically alloyed amorphous Al₈₅Y₈Ni₅Co₂. *Scripta Mater.*, 45, 237-244.
- [11] Calin, M., Grahl, H., Adam, M., Eckert, J. ve Schultz, L. (2004). Synthesis and thermal stability of ball-milled and melt-quenched amorphous and nanostructured Al-Ni-Nd-Co alloys. *J. Mater. Sci.*, 39, 5295-5298.
- [12] Zhang, L.C., Calin, M., Branzei, M., Schultz, L. ve Eckert, J. (2007). Phase stability and consolidation of glassy/

- nanostructured Al₈₅Ni₉Nd₄Co₂ alloys. *J. Mater. Res.*, 22, 1145-1155.
- [13] Prashanth, K.G., Scudino, S., Murty, B.S. ve Eckert, J. (2009). Crystallization kinetics and consolidation of mechanically alloyed Al₇₀Y₁₆Ni₁₀Co₄ glassy powders. *J. Alloys Comp.*, 477, 171-177.
- [14] Viet, N.H., Oanh, N.T.H., Quynh, P.N.D., Lab, T.Q. ve Kim, J.S. (2015). Thermal stability of amorphous Al-Fe-Y prepared by mechanical alloying. *Mater. Sci. Forum*, 804, 271-274.
- [15] Manna, I., Chattopadhyay, P.P., Banhart, F. ve Fecht, H.J. (2004). Development of amorphous and nanocrystalline Al₆₅Cu_{35-x}Zr_x alloys by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A*, 379, 360-365.
- [16] Samanta, A., Manna, I. ve Chattopadhyay, P.P. (2007). Phase evolution in Al-Ni-(Ti, Nb, Zr) powder blends by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A*, 464, 306-314.
- [17] Chen, H., Cheng, X., Zhang, J., Ouyang, Y., Du, Y., Zhong, X. ve Tao, X. (2008). The compositional range of amorphous phase formation and thermal stability of Al_{90-x}Fe₅Ni₅Ce_x. *J. Alloys Comp.*, 460, 309-313.
- [18] Mula, S., Ghosh, S. ve Pabi, S.K. (2009). On the formation of phases by mechanical alloying and their thermal stability in Al-Mn-Ce system. *Powder Tech.*, 191, 176-181.
- [19] Cullity, B.D., Stock, S.R. (2001). Elements of X-ray diffraction. 3 rd. Edition, Prentice Hall, New-Jersey, USA. 664s.
- [20] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.*, 46: 1-184.
- [21] Nayak, S.S., Wollgarten, M., Banhart, J., Pabi, S.K. ve Murty, B.S. (2010). Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al-Fe alloys prepared by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A Mater. Sci. Eng. A*, 527, 2370-2378.
- [22] Nayak, S.S., Pabi, S.K. ve Murty, B.S. (2010). Al-(L12)Al3Ti nanocomposites prepared by mechanical alloying: synthesis and mechanical properties. *J. Alloys Comp.*, 492, 128-133.

Connotation: Educational Mobile Game Application For Turkish

Özlem AKTAŞ¹, Çağdaş Can BİRANT¹, Özgün KOŞANER², Atilla SUNCAK³

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü

²Dokuz Eylül Üniversitesi Dilbilim Bölümü

³Kastamonu Üniversitesi Araç Rafet Vergili MYO Bilgisayar Teknolojileri Bölümü

ABSTRACT

Nowadays, rapidly developing technologies and word games have great effect on students about learning word meanings correctly and abilities to speak properly. In this work, implementation of game software, which can run on mobile devices and in which students may learn meanings of Turkish words with fun, is explained and results are discussed. "Educational computer games" is an important concept in Turkey, and it has not been used in teaching curriculum, yet. In order to resolve this deficiency, a list was formed by keywords, meanings, connotations and images from topics of secondary school curriculum books. Game data is analysed by using statistical methods and reports are generated for parents, teachers and administrators to help watching personal development of students. Moreover, "Turkish Connotation List (Dictionary)", the collection of connotation words, is generated to support developing Turkish Semantic Network, which has very important place in development of Turkish language.

Keywords: Educational game, Infotainment, Edutainment, Mobile game, Game-Based learning.

I. INTRODUCTION

Smart phones and tablet computers are devices that develop rapidly and are easy to use; thus the users of smart phones and tablets are over 1.5 billion today. Among these, Android users are nearly 1 billion, with 708 million Android smart phone users and 216 millions of Android tablet users. In Turkey, the amount of consumers who use mobile internet on their smart phones and tablets has increased to 76% [1]. In addition to all kinds of internet transactions (such as paying bills, shopping, research, etc.) as a wide use, these mobile devices are also used, especially among youngsters for playing online/offline games as leisure time activities and entertainment. Developing technology and some word games which are played via these technologies could affect the way the students' learning of words and their meanings, and their abilities to speak correctly.

It is a fact that some word games such as guessing the antonyms of or guessing the missing letter in a word have been developed so that they could run on the internet but with a limited vocabulary. In the word game developed in this study the Synonym and Near-Synonym Dictionary and the Antonym Dictionary of Turkish Language Association

(TDK) were used; thus the deficiencies of other games in terms of vocabulary were eliminated by using a comprehensive and controlled vocabulary. The game developed in this study aims at the entertainment of the user by playing a game and to learn Turkish words with their synonyms, near-synonyms and antonyms. Also, the game aims at teaching the keywords in the course books in the secondary school curricula (5th, 6th, 7th and 8th grades) and their definitions supported with visual material. The game selects a random word from one of the dictionaries and presents this to the user and the user is expected to enter the first word that comes into mind. The word presented by the system and the word entered by the user are score with regard to the semantic relation (synonymy, near-synonymy and antonymy) between them. In addition, the definition of the presented word, all semantically related words and their definition are listed and an image which visually supports the presented word is shown on the screen. The responses given by the users during the game sessions put another way, the information on what the presented word evoked on the users mind are recorded to be used afterwards. After the transfer of the game data by ending the game session, the inferences made

by a person when a word is heard or seen can be analysed; and via some statistical calculations some reports that would enable the parents and the teachers to gain insight about the students' improvements can be generated and some feedback about the students' psychological statuses can be given. Moreover, a "Turkish Connotation List (Dictionary)" can be created by collecting the words that have connotations by determining whether there is any semantic relation between the presented words and the inferred words during the game sessions.

In this study, it is expected that users' communication skills and abilities to use Turkish correctly and efficiently would improve. As a result, this project can contribute to the education of an individual who thinks, understands, questions, learns to learn, uses information and solves problems.

II. GAME BASED LEARNING

Game is acknowledged as an activity which exists at every stage of human life; as the most appropriate "language" for knowing the world and expressing love, jealousy, happiness, hostility, inner conflicts, dreams and ideas [2]. While game increases the motivation of the students, it enables them to maintain the self confidence that they could learn; it comforts the students. Therefore, the successes of the students in the courses increase.

Educational games are software that enable the learning of course subjects or improve the students' problem solving abilities using the game format. Educational computer games teach new information or reinforce previous knowledge during the activity while the student is being entertained. It is a well-known fact that the educational computer games are used to attain the course outcomes in the curriculum [3] [4]. These games have become an indispensable method for education around the world. The aims for the development and use of these games are to increase the cognitive activities of the students, to facilitate their learning; and thus making education more efficient. According to a survey conducted by Gee, a member of the National Academy of Education, USA, especially the objectives in strategy games raise interest in the students, force them to endeavour and support their cognitive development [5]. For this reason Gee recommends schools that they adapt some of the strategies used in the games to their education systems in order to better educate the students and to determine their abilities.

Game-based learning environments are problem-based learning environments structured over games that are embedded in some certain problem related scenarios. It is asserted that game-based learning environments are appreciated by the students, reduced their anxieties, facilitated their

individual learning and provided visual support to learning [6]. Via a game, designed by considering the characteristics of the students, both learning is facilitated and the level of recollection increases [7]; therefore, more teachers are opting for game-based learning.

The rapidly developing and spreading technology nowadays and the increased interest in games have caused the software developers to publish some games that could be played on internet sites and mobile devices. These games which we encounter almost everywhere have gained attention and liked by young people, and they have been addiction for them. Today, children spent majority of their time by playing games. In this case, the games should be designed and implemented in a way that they would not spend the time and interest of individuals in vain and would influence their development in a positive way.

Word games are games that facilitate the learning of the words used in the mother language or nay other foreign language and that reinforce memory. There are numerous word games developed for almost every language in the world. In a similar fashion there are games for Turkish, which can be played on the internet and on the mobile devices, such as guessing the word from a given definition and number of letters, arranging the letters of a word, collecting points by arranging random letters into meaningful words, guessing the word which is given as a jigsaw puzzle, anagrams, hangman, word hunt, etc. A great amount of these games are designed with simple interfaces aiming at finding the correct word; however there are some games on websites with advanced graphic animations to enable the entertainment.

III. METHOD FOR CONNOTATION (ÇAĞRIŞIM) GAME

3.1. Statistical Methods

In this project, the words entered into the system by the user were used to determine new semantic relations via the statistical analysis of co-occurrence patterns. Thus, the system is a learning system via the words entered by the user. In addition, as a result of the evaluation of the analyses, at the central system, vocabulary, meaning and connotation maps can be produced in terms of different regions; and the conceptual developments of students can be transformed into reports on the basis of classroom, school, region, and even teacher. The decision times of the students are evaluated using decision cubes, and the concepts that the students have difficulty in responding are determined with regard to classroom, school and region. The spelling errors of the students can also be recorded by the system and each error is evaluated via the edit distance point.

In this project, the response times of the students are evaluated statistically with regard to province, district, school and teacher. These reports include the best response time, the worst response time and the average response time for each student. These reports were obtained using the OLAP (On-Line Analytic Processing) technology [8].

Also the time between the responses by the students are analysed via OLAP cubes, by forming word matrices in terms of student, teacher, school, district and provinces; and lists are produced as to which words are entered in a short response time or in a longer response time.

3.2. Words Used in the Game

In the project, the words to be used in both race-against-time section and educational section were selected from the Turkish Language Association's Synonym and Near-Synonym Dictionary [9] and Antonyms Dictionary [10]. Other words and word definitions are selected from the Turkish Language Association's Contemporary Turkish Dictionary.

In the educational section of the game, the secondary school course books (5th, 6th, 7th and 8th grade) were used to determine the keywords, short definitions and the visual material that would explain the words to be presented to the students. Science, Science and Technology, Mathematics and Social Studies course books used in secondary school curricula were used in this project. Since some schools preferred the books published by the commission of Ministry of National Education (MEB) and other preferred books published by private publishers, the books by both the MEB commission and private publishers were used to collect the keywords to prevent any bias between students of schools which prefer different books. The collection of keywords has been done in two steps: (1) Keywords in the

introduction or summary sections of the units in the course books were collected; (2) The important concepts and name belonging to scientists, historical persons, places and events which were not included in the introduction or summary sections but which were present in the main text sections were collected. Names in foreign languages were added to the keyword list with their original and Turkish forms (e.g. Archimedes and Arşimet). Since the Turkish course books included only reading material, the keywords for this course were collected from the annual plans of 5th, 6th, 7th and 8th grades obtained from Turkish teachers. 2690 keywords collected from all course books and annual plans were examined and identical keywords from different grades and different keywords which refer to the same concept were removed; and at the end 1521 keywords were determined.


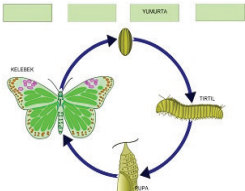

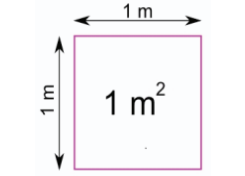

Later, the connotation words that could be in the semantic field of each one of these 1521 keywords were determined. Three connotation words were determined for each keyword (e.g. for the keyword "Joule" the connotation words "unit, energy, and work" were selected). During the collection of the definitions of the keywords, first the definitions in the course books and some glossaries at the end of the course books were used. However, in case any definition could not be found in the course books, Turkish Language Association's Contemporary Turkish Dictionary was used. Since some of the definitions, especially for mathematics and science keywords, from this dictionary, the definitions for these keywords were collected from the internet; and the ones deemed appropriate by teachers and experts were used. In cases where short definitions were not sufficient, explanatory additions were made by the experts. A sample of keywords, connotations words and their definitions are given in the Table 1.

Table 1. Keywords, connotation words and definitions

Number	Unit	Keyword	Connotation Words	Definition
00001	5FEN	allergy	food, itching, pollen	An abnormal reaction of the body to a previously encountered allergen
00002	5FEN	antibiotics	Drug, illness, virus	any of a large group of chemical substances produced by various microorganisms and fungi, having the capacity to inhibit the growth of or to destroy bacteria and other microorganisms
00009	5FEN	evaporation	Boiling, seething, liquid	to convert into a gaseous state or vapor
00314	6FEN5	Erythrocyte	Blood, cell, red	one of the cells of the blood contain hemoglobin, and carry oxygen to the cells and tissues and carbon dioxide back to the respiratory organs
00013	5FEN	Natural light sources	Sun, moon, stars	Light sources that emit light naturally on their own
00309	6FEN4	Edison	electricity, light bulb, inventor	The scientist who invented the light bulb
00223	6FEN	plug	Electricity, cable, socket	A device used to transfer electricity from the sockets on the wall
00101	5MAT	Square meter	Field, meter, measure,	a unit of area measurement equal to a square measuring one meter on each side

The samples of keywords and supporting visual material are given in the Table 2.

Table 2. Keywords and connotation words and supporting visual material

Number	Unit	Keyword	Connotation words	Visual material
00002	5FEN	antibiotics	Drug, illness, virus	
00258	6FEN1	Metamorphosis	Physics, chemistry, change	
00006	5FEN	Nutrition	Food, beverage, refreshment	
00101	5MAT	Square meter	Field, meter, measure	
00207	6FEN	Science person	Earth, knowledge, human	

3.3 Game Interface

ÇAĞRIŞIM game was designed in two different interfaces as mobile panel and web panel. The mobile interface was implemented as two different modules:

- Entertainment Module: It is a game in which the students could spend their time entertainingly; it enables the students to learn the synonyms, near-synonyms and antonyms of the words in an entertaining manner; and to measure their levels of proficiency.
- Educational Module: It is a game in which the students could learn new information via keywords collected from the course books and their short definitions and supporting visual material; and could determine semantic relation between concepts.

In both modes of game, the definition given in the Turkish Language Association's Contemporary Turkish Dictionary is presented to the user when clicked on the word on the screen. If the response given to the presented word is a synonym or antonym 5 points is given (Figure 1), if it is any other word 1 point is given (Figure 2).



Figure 1. Grading a Synonym word



Figure 2. Grading a Connotation word



Figure 3. Connotation words, definition and supporting visual material

In the education mode, the words to be presented to the user are selected from among the keywords collected from the coursebooks and the connotation words related to them. If the three consecutive words entered by the user fit in with the connotation map, the keyword of that group, its definition and the supporting visual material are shown to the user (Figure 3).

Three different web panels were implemented for administrators, parents, and teachers:

- Data Entry Panel (Administration Panel): It is an internet based web panel that enables the users with administrator privileges to enter keywords (definition, supporting visual material, synonyms, antonyms, connotations), and information about teachers,

students and parents; to assign classrooms and students on teachers and to assign student information on parents; to view all reports with regard to province / district / school / teacher / student.

- Teacher Panel: It is an internet based web panel that enables teachers to list the students in their class or under their supervision, and to query all information about any student, to notice if anything extraordinary is present.
- Parent Panel: It is an internet based web panel that enables parents to monitor the information about the student under their supervision and to notice if anything extraordinary is present.

According to the comments and grades in the survey filled by the students, it was observed the students had an entertaining time while playing the game and completed the gaming sessions successfully. Samples of the words entered by a student during the test-run are given in Table 3.

Table 3. Words entered by a student in a sample game

Game id	Word 1	Word 2	Result
321	theoretic	Hypothetic	Synonym
321	hypothetic	Logical	Connotation
321	logical	Mental	Synonym
321	mental	Rational	Connotation
321	rational	Intelligent	Synonym
321	intelligent	Clever	Connotation
321	clever	Calm	Connotation
321	calm	Still	Connotation
321	still	River	Connotation
321	river	Stream	Connotation
321	stream	Brook	Connotation
321	brook	Streamlet	Connotation
321	streamlet	Coffee	Connotation
321	coffee	Beverage	Connotation
321	beverage	Glass	Synonym

When the test-run results are evaluated, it is seen that the students rated the game with an average of 8.55 points out of 10. This grade result was calculated by using the reference points given in Table 4.

Table 4. Grading reference for questionnaire.

Evaluation	Point
Absolutely Agree	5
Agree	4
No Idea	3
Disagree	2
Absolutely Disagree	1

It is also seen that 94% of the students stated that they would download the game and recommend the game to others (Table 5). An evaluation comparing the grades of students discloses that while 5th graders rated the game as 9.65/10, 7th graders rated the game as 8.13/10 and 8th

graders 7.86/10. These results may indicate that the game is more interesting for students of younger age.

Table 5. Sample grading the student questionnaires

School Grade	Age	Sex	Q.1	Q.2	Q.3	Q.4	Q.5	Q.6	Q.7	Q.8
5	11	M	No	No	5	4	3	3	5	10
5	12	M	No	No	5	4	3	3	3	8
5	10	M	No	No	5	5	5	5	5	9,5
5	11	F	No	No	5	5	5	5	5	10
5	10	F	No	No	5	4	5	5	5	10
5	11	F	No	No	5	5	5	5	5	10
5	11	M	No	No	5	5	4	5	5	10
7	13	M	No	No	5	4	3	5	4	10
7	13	M	No	No	3	3	2	1	3	6
7	14	F	No	No	3	1	3	1	3	7
7	12	F	No	No	4	4	3	3	5	9
7	13	F	No	No	5	3	3	3	3	8
7	13	F	No	No	4	4	3	3	4	8
7	13	F	No	No	4	3	3	3	5	9
7	13	M	No	No	4	3	4	3	5	8
7	13	M	No	No	4	5	3	4	5	9
8	14	M	No	No	5	5	4	4	5	9
8	14	M	No	No	4	4	3	4	5	9
8	14	F	No	No	4	4	3	3	5	8
8	14	F	No	No	4	4	3	3	4	7
8	14	F	No	No	3	3	3	3	3	7
8	14	F	No	No	3	2	3	3	2	5
8	14	F	No	No	5	4	3	3	5	10

Table 7. The frequency distribution of the students according to their grade

Grade	f	%	Cumulative f	Cumulative %
5 th Grade	21	30.43	21	30.43
7 th Grade	27	39.13	48	69.57
8 th Grade	21	30.43	69	100.00
TOTAL	69	100%		

Table 8. The frequency distribution of the students according to their age

Age	f	%	Cumulative f	Cumulative %
10	6	8.70	6	8.70
11	12	17.39	18	26.09
12	6	8.70	24	34.78
13	21	30.43	45	65.22
14	24	34.78	69	100.00
TOTAL	69	100%		

As Table 8 indicates the great majority of the students who participated in the questionnaire are secondary school students from the 7th and 8th grades. It can be argued that students at these ages are more aware of their educational needs and have a better grasp in evaluating the purpose of the game.

Table 9. The frequency distribution of the students according to their sex

Sex	f	%
MALE	30	43.47
FEMALE	39	56.52
TOTAL	69	100%

Table 10. The frequency distribution of the answers for Question 1 “I knew Connotation Game before.”

Sex	F	%
YES	0	0
NO	69	100
TOTAL	69	100%

Table 11. The frequency distribution of the answers for Question 2 “I have played this game before.”

Sex	F	%
YES	0	0
NO	69	100
TOTAL	69	100%

As Table 10 and 11 indicates, none of the students have heard about or played the game before.

Table 13. The frequency distribution of the answers for Question 3 “I enjoyed the ‘game part’.”

Answer	f	%	Cumulative f	Cumulative %
No idea	12	17.39	12	17.93
Agree	24	34.78	36	52.17
Absolutely agree	33	47.82	69	100.00
TOTAL	69	100%		

Table 14. The frequency distribution of the answers for Question 4 “I like the interface of the ‘game part’.”

Answer	f	%	Cumulative f	Cumulative %
Absolutely disagree	3	4.34	3	4.34
Disagree	3	4.34	6	8.69
No idea	15	21.73	21	30.43
Agree	30	43.47	51	73.91
Absolutely agree	18	26.08	69	100
TOTAL	69	100%		

Table 13 indicates that the great majority of the students like the game. Table 14 indicates that the students liked the interface of the ‘play part’. However, 8.69% of the students expressed their dislike and 30.43% had no idea. Although the rest of the students (60.88%) liked the interface, the interface may need some fine tuning, especially for the student with learning difficulties and special needs.

Table 15. The frequency distribution of the answers for Question 5 “I enjoyed the ‘education part’.”

Answer	F	%	Cumulative f	Cumulative %
Disagree	3	4.35	3	4.35
No idea	45	65.22	48	69.57
Agree	9	13.04	57	82.61
Absolutely agree	12	17.39	69	100.00
TOTAL	69	100%		

Table 15 shows that great majority of the students didn’t enjoy the ‘education part’. This is an interesting result since the majority of the students enjoyed the ‘play part’. This may be due to students’ inherent reaction to educational purposes, acknowledging the ‘education part’ of the game as some curricular task they have to complete in order to become successful. However, other studies should be conducted in order to determine what underlies students’ replies.

Table 16. The frequency distribution of the answers for Question 6 “I like the interface of the ‘education part’.”

Answer	f	%	Cumulative f	Cumulative %
Absolutely Disagree	6	8.70	6	8.70
No idea	36	52.17	42	60.87
Agree	9	13.04	51	73.91
Absolutely agree	18	26.09	69	100.00
TOTAL	69	100%		

Similar to Table 14, the great majority of the students had no idea on the interface of the ‘education part’. This may be due to their first encounter with the interface. If they had been given a second or more chances to interact with the interface they would have more certain opinions about the interface.

Table 17. The frequency distribution of the answers for Question 7 “I would like to play this game again later/recommend this game to my friends.”

Answer	f	%	Cumulative f	Cumulative %
Disagree	3	4.35	3	4.35
No idea	15	21.74	18	26.09
Agree	9	13.04	27	39.13
Absolutely agree	42	60.87	69	100.00
TOTAL	69	100%		

Table 17 indicates that 73.91% of the students would like to play the game again or they would recommend the game to their friends.

Table 18. The frequency distribution of the answers for Question 7 “I give points out of 10 points for the game.”

Points	f	%	Cumulative f	Cumulative %
5	3	4.35	3	4.35
6	3	4.35	6	8.70
7	9	13.04	15	21.74
8	15	21.74	30	43.48
9	18	26.09	48	69.57
10	21	30.43	69	100.00
TOTAL	69	100%		

All of the students score the game with a grade higher than 5 on a scale 1 to 10. One student gave a score of 9.5 but in the study, it is round down to 9. As Table 18 indicates the majority of the students (56.52%) gave highest scores (9 or 10) to the game.

This project aimed at measuring students’ levels of understanding of Turkish words by examining the responses given to presented words. For this reason, the pause time between two words, the points they obtained and the frequent errors were summarized via OLAP cubes.

V. CONCLUSION

This study aimed at implementing educational game software that would enable the secondary school students to learn Turkish words with their definitions, synonyms, near-synonyms and antonyms in an entertaining fashion. The purpose in the game is to enter a word evoked after seeing a word in the predetermined time, to collect points in terms of semantic relations between two words (synonymy, near-synonymy, antonymy) and to prevent entering a word that was previously entered. The game software was

implemented as online and offline, for running on devices which run Android Mobile Operating System.

The game software implemented in this study aimed at informing the students while entertaining them, and to inform the parents and teacher about the cognitive development of the students. It was observed, during the test-run phase, that the game software achieved these objectives; that the students played the game with enthusiasm, and the teachers found the panels useful and facilitating. When the test-run results are evaluated, it is seen that the students rated the game with an average of 8.55 points out of 10. It is also seen that 94% of the students stated that they would download the game and recommend the game to others. An evaluation comparing the grades of students discloses that while 5th graders rated the game as 9.65/10, 7th graders rated the game as 8.13/10 and 8th graders 7.86/10. These results may indicate that the game is more interesting for students of younger age; and elder students are less interested in the game. Also, when the opinions of the students were examined, it was observed that they had more interest in more animated and interactive games. Therefore, it may be acknowledged as a future study to transform the game software to a structure that can be played in head-to-head mode over the internet, and to enrich the software with animated visual material.

In addition, in the future versions of the game software, the spelling errors will be presented to the students at the end of the game session, and thus the students will be enabled to see their mistakes. The spelling errors which are being sent to the central system after the session are being analysed, and the frequent errors are transferred to the teacher and parent panels. In this manner, parents and teacher are able to evaluate and prevent these errors. In the future versions the points collected may vary with regard to the spelling errors, and in this way the students would be directed to learn the correct spellings of the words. In the project, vocabulary, meaning and connotation maps can be produced in terms of different regions; and the conceptual developments of students can be transformed into reports on the basis of classroom, school, region, and even teacher. In the future versions these reports will be presented in more detail and as graphical illustrations. The decision times of the students are evaluated using decision cubes, and the concepts that the students have difficulty in responding are determined with regard to classroom, school and region. In the future versions, the keywords that the students have difficulty in, and their synonyms and antonyms will be presented to the students more frequently, and thus the students would be enabled to reinforce these concepts.

ACKNOWLEDGEMENTS

This article is a part of a project which was supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) (project number: 113E046, project title “ÇAĞRIŞIM, Türkçeyi ve Bireyi Geliştirici Eğitim Oyunu”). We are indebted to TÜBİTAK which provided support for the financial support in this project.

REFERENCES

- [1] BTK Q4 Raporu - Türkiye’de İnternet ve Mobil Pazar İstatistikleri. (2016). Business Intelligence. Retrieved March 31, 2017, from <https://www.btk.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Pazar-Verileri>.
- [2] Yılmaz, T. (2011). Oyunun Eğitimdeki Yeri (Oyun Tabanlı Öğrenme Ortamları). Retrieved December 13, 2014, from <http://tubaylmz.wordpress.com/2011/03/03/oyunun-egitimdeki-yerioyun-tabanlı-ogrenme-ortamlari/>.
- [3] Akpınar, Y. (1999). *Bilgisayar Destekli Öğretim ve Uygulamalar*, ANI Yayıncılık, Ankara.
- [4] Bottino, R. M., Ferlino, L., Ott, M. & Travella, M. (2007). Developing strategic and reasoning abilities with computer games at primary school level. *Computers & Education*, 49 (4), 1272-1286.
- [5] Gee, J., P. & Morgridge, T. (2007). Being a Lion and Being a Soldier - Learning and Games, University of Wisconsin-Madison. Retrieved December 12, 2014, from <http://www.jamespaulgee.com/publications>.
- [6] Yağız, E. (2007). Oyun-tabanlı Öğrenme Ortamlarının İlköğretim Öğrencilerinin Bilgisayar Dersindeki Başarıları ve Öz-yeterlik Algıları Üzerine Etkileri. MSc Thesis, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilgisayar ve Öğretim Teknolojileri Eğitimi Anabilim Dalı.
- [7] Facer, K., Joiner, R., Stanton, D., Reid, R., Hull, R. & Kirk, D. (2004) Savannah: Mobile Gaming and Learning. *Journal of Computer Assisted Learning*, 20(6), 399-409.
- [8] OLAP Definition. Retrieved March 2017, from <http://olap.com/olap-definition/>.
- [9] Türkçe Eş ve Yakın Anımlı Kelimeler Sözlüğü (TEYS). (2009). TDK. Retrieved March 5, 2015, from http://tdk.gov.tr/index.php?option=com_esanlamlar&view=esanlamlar.
- [10] Türkçe Zıt Anımlı Kelimeler Sözlüğü (TZS). (2009). TDK. Retrieved March 5, 2015, from http://tdk.gov.tr/index.php?option=com_zitanlamlar&view=zitanlamlar.

Gemlik Körfezi (Marmara Denizi, Bursa) Balık Tür Çeşitliliği Üzerine Bir Araştırma

Figen Esin KAYHAN^{1*}, Nilüfer BÜYÜKURGANCI¹

¹Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Göztepe, İstanbul, Türkiye

Özet

Bu çalışmada, Gemlik Körfezi'nde (Marmara Denizi, Bursa) yaşayan bazı kıkırdaklı ve kemikli deniz balıklarının çeşitliliği familya ve tür bazında incelenmiştir. İncelenen balık örnekleri Gemlik Körfezi'nde avlanan yerel balıkçılardan Ocak 2010 ile Ocak 2011 tarihleri arasında her on beş günde bir toplanmıştır. Balık örnekleri Marmara Üniversitesi Zooloji Laboratuvarına getirilmiştir. Balık örneklerinin tür teşhisi, dış vücut özelliklerine göre ve ulusal/uluslararası kaynaklara göre yapılmış ve dağılımları hakkında bazı bilgiler edinilmiştir. Bu çalışma sonucunda Gemlik Körfezi'nde 36 adet familyaya ait 67 adet balık türü tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Balık çeşitliliği, Marmara Denizi, Gemlik Körfezi, ihtiyofauna

An Investigation on Local Fish Diversity of Gulf of Gemlik (Marmara Sea, Bursa)

Abstract

In this study, the marine fish diversity of Gulf of Gemlik (Marmara Sea, Bursa) was investigated based on the family diversity and species. Fish samples were collected within 15 days periods from local fishermen of the Gulf of Gemlik between January 2010 and January 2011. Fish samples were transported to Marmara University Zoology Laboratory. Fish samples were transported to Marmara University Science and Art Faculty, Zoology Laboratory. Fish species were identified with external body features and classified based on the systematic descriptions according to national and international datas, also given some information about their distribution. As a result of our study, totally 36 families include 67 species from the Gulf of Gemlik were determined.

Keywords: Fish diversity, Gulf of Gemlik, Marmara Sea, Ichthyofauna

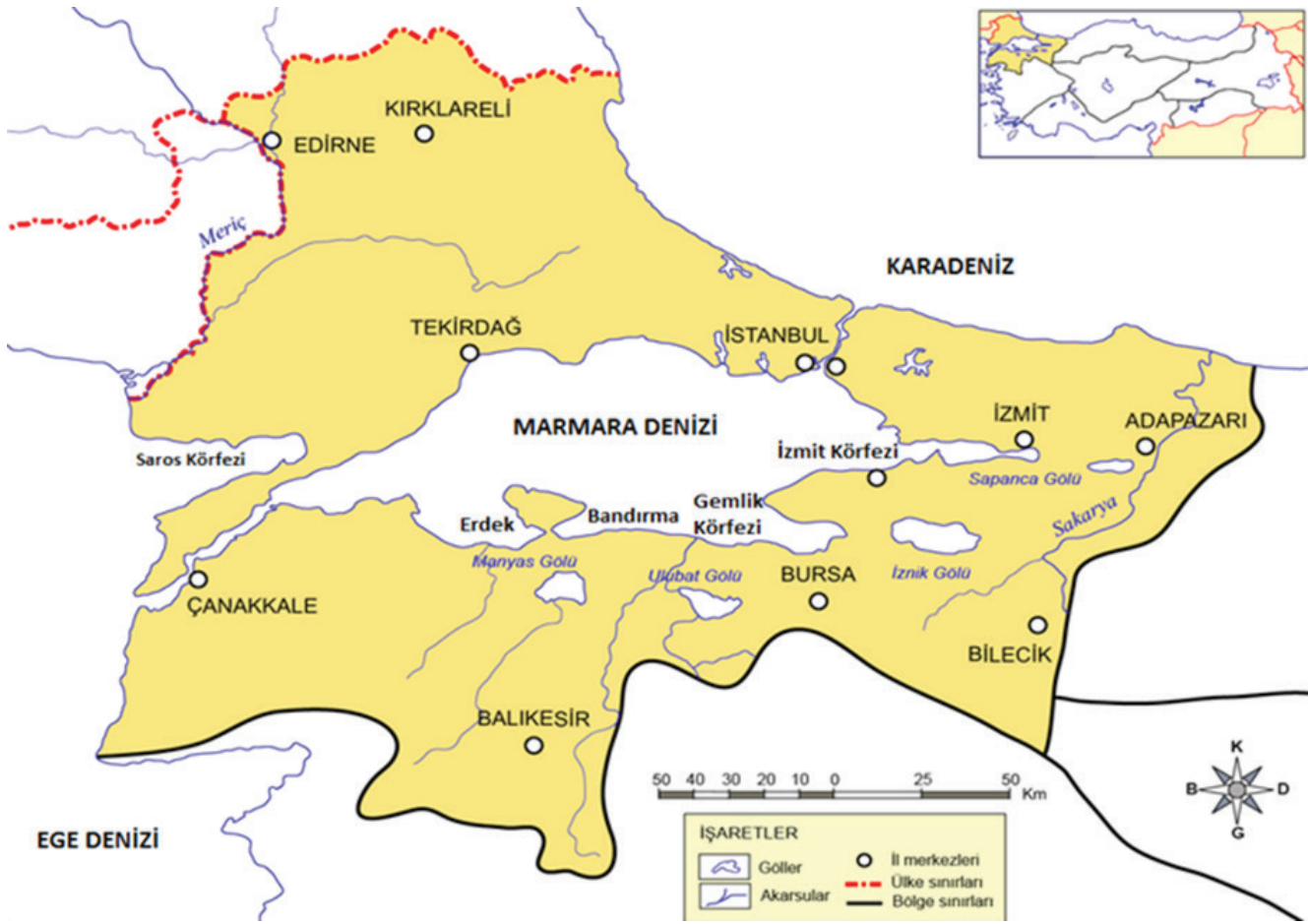
I. GİRİŞ

Denizlerde değişmez bir kural varsa o da, biyoçeşitliliğin sürekli değişmesidir. Deniz biotası geçmişten günümüze hem insan eliyle hem de iklim değişiklikleri gibi doğal nedenlerle sürekli değişime uğramıştır. İklim değişiklikleri zaman zaman denizlerdeki biyoçeşitlilik için tehdit olmakla birlikte uzun vadede birçok olumlu sonuçlara da neden olmuştur. Süregelen iklimsel döngüler hem evrimsel hem de ekolojik skala yönünden çeşitliliği arttırmıştır [1,2,3,4].

Gemlik Körfezi, Marmara Denizi'nin güney doğusunda genişliği batıya doğru artan Marmara Denizi'nin körfezlerinden biridir. Marmara Denizi'nin genelinde olduğu gibi Gemlik Körfezi'nde de üstte Karadeniz suyu alta Akdeniz suyu olmak üzere iki tabakalı akıntı mevcuttur. Marmara Denizi'nin çoğu bölgesi az kirli sınıfına girmekle birlikte, Bandırma,

Gemlik ve İzmit körfezleri orta kirli fakat ağır kirli duruma eğilimli su sınıfında olduğu belirtilmektedir [5].

Körfez çevresinde 11 yerleşim merkezi bulunmaktadır. En büyük yerleşim yeri ise Bursa iline bağlı olan Gemlik İlçesi'dir. Körfez çevresindeki yerleşim yerlerinde gırgır, manyat, uzatma ağları, çapari, fanyalı ağlar kullanılarak balıkçılık yapılmaktadır. Bölgede genellikle amatör düzeyde olta balıkçılığı ve kıyı balıkçılığı görülmektedir. Avlanan balıklar körfezdeki tüm balık tüketimi için yetersiz olup Bursa'daki balık halinden ve Bandırma'dan balık ihtiyacı karşılanmaktadır. Körfez; yerleşimin kıyı boyunca yüksek olması, turizmin hızlı gelişimi, nehir girdileri, liman bölgeleri, evsel ve fabrika kökenli atıklar, deniz trafiğinden kaynaklanan çeşitli atıklardan etkilenmektedir [6,7,8]. Bu nedenle balıkçılar tarafından eskiye oranla bölgede daha az balık türüne rastlandığı söylenmektedir [9].



Şekil 1. Gemlik Körfezi (Marmara Denizi) ve Marmara Bölgesi Havzası genel görünümü

Bu çalışmada Gemlik Körfezi'nde avlanan yerel balıkçılarından bilgi alınarak [9] ve FishBase'den (balıkların taksonomisi ve dağılımlarını kapsayacak şekilde bugün dünyadaki balık türlerinin yaklaşık yarısını içine alan internet veritabanı) bölgedeki balık dağılımı güncellenerek körfezdeki balık tür çeşitliliğinin ortaya konulması amaçlanmıştır [10]. Böylece, körfezdeki mevcut balık türlerinin tam bir listesi hazırlanarak ve balıkların görülme sıklığı tabloda gösterilerek konuyla ilgili araştırmacılara kaynak listesi oluşturulması sağlanmaya çalışılmıştır. Gemlik Körfezi'nin balık tür çeşitliliği, bölgenin ekolojik gelişimi ve balık faunasının tam olarak tespit edilmesi ve yerel/göçmen türlerin tespit edilmesi, lesepseyen türlerin izlenmesi üzerine daha detaylı inceleme, gözlem ve araştırmalara gereksinim olduğu düşünülmektedir.

II. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kullanılan materyal olan balıklar, Gemlik Körfezi'nde avlanan ve balık ticareti yapan yerel balıkçılarından

Ocak 2010-Ocak 2011 tarihleri arasında her 15 günde bir alınmıştır. Elde edilen balıklar etiketlenmiş ve % 70 etanol veya % 4-6 formalin içerisinde Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Zooloji Anabilim dalı araştırma laboratuvarına getirilerek tür tespiti çalışmalarına başlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan metodda ise elde edilen türlerin sistematik teşhisleri Nelson'a göre [11], türlerin adlandırılmaları ise Eschmeyer'e [12,13] göre yapılmıştır. Ayrıca, Türkiye denizlerindeki dağılımlarının belirlenmesinde ulusal kaynaklar kullanılmıştır [14,15].

III. BULGULAR

Yapılan bu araştırma sonucunda Marmara Denizi'nin önemli körfezlerinden biri olan Gemlik Körfezi'nde 36 adet familyaya ait toplam 67 adet balık türü tespit edilmiştir. 36 familyaya ait 67 balık türünün adları ve bu balık türlerinin körfezde görülme sıklıkları FishBase dikkate alınarak Tablo.1'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Gemlik Körfezi'nden Ocak 2010- Ocak 2011 tarihleri arasında elde edilen 36 familyaya ait 67 balık türünün listesi.

GEMLİK KÖRFEZİ'NDE GÖRÜLEN BALIK TÜRLERİ VE GÖRÜLME SIKLIĞI										
SINIF	TAKIM	FAMİLYA	TÜR	0	1	2	3	4	5	
CHONDRICHTHYES	CARCHARHINIFORMES	TRIAKIDAE	<i>Galeorhinus galeus</i> Linnaeus, 1758-Camgöz		+					
	SQUALIFORMES	SQUALİDAE	<i>Squalus acanthias</i> Linnaeus, 1758- Mahmuzlu Camgöz				+			
	RAJIFORMES	RAJIDAE	<i>Raja clavata</i> Linnaeus,1758 – Vatoz Balığı			+				
OSTEICHTHYES	ANGUILLIFORMES	ANGUILLIDAE	<i>Anguilla anguilla</i> Linnaeus,1758 -Yılan Balığı						+	
		CANGRIDAE	<i>Conger conger</i> Linnaeus, 1758 – Mıgır Balığı				+			
		OPHİCHTHİDAE	<i>Echelus myrus</i> Linnaeus, 1758-Murmır		+					
	CLUPEIFORMES	CLUPEIDAE	<i>Sardinella maderensis</i> Lowe, 1838-Sardalya		+					
			<i>Sardinella aurita</i> Valenciennes,1847-sardalya		+					
			<i>Sardina pilchardus</i> Walbaum, 1792-Sardalya	+						
			<i>Alosa agone</i> Scopoli, 1786 - Tirsi		+					
			<i>Sprattus sprattus</i> Linnaeus,1758- Papalina(Çaça) Balığı						+	
		ENGRAULIDAE	<i>Engraulis encrasicolus</i> Linnaeus, 1758 - Hamsi Balığı				+			
	BELONIFORMES	BELONIDAE	<i>Belone belone</i> Linnaeus, 1761-Zargana						+	
	ZEIFORMES	ZEIDAE	<i>Zeus faber faber</i> Linnaeus, 1758 –Dülger		+					
	MUGILIFORMES	MUGILIDAE	<i>Mugil cephalus</i> Linnaeus, 1758 KEFAL		+					
	ATHERINIFORMES	ATHERINIDAE	<i>Atherina boyeri</i> Risso,1810- Gümüş							+
			<i>Atherina presbyter</i> Cuvier,1829 Gümüş	+						
	PERCIFORMES	MORONIDAE	<i>Dicentrarchus labrax</i> Linnaeus, 1758 – Levrek Balığı				+			
			SERRANIDAE	<i>Serranus hepatus</i> Linnaeus, 1758- Benekli hani balığı		+				
		POMATOMIDAE	<i>Pomatomus saltatrix</i> Linnaeus, 1766 – İüfer		+					
		CARANGIDAE	<i>Trachurus mediterraneus</i> Steindachner, 1868 – İstavrit							+
			<i>Trachurus trachurus</i> Linnaeus, 1758 – Karagöz İstavrit		+					
		SPARIDAE	<i>Sparus aurata</i> Linnaeus, 1758 – Çipura		+					
			<i>Diplodus vulgaris</i> Geoffroy Saint-Hilaire, 1817- Karagöz balığı		+					
<i>Spicara maena</i> Linnaeus, 1758- İzmarit				+						
<i>Spicara smaris</i> Linnaeus, 1758- İstrongiloz						+				
<i>Spicara smaris</i> Linnaeus, 1758- İstrongiloz					+					
<i>Diplodus annularis</i> Linnaeus, 1758- İsparoz				+						
<i>Boops boops</i> Linnaeus, 1758- Kupes Balığı				+						
<i>Pagrus pagrus</i> Linnaeus, 1758- Mercan Balığı				+						
<i>Dentex dentex</i> Linnaeus, 1758 Sinagrit			+							

GEMLİK KÖRFEZİ'NDE GÖRÜLEN BALIK TÜRLERİ VE GÖRÜLME SIKLIĞI											
SINIF	TAKIM	FAMİLYA	TÜR	0	1	2	3	4	5		
OSTEICHTHYES	PERCIFORMES	SCIAENIDAE	<i>Sciaena umbra</i> Linnaeus, 1758 - Eşkina						+		
			<i>Umbrina cirrosa</i> Linnaeus, 1758 - Minekop						+		
		MULLIDAE	<i>Mullus barbatus barbatus</i> Linnaeus, 1758-Barbunya		+						
			<i>Mullus surmuletus</i> Linnaeus, 1758- Tekir					+			
		LABRIDAE	<i>Labrus mixtus</i> Linnaeus, 1758 –Lapin I						+		
			<i>Labrus merula</i> Linnaeus, 1758 –Lapin II	+							
			<i>Labrus viridis</i> Linnaeus, 1758 – Lapin III	+							
			<i>Labrus bergylta</i> Ascanius, 1767- Kıkla		+						
		TRACHINIDAE	<i>Trachinus radiatus</i> Cuvier, 1829 – İskorpit,çarpan			+					
			<i>Trachinus draco</i> Linnaeus, 1758 – Kayabalığı, Trakonya, Barsan								+
		URANOSCOPIDAE	<i>Uronoscopus scaber</i> Linnaeus, 1758 – Kurbağa Balığı			+					
		BLENNIIDAE	<i>Blennius gattorugine</i> Brünnich, 1763 – Horazbina I	+							
			<i>Blennius ocellaris</i> Linnaeus, 1758 Horazbina II		+						
			<i>Salaria pavo</i> Risso, 1810 - Horazbina III							+	
			<i>Parablennius sanguinolentus</i> Pallas, 1814- Horazbina IV								+
			<i>Parablennius tentacularis</i> Brünnich, 1768 - Horazbina V								+
			<i>Coryphoblennius galerita</i> Linnaeus, 1758 - Horazbina VI		+						
		GOBIIDAE	<i>Gobius niger</i> Linnaeus, 1758 – Kömürcü Kayastı Balığı								+
			<i>Gobius cobitis</i> Pallas 1814- Kaya balığı								+
		SCOMBRIDAE	<i>Scomber japonicus</i> Houttuyn, 1782 – Kolyoz			+					
	<i>Sarda sarda</i> Bloch, 1793 – Palamut							+			
	<i>Scomber scombrus</i> Linnaeus, 1758 - Uskumru									+	
	XIPHIIDAE	<i>Xiphias gladius</i> Linnaeus, 1758- Kılıç balığı			+						
	PLEURONECTIFORMES	SCOPHTHALMIDAE	<i>Psetta maxima</i> Linnaeus, 1758 - Kalkan						+		
			<i>Lepidorhombus bosci</i> Risso, 1810 – Pisi		+						
		CITHARIDAE	<i>Citharus linguatula</i> Linnaeus, 1758 – Pisi		+						
		SOLEIDAE	<i>Solea solea</i> Linnaeus, 1758 - Dil balığı		+						
			<i>Buglossidium luteum</i> Risso, 1810 Dil							+	
			<i>Microchirus ocellatus</i> Linnaeus, 1758 Dil	+							
			<i>Monochirus hispidus</i> Rafinesque, 1814 Dil	+							
<i>Synapturichthys kleinii</i> Risso, 1827 Dil			+								
<i>Solea lascaris</i> Risso, 1810 Dil				+							
BOTHIDAE		<i>Arnoglossus kessleri</i> Schmidt, 1915 Dil									
	<i>Arnoglossus laterna</i> Walbaum, 1792 Dil						+				
	<i>Bothus podas</i> Delaroche, 1809 Dil	+									

GEMLİK KÖRFEZİ'NDE GÖRÜLEN BALIK TÜRLERİ VE GÖRÜLME SIKLIĞI										
SINIF	TAKIM	FAMİLYA	TÜR	0	1	2	3	4	5	
OSTEICHTHYES	SCORPAENIFORMES	SCORPAENIDAE	<i>Scorpaena scrofa</i> Linnaeus, 1758 - Lipsoz		+					
			<i>Scorpaena notata</i> Rafinesque, 1810 İskorpit	+						
			<i>Scorpaena porcus</i> Linnaeus, 1758 - İskorpit		+					
		TRIGLIDAE	<i>Chelidonichthys lucerna</i> Linnaeus, 1758 - Kırlangıç					+		
			<i>Trigla lyra</i> Linnaeus, 1758 - Öksüz Balığı			+				
			<i>Trigloporus lastoviza</i> Bonnaterre, 1788 – Mazak						+	
	GADIFORMES	GADIDAE	<i>Merlangius merlangus merlangus</i> Linnaeus, 1758 - Bakalyaro Kara mezgıt					+		
			<i>Merlangius merlangus euxinus</i> Nordmann, 1840 Çıplak Mezgit					+		
		MERLUCCIIDAE	<i>Merluccius merluccius</i> Linnaeus, 1758- Berlam Balığı		+					
		LOTIDAE	<i>Gaidropsarus mediterraneus</i> Linnaeus, 1758 - Gelincik Balığı		+					
	LOPHIIFORMES	LOPHIIDAE	<i>Lophius piscatorius</i> Linnaeus, 1758 - Fener Balığı					+		

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Literatür araştırması sırasında Gemlik Körfezi'nde balık ve su ürünleri çeşitliliği açısından daha önce yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu araştırma bölgede yapılmış ilk araştırma olma niteliğindedir. Bu durumun elde ettiğimiz tür listesinin daha uzun olmasına engel olduğunu düşünüyoruz. Bursa ilinde deniz suyunun hem karasal kirletici kaynaklar hem de noktasal kirletici kaynaklar tarafından kirletildiği rapor edilmiştir. Gemlik Körfezi'ni etkileyen karasal kirletici kaynaklar Gölağı deresi, Karsak deresi ve yerleşim yerlerinden deşarj edilen atıksular ve sanayi kuruluşlarının deşarjlarıdır. Noktasal kirletici kaynak olarak da genellikle derin deniz deşarjı gösterilmiştir [5,6,16,17]. Bilecenoğlu ve ark. (2014) Türkiye deniz balıkları faunası üzerine yaptıkları araştırmalarında Türkiye denizleri genelinde farklı familyalara ait 512 adet balık türü olduğunu belirtmişlerdir [18]. İskenderun ve Mersin Körfezleri'nde 2010-2012 yılları arasında yapılan bir araştırmada özellikle yabancı balık miktarlarında artış olduğu belirtilmiştir. Daha önce aynı bölgelerde yapılan çalışmalarda körfezlere geçiş yapan 34 familyaya ait 52 yabancı balık türü varken, sadece yabancı balıkların saptanması amacıyla 2010-2012 tarihleri arasında yapılan diğer bir araştırmada 30 familyaya ait 43 tür bulunduğu rapor edilmiştir. Bu durum son yıllarda küresel ısınma ve etkileri sonucu Süveyş Kanalı aracılığıyla Kızıldeniz'den

ve Cebelitarık Boğazı aracılığıyla Atlantik'ten gelen yabancı balıkların Akdeniz ekosistemine fazlaca girişi yapması olarak açıklanmaktadır [19].

Çoker ve Akyol (2014) Gökova Körfezi (Güneydoğu Ege Denizi) balık tür çeşitliliği üzerine yaptıkları bir değerlendirmede körfezde kıyı balıkçılığı temelli toplam 95 familyaya ait 205 balık türü saptamışlardır [20]. Biz çalışmamızda toplam 36 familyaya ait 67 balık türü tespit ettik. Daha az sayıda balık türünün bulunmasının sebebi, Gemlik Körfezi'nin antropojenik olarak daha fazla kirlenen ve ekolojik dengenin aşırı zorlandığı düşünülen bir içdeniz olan Marmara Denizi'ne ait bir körfez olmasıdır. Gemlik Körfezi'nde daha önce balık faunası ile ilgili bilimsel araştırmaların çok az ya da hiç olmaması, mevsimsel bazı zorluklar ve derin deniz türlerinin elde edilememesi gibi sebepler tür listesinin daha uzun olmasını engellemiş olabilir.

Elde ettiğimiz listede şüpheli türler de olabilir. Müze kayıtlarının olmaması nedeniyle şüpheli türlerin doğruluğu kontrol edilememiştir. Aslında bu durum üniversitelerimizin ilgili bölümlerinin balık biyoçeşitliliği konusunda daha hassas ve derin bazı araştırmalara girmesi gerektiğinin de bir işaretidir. Bulunan tür sayısının az olmasının asıl nedeni çalışma alanımız olan Gemlik Körfezi'nin küçük ve dar bir körfez olması ve antropojenik etkilere çok fazla maruz kalması olarak gösterilebilir. Ayrıca 1960'lı yıllardan itibaren

hem endüstriyel hem de evsel atıklarla kirletilen bir iç denizimiz olan Marmara Denizi'nin kirlilik yükü de göz önünde bulundurulmalıdır [5,16]. Önceki yıllara ait herhangi bir veri olmaması son durum hakkında kesin karar vermemizi elbette güçleştirmiştir. Körfez çevresindeki karasal bölgede rekreasyonel aktiviteler, yoğun tarımsal faaliyetler, gemilerin atık suları ve atmosferik taşınım/çökeltme nedeniyle Gemlik Körfezi'nin kirleticilere oldukça yoğun şekilde maruz kaldığı gözlenmektedir [7]. Bu tarz aktiviteler esasen dünyada tüm kıyısız alanlarda izlenen durumlardır [2]. Bu nedenlerle, Marmara Denizi'nin tüm Türkiye su ürünleri üretimine katkısı son on yılda % 22'lerden % 6'lara kadar düşmüştür [16].

Ülkemiz denizlerinde aşırı avlanma, usulsüz trolle avlanma ve üreme yasaklarına uyulmaması balıkçılığımıza ciddi zararlar verir. Körfezde balık tür çeşitliliği üzerine önceki yıllarda yapılmış kaynak çalışmalara rastlanmasa da, bölgedeki balıkçılardan alınan bilgiler balık tür çeşitliliğinin ve avlanan balık miktarının bölgede son yıllarda azaldığını işaret etmektedir [9]. Bu nedenle körfezden avlanan balıklar yerel halkın ihtiyacı karşılamamakta, Bandırma'dan, Bursa balık halinden tezgâhlara balık getirilmektedir. Evsel ve endüstriyel atıkların artırılmadan koy ve körfezlere verilmesi hem doğal türlere hemde yetiştiriciliği yapılan türlere zarar verir. Çalışmamızın amaçlarından biri de Gemlik Körfezi'nin balık tür çeşitliliği hakkında bizden sonraki araştırmacılara fikir vermesidir. Bu çalışma Gemlik Körfezi'ndeki balıkçılık, olası ekolojik değişiklikler ve kıyısız ekosistemleri irdelemek ve gelecekte yapılacak araştırmalara ışık tutmak açısından önemli bir araştırmadır. Kaliteli protein arayışında olan tüm toplumların tek hedefi su ürünlerini korumak ve üretiminin artmasını sağlamaktır. Gemlik Körfezi'nin sucul biyoçeşitliliği, ekolojik gelişimi ve balık faunasının sürekli izlenmesi ve tam olarak tespit edilmesi üzerine daha detaylı inceleme ve araştırmalara gereksinim olduğu kanımsındayız.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma Marmara Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından FEN-C-YLP-031110-0257 no'lu yüksek lisans projesi olarak desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] McLean D.L., Langlois T.J., Newman S.J., Holmes T.H., Birt M.J., Bornt K.R., Bond T., Collins D.L., Evans S.N., Travers M.J., Wakefield C.B., Babcock R.C., Fisher R. (2016). Distribution, abundance, diversity and habitat associations of fishes across a bioregion experiencing rapid coastal development. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 178, 36-47.
- [2] Riera R., Menci C., Sanabria-Fernandez J.A., Becerro M.A. (2016). Do recreational activities affect coastal biodiversity? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 178,129-136.
- [3] Colburn L.L., Jepson M., Weng C., Seara T., Weiss J., Hare J.A. (2016). Indicators of climate change and social vulnerability in fishing dependent communities along the Eastern and Gulf Coasts of the United States. *Marine Policy*. doi.org/10.1016/j.marpol.2016.04.030
- [4] Bianchi C.K., Morri C. (2000). Marine biodiversity of the Mediterranean Sea: Situation, problems and prospects for future research. *Marine Pollution Bulletin*. 40 (5), 367-376.
- [5] Taşdemir, Y. (2002). Marmara Denizi: Kirleticiler ve Çevre Açısından Alınabilecek Tedbirler. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*. 7, 39-45.
- [6] Artüz, L.M. (2004). Marmara Denizinde Süregelen Karasal Kökenli Kirlenmenin Kökeni ve Boyutları. K.K.K. Jan. Çevre Birimi Konferans Metni.
- [7] Ünübol, H.A. (2008). Gemlik Körfezi makro alglerinin bazı biyokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [8] <http://www.bursacevreorman.gov.tr> (03.09.2011)
- [9] Aksoy, E. (2011). Kişisel Görüşme. (Mudanya Belediyesi).
- [10] <http://www.fishbase.org>
- [11] Nelson J.S. (2006). *Fishes of the World*. 4th edition. John Wiley, NewYork. 601 p.
- [12] Eschmeyer W.N. (1998). *Catalog of Fishes*. Published by the California Academy of Sciences. 1,2,3, San Fransisco, ISBN 0-940228-47-5.
- [13] Eschmeyer W.N. (2006). <http://www.calacademy.org/research/ichthyology/catalog/fishcat/search.html>
- [14] Akşiray, F. *Türkiye Deniz Balıkları ve Tayin Anahtarı II*. Baskı, 1987. İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü Yayınları. Yayın no: 3490, İstanbul.
- [15] Yüce, R. (1998). *Türkiye Denizlerinde Yaşayan Balıklar (200 Tür)*, Marmara Üniversitesi Yayın No:633, Doğa Bitkileri ve Su Ürünleri Araştırma, Uygulama Merkezi. Yayın No: 1. İstanbul. 20-463.
- [16] Artüz, L.M. (2006). Marmara Denizi Araştırmaları Yöntemler ve 2006 Yaz Ölçümleri Ön Bulguları, Sualtı Bilim ve Teknoloji Toplantısı Bildiri Sözlü Bildiri.
- [17] Altuğ G., Aktan Y., Oral M., Topaloğlu B., Dede A., Keskin C., İşinibilir M., Çardak M., Çiftçi P.S. (2011). Biodiversity of the Northern Aegean Sea and Southern part of the Sea of Marmara, Turkey. *Marine Biodiversity Reports*. Marine Biological Association of the United Kingdom. 4, 1-17. doi: 10.1017/S1755267211000662
- [18] Bilecenoğlu M., Kaya M., Cihangir B., Çiçek E. (2014). An updated checklist of marine fishes of Turkey. *Turkish Journal of Zoology*. 38, 901-929.
- [19] Ergüden E., Yuran C. (2013). İskenderun ve Mersin Körfezi yabancı balık faunasındaki son gelişmeler. *BİBAD*. 6:1, 17-22.

- [20] Çoker, T., Akyol, O. (2014). Gökova Körfezi (Ege Denizi) balık tür çeşitliliği üzerine bir değerlendirme. *Ege J. Fish Aqua. Sci. (Su Ürünleri Dergisi)*. 31(3):161-166.
- [21] Yaka, U. (2006). İzmit Körfezi balıkları ve morfolojik özellikleri üzerine araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Biyoloji Programı. İstanbul.
- [22] Keskin Ç. (2010). A review of fish fauna in the Turkish Black Sea. *J.Black Sea/Mediterranean Environment*. 16, 195-210.
- [23] www.yenierdekgazetesi.com
- [24] www.gelbalder.org
- [25] Bat L., Erdem Y., Ustaoglu S., Yardım Ö, Satılmış H.H. (2005). A study on the fishes of the central Black Sea coast of Turkey. *J.Black Sea/Mediterranean Environment*. 11, 281-296.
- [26] Kuşat M, Koca H.U. (2009). Antalya Körfezi'nde avcılık ile yakalanan balık türleri ve bunların işlenerek değerlendirilmesi. *BİBAD*. 2, 41-47.
- [27] Kır İ., Tekin-Ozan S., Çınar K. (2001). Antalya Körfezi ekonomik balıkları ve yoğunlukları üzerine bir araştırma. *S.D.Ü Fen Bil. Enst. Dergisi*. 5(2), 133-138.
- [28] Anonim (2002). Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Tabiat Varlıklarını Koruma Genel Müdürlüğü. Özel Çevre Koruma Bölgeleri. 22.12.2010 tarihli 27793 sayılı bakanlar kurulu kararı.

Zeytin Etken Maddesi Olan Oleuropein'in Kimyasal Aktivitesinin Teorik Olarak Araştırılması

Faik GÖKALP¹

¹Kırıkkale Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen ve Matematik Bilimleri Eğitimi Bölümü,
Fen Bilgisi Öğretmenliği, Kırıkkale, Türkiye

ÖZET

Bu çalışmanın amacı: zeytinin yapraklarında, olgunlaşmamış meyvelerinde bulunan ona acı tadı veren oleuropein ile önemli bir etken madde olan timolün termodinamiksel özellikleri, kimyasal aktiflik parametrelerinin (ΔG , HOMO, LUMO, $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$, dipol moment) hesaplanmasıdır. Ayrıca bu değerlerin karşılaştırmasıyla birlikte radikalik yapılara karşı reaktif olup olmadıklarının tespit edilerek bununla ilgili yapılacak deneysel çalışmalara yön verilmesidir. Hesaplama yöntemi olarak RHF yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemler ve temel küme kullanılarak bileşiklerin tam optimize geometrik yapıları belirlenerek kimyasal aktivitesi değerlendirilmiştir. Hesaplamalarda Gaussian09W paket programından yararlanılmıştır. Bu yöntemi seçmemizin nedeni; molekülümüzün özelliklerini kısa sürede teorik olarak görmek, diğer yandan madde ve zaman kaybını önlemesi açısından oldukça önemli ve tercih edilebilir bir yöntem olmasıdır. Diğer önemli bir etken antioksidan madde olan timol ile karşılaştırıldığında; Oleuropeinde ki fenolik yapılardan dolayı kararsız özellikle radikalik yapılara karşı reaksiyon vermeye yatkın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak; Oleuropein'in RHF ile yapılan hesaplamalarından elde edilen veriler ışığında; fenolik yapılardan dolayı kararsız, reaksiyon vermeye yatkın olduğunu ve metabolizmada zararlı mikroorganizmaların hücre yapısını bozarak antimikrobiyal etkili olacağı söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Oleuropein, timol, RHF

Theoretical Investigation of Chemical Activity of Oleuropein Being Active Olive Ingredient

Abstract

The thermodynamic properties of oleuropein, an important active ingredient in oleaginous fruits and their leaves, which are bitter in olive fruits of olives, are reactive against the radicalic structure with the use of chemical activity parameters (ΔG , HOMO, LUMO, $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ and dipole moment) to determine if it is not to give direction to the experimental work to be done about it. The RHF method was used as the calculation method. These methods and chemical activity by determining the exact optimize geometric structures of the compounds using the base set. . The calculations have benefited from the Gaussian09W package program. The reason why we choose this method is that it is a very important and preferable method to see the properties of our molecules in a short time theoretically, that is, to prevent matter and time loss. Another important factor is antioxidant thymol; Oleuropein phenolic structures suggest that it is unstable, prone to react, particularly susceptible to reaction against the radicalic structure. As a result; we can report that DFT and HF calculations were made. With the light of the data we obtained; it is unstable due to the phenolic structure, is prone to react destroying the cell structure and metabolism of harmful microorganisms. It can be said to be effective as antimicrobials.

Key Words: Oleuropein, thymol, RHF

I.GİRİŞ

Zeytin,yaprağı ve yağı fenolik içeriği nedeniyle tıbbın önemli bileşenleri ve sağlıklı bir Akdeniz diyetidir [1, 2]. Zeytinde, oleuropein erken evrelerde çok miktarda bulunur: genç meyvelerde kuru maddenin % 14'üne ulaşabilir. Daha düşük olmasına rağmen, yeşil çekilmiş çeşitler hasatında seviyesi halen çok önemlidir [3]. Yapraklarda, oleuropein % 19 (ağırlık / ağırlık) oluşturur [4]. Zeytin yapraklarından zeytin biyofenollerinin (OBP'ler) ultrason yardımıyla ekstraksiyonu için etanol-su karışımlarının etkinliği araştırıldı [5]. Oleuropein, zeytin meyvesinin oluşumunun ilk dönemlerinde yani yeşil olgunlaşmamış döneminde oldukça yüksek miktarda bulunurken, olgunlaşmanın ileriki evrelerinde kademeli olarak miktarı azalan ve özellikle zeytinin meyvesine acılık tadı veren bir maddedir [6,7,8].

Deneysel olarak yapılan bir çalışmada; oleuropein'in hiperlipidemi ve oksidatif stresin önlenmesinde avantajlı olabileceğini gösterilmiştir. Diyabetle indüklenen oksidatif stres ve diyabetik komplikasyonların önlenmesinde oleuropein kullanımının yardımcı olabileceğini düşündürmektedir [9]. Diğer bir çalışmada ise; Doksorubisin (DXR) ile indüklenen kardiyotoksisite, esas olarak oksidatif stresle indüklenir, Oleuropein hücre içi ve çevresel belirteçlerin değiştirilmesi ile ifade edilen DXR kaynaklı kardiyotoksisiteyi ortadan kaldırarak koruyucu bir etki yaptığı tespit edilmiştir [10].

Oleuropein, düşük yoğunluklu lipoproteinlerin (LDL) bakır sülfatla oluşturulan oksidasyonunu potansiyel olarak ve doza bağımlı olarak inhibe eder ve enzimler de dahil olmak üzere proteinlere zarar verebilen oksidatif bir madde olan Hipoklorlu asidi (HOCl) inhibe etme hem de nitrik oksiti temizleme özelliği vardır [2,11]. Sudjana ve ark. [12] ticari Olea europaea (zeytin) yaprak özlerinin (oleuropein) *Campylobacter jejuni*'ye karşı antimikrobiyal etkinlik gösterdiğini belirtmişler. Zeytin yaprağı özünün HIV'in hücre iletimi, doza bağımlı bir şekilde ve HIV replikasyonu laboratuvar ortamında ki bir deneyde inhibe olduğu tespit

edilmiştir [13]. Oleuropein ile muamele görmüş kültürler yaşlanma morfolojisinin görünümünde bir gecikme sergiler ve yaşam ömrü yaklaşık % 15 uzar [14]. Deneysel bir çalışma da; Oleuropein spontan tümörler gelişen farelere oral yoldan uygulandığında, geri dönüşümsüz şekilde yuvarlanmış kanser hücreleri, çoğalmasını, motilitesini ve invazyonunu önlediği görülmüştür [15].

Teorik bir çalışmada ise oleuropein gibi fenolik yapıya sahip Timokinonun radikalleri süpürmek için gaz fazında ve sıvı fazda (benzen, su) yoğunluk fonksiyonel teori yaklaşımı kullanılarak yapılan hesaplamalarda etkili olduğu saptanmıştır [16]. Susam yağı lignanları, yani sesamin ve sesamol hidrojen vasıtasıyla antioksidan aktivite gösterebilir. Sesamin metabolitleri, katekol grubu en etkili hidrojen atomu donörü olarak bulundu ve en çok iyonlaşma eğilimi göstermektedirler. Bu nedenle, hidrojen atomu transferi (HAT) veya gaz fazında proton kaybı elektron transferi (SPLET) ve çözücülerdeki (benzen, su) DFT ile yapılan hesaplamalar sesiminin organizmada ki yüksek antioksidan aktivitesini açıklayabilir [17].

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Oleuropein ve timol ün karşılaştırmalı olarak antioksidatif yapısını teorik olarak incelemek için; ChemDraw Ultra 7.0 da çizimi yapıldı, Chem 3D de Gaussian output dosyaları oluşturularak Gaussian 09 programında RHF fonksiyonel tabanı kullanılarak serbest enerji (ΔG), HOMO, LUMO, $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ ve dipol moment hesaplamaları HF (Hartree-Fock) [18] metotlarıyla yapılmıştır.

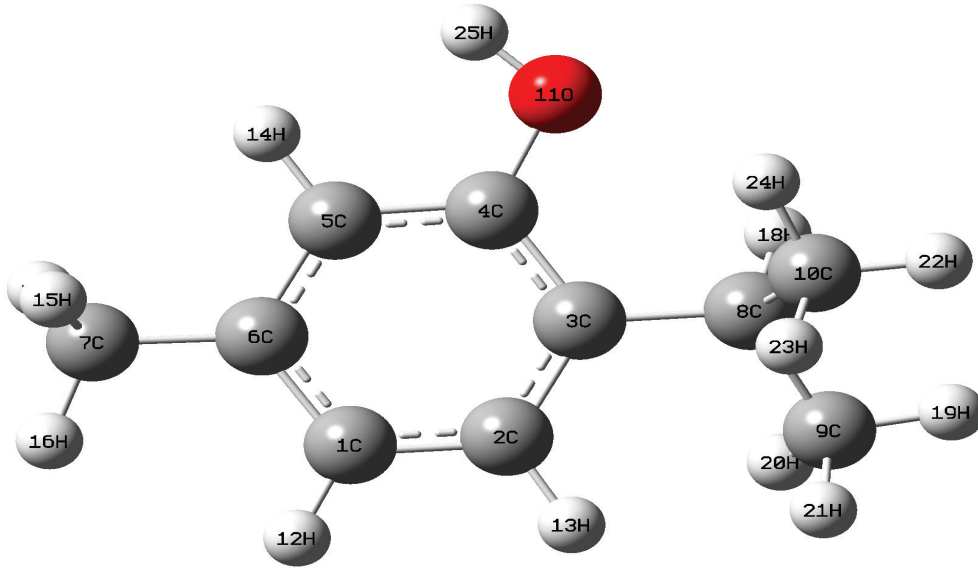
III. BULGULAR

Zeytinin meyvesinden ve yaprağından elde edilen Oleuropein'in diğer önemli bir antioksidan etken madde olan timol'ün RHF ile yapılan hesaplamalarından Tablo 1 ve Tablo 2 deki sonuçlara ulaşılmıştır.

Tablo 1 Timol'ün RHF ile hesaplanan ΔG , HOMO, LUMO, $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ ve dipol moment değerleri

RHF/STO-3G	ΔG (Hartree)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ (eV)	Dipol Moment (Debye)
Timol	-456.0472 2870	-0.23453	0.26714	-0.50167	1.2295

Timol'ün moleküler yapısı Şekil 1 de verilmiştir.



Şekil 1 Timol'ün moleküler yapısı

Tablo 2 Oleuropein'in RHF ile hesaplanan ΔG , HOMO, LUMO, $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ ve dipol moment değerleri

HF	ΔG (Hartree)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ (eV)	Dipol Moment (Debye)
Oleuropein	-1913.63598508	-0.22194	0.24592	-0.46786	2.7632

Oleuropein'in moleküler yapısı Şekil 2 de verilmiştir.



Şekil 2 Oleuropein'in moleküler yapısı

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tablodaki sonuçlara baktığımızda; enerji değerlerinde Timol için RHF ile -456.0472 2870Hartree ve Oleuropein için ise -1913.63598508 Hartree. Oleuropein için reaksiyon istemliliğinin daha fazla olduğunu görmekteyiz. Ayrıca $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ aralığının küçük olması; Oleuropeindeki fenolik yapılardan dolayı kararsız, reaksiyon vermeye yatkın olduğunu göstermektedir. Bilgiç ve Uğurun yaptığı çalışma da; Oleuropein pamuklu kumaşlara uygulanması ile yapılan antimikrobiyal etkinlik çalışmalarında; bu bileşiğin gram-pozitif *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* gram-negatif bakterilerine karşı oldukça etkili olduğu gözlenmiştir [19]. Yapılan bu çalışma; elde ettiğimiz sonuçları desteklemektedir.

Özellikle HOMO değeri RHF ye göre -0.22194 eV olması radikalik yapılara karşı reaksiyon vermeye yatkın olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte Oleuropein'in dipol moment değerinin 2.7632 debye olması polaritesinin timoldan yüksek olduğunu yani çözünürlüğünün oldukça iyi olduğunu göstermektedir.

Burada oleuropein fenolik hidrojenleri glikoz parçasının hidroksil gruplarıyla bir hidrojen bağ ağ oluştururarak en düşük enerji konformasyonunu oluşturduğu yarı *ampirik* ve *ab initio* hesaplamalarla saptanmıştır [20]. Fenolik bileşiklerin reaktif gruplarının (O-H ve C-H) 6-31 + G (d, p) taban kümeleri, yapısal özellikler ve serbest radikal inhibisyon mekanizması göz önüne alındığında; H-atom transferi (HAT), aşamalı elektron transfer-proton-transferi (SPLET) olarak aktif olduğu kanaatine varılabilir [21]. Serbest radikallere karşı nasıl kimyasal aktivite gösterdiğini yukarıda bahsedilen literatür [20,21] bilgileri ile açıklayabiliriz.

Sonuç olarak metabolizmada zararlı mikroorganizmaların hücre yapısını bozarak antimikrobiyal etkili olacağı ve en önemlisi radikalik yapılarla reaksiyon vermeye yatkın yani antioksidatif olduğu söylenebilir. Bu çalışma bu etken madde ile ilgili yapılacak deneysel çalışmalara da yön vermesi açısından oldukça önemlidir.

ACKNOWLEDGMENT

Hesaplamalar Kırıkkale Üniversitesi Hesaplama Merkezi ve Gaussian09 programı ile yapılmıştır. Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP-2017/ 019) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Omar,S.H., (2010),Oleuropein in Olive and its Pharmacological Effects, Sci Pharm., 78: 133–154.
- [2] Visioli F, Poli A, Galli C. (2002), Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. Med Res Rev. 22: 65–75.
- [3] Amiot MJ, Fleuriet A, Macheix JJ. (1986),Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation. J Agric Food Chem., 34: 823–826.
- [4] Le Tutour, B, Guedon D. (1992), Antioxidant activities of Olea europaea leaves and related phenolic compounds. Phytochemistry. 31: 1173–1178.
- [5] Lujan,R.J., Luque-Rodríguez, J.M., Luque de Castro, M.D., (2006), Dynamic ultrasound-assisted extraction of oleuropein and related biophenols from olive leaves, Journal of Chromatography A, 1108, 76–82.
- [6] Amiot MJ, Fleuriet A and Macheix. J.J.(1989) Accumulation of oleuropein derivatives during olive maturation. Phytochem 28:67-69.
- [7] Esti M, Cinquanta L and La Notte E.(1998),Phenolic compounds in different olive varieties. J. Agric. Food Chem., 46:32–35.
- [8] Ryan D Robards K and Lavee S.(1999) Changes in phenolic content of olive during maturation. Int. J. Food Sci. Technol.,34:265–274.
- [9] Al-Azzawie,H.F., Alhamdani,MS.S.,(2006) Hypoglycemic and antioxidant effect of oleuropein in alloxan-diabetic rabbits, Life Sciences 78 , 1371 – 1377.
- [10] Andreadou,I., Sigala, F. Iliodromitis,E.K., Papaefthimiou,M., (2007) Acute doxorubicin cardiotoxicity is successfully treated with the phytochemical oleuropein through suppression of oxidative and nitrosative stress, Journal of Molecular and Cellular Cardiology 42 , 549–558.
- [11] Visioli F, Bogani P, Galli C. (2006) Healthful properties of olive oil minor components, in Olive Oil, Chemistry and Technology. Boskou D (Ed.). AOCS Press, Champaign, IL: 173190.
- [12] Sudjana AN, D’Orazio C, Ryan V, Rasool N, Ng J, Islam N, Riley TV, Hammer KA. (2009) Antimicrobial activity of commercial Olea europaea (olive) leaf extract. Int J Antimicrob Agents. 33: 461–463.
- [13] Lee-Huang S, Zhang L, Chang YY, Huang PL. (2003) Anti-HIV activity of olive leaf extract (OLE) and modulation of host cell gene expression by HIV-1 infection and OLE treatment. Biochem Biophys Res Commun. 307: 1029–1037.
- [14] Katsiki M, Chondrogianni N, Chinou I, Rivett AJ, Gonos ES. (2007) The olive constituent oleuropein exhibits proteasome stimulatory properties in vitro and confers life span extension of human embryonic fibroblasts. Rejuvenation Res. 10: 157–172.
- [15] Hamdi,H.K., Castellon,R.,(2005) Oleuropein, a non-toxic olive iridoid, is an anti-tumor agent and cytoskeleton disruptor, Biochemical and Biophysical Research Communications 334 , 769–778.
- [16] Akhtari,K., Hassanzadeh,K., Fakhraei,B.,Fakhraei,N., Hassanzadeh,H.,Akhtari,G., Zarei,S.A., Hassanzadeh,K. (2015),

- Mechanisms of the hydroxyl and superoxide anion radical scavenging activity and protective effect on lipid peroxidation of thymoquinone: a DFT study, *Monatsh Chem*, 146:601–611.
- [17] Papadopoulos, A.G., Nenadis, N., Sigalas, M.P., (2016), DFT study of radical scavenging activity of sesame oil lignans and selected in vivo metabolites of sesamin, *Computational and Theoretical Chemistry* 1077, 125–132.
- [18] Gökalp, F., (2016), A Study On The Chemical Properties Of Eugenol And Eugenol Acetate, Clove Essential Oils, *Sigma J Eng & Nat Sci*, 2016; 34 (3), 407-414.
- [19] Bilgiç, M., Uğur, Ş.S. (2015), Antimikrobiyal Medikal Tekstil Ürünleri için Oleuropein Uygulaması, *Suleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Science*, 19(2), 104-110.
- [20] Gikas, E., Bazoti, F.N., Tsarbopoulos, A., (2007) Conformation of oleuropein, the major bioactive compound of *Olea europea*, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 821, 125–132.
- [21] Vargas-Sanchez, R.D. Mendoza-Wilson, A.M. Torrescano-Urrutia, G.R. Sanchez-Escalante, A., (2015) Antiradical potential of phenolic compounds fingerprints of propolis extracts: DFT approach, *Computational and Theoretical Chemistry* 1066, 7–13.