



# FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of Natural and Applied Sciences

nisan



Cilt: 23 Sayı: 01 Volume: 23 Issue: 01 e-ISSN: 1308 6529

2019  
ISPARTA



# SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ

## Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Cilt 23, Sayı 1, Yıl 2019

---

# SÜLEYMAN DEMİREL UNIVERSITY

## Journal of Natural and Applied Sciences

Volume 23, Issue 1, Year 2019

---

e-ISSN: 1308-6529 | DOI: 10.19113/sdufenbed

---

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases  
BASE, CAB Abstracts, CAS (Chemical Abstracts Service), CNKI Scholar, DOAJ, EBSCO Discovery Service (EDS), Google Scholar, Index  
Copernicus, InfoBase Index, JournalTOCs, ResearchBib, Ulakbim TR Dizin (Mühendislik ve Temel Bilimler), WorldCat (OCLC),  
Zentralblatt MATH

## **DERGİ HAKKINDA**

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (SDÜ Fen Bil Enst Der), 1995 yılında kurulmuş bir bilimsel araştırma dergisidir. SDÜ Fen Bil Enst Der, 2001 yılından itibaren mühendislik ve mimarlık bilimleri, tarım ve orman bilimleri ve temel bilimler alanlarında düzenli olarak Nisan, Ağustos ve Aralık aylarında yılda üç sayı yayımlanan ulusal ve uluslararası hakemli-indeksli bir dergidir. Yayımlanmak üzere gönderilen bütün makaleler; hakemler ve editörler tarafından değerlendirilir. Makaleleri değerlendiren hakemlerin isimleri yazarlara bildirilmez. Dergide, Türkçe veya İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri yayımlanmakta olup; teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve derleme türünde bilimsel çalışmalar yayımlanmamaktadır. İngilizce dilinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri yayımlanma önceliğine sahiptir. Dergiye yayımlanmak için gönderilen makalelerden herhangi bir değerlendirme ve başvuru ücreti alınmamaktadır.

---

## **ABOUT THE JOURNAL**

Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences (SDU J Nat Appl Sci) is a scientific research journal founded in 1995. SDU J Nat Appl Sci is a national and international indexed journal with referees, which has been published in the areas of engineering and architecture sciences, agriculture and forestry sciences and fundamental sciences three times in a year including in April, August and December, regularly since 2001. Articles submitted to the journal for publication are evaluated by referees, editorial board and editor. Names of referees evaluating the articles aren't informed to the authors (Blind peer review). The full-length original research articles written in Turkish or English language are published, but technical notes, letters to the editors, expositions and surveys are not published in the journal. The full-length original scientific research articles written in English language have the priority of publication. The Journal of Natural and Applied Sciences does not charge any publication or processing fee.





## SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

### İMTİYAZ SAHİBİ

**İlker Hüseyin ÇARIKÇI**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi Adına (Rektör)

### BAS EDİTÖR

**Şule Sultan UĞUR**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

### EDİTÖRLER

**Ebru ÇUBUK DEMİRALAY**, Doç.Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
(Enstitü Müdür Yardımcısı)  
**Hasan KÖSEÖĞLU**, Doç.Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
(Enstitü Müdür Yardımcısı)  
**Yasemin COŞKUN**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Ayşenur TUNCUK**, Öğr.Gör.  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**,  
Dr.Öğr.Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Cengiz GAZELOĞLU**, Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Oğuz YAYLA**, Doç. Dr.  
Hacettepe Üniversitesi  
**Özgür KOŞKAN**, Doç. Dr.  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üni.

**Rağbet Ezgi DURAN**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Savaş ÖZÜN**, Dr.Öğr.Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Sedat AKLEYLEK**, Doç. Dr.  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
**Utku KÖSE**, Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Yasin TUNCER**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi

### DANIŞMA KURULU

**Abdullah ÖZSOY**, Prof. Dr.  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.  
**Ahmet Ali İŞILDAR**, Prof. Dr.  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.  
**Ayşegül ÖKSÜZ**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Bahri KARLI**, Prof. Dr.  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.  
**Erdoğan KÜÇÜKÖNER**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Ersan AKYILDIZ**, Prof. Dr.  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
**Ersin YÜCEL**, Prof. Dr.  
Anadolu Üniversitesi

**Gerhard-Wilhelm WEBER**, Prof. Dr.  
Poznan Teknoloji Üniversitesi  
**Güven ÖNBİLGİN**, Prof. Dr.  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
**Mehmet POLAT**, Prof. Dr.  
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü  
**Metin AYDOĞDU**, Prof. Dr.  
Trakya Üniversitesi  
**Muhsin KONUK**, Prof. Dr.  
Üsküdar Üniversitesi  
**M. Zakir KANBUR**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Osman ÇETİNKAYA**, Prof. Dr.  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.

**Serdar CARUS**, Prof. Dr.  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.  
**Serpil PEHLİVAN**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Şeref SAĞIROĞLU**, Prof. Dr.  
Gazi Üniversitesi  
**Tolga TAŞDİZEN**, Doç. Dr.  
Utah Üniversitesi  
**Urfat NURİYEV**, Prof. Dr.  
Ege Üniversitesi

### TEKNİK EDİTÖRLER

**Mert ŞEKERCİ**, Arş. Gör. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Damla GÜVERCİN**, Arş. Gör. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Ekinhan ERİŞKİN**, Arş. Gör.  
Süleyman Demirel Üniversitesi

### BÜRO İŞLERİ

**Uğur KARATEPE**, Memur  
Süleyman Demirel Üniversitesi

### KAPAK TASARIM

**Mehmet ÖZKARTAL**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Mehmet Nuri KIVRAK**

**PRIVILEGE OWNER**

**İlker Hüseyin ÇARIKÇI**, Prof. Dr.  
On Behalf of Süleyman Demirel University (President)

**EDITOR IN CHIEF**

**Şule Sultan UĞUR**, Assoc. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University (Director of the Institute)

**EDITORS**

**Ebru ÇUBUK DEMİRALAY**, Assoc. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
(Associate Director of the Institute)  
**Hasan KÖSEOĞLU**, Assoc. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
(Associate Director of the Institute)  
**Yasemin COŞKUN**, Assoc. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Ayşenur TUNCUK**, Teach. Asst. Dr.  
Süleyman Demirel University

**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**,  
Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Cengiz GAZELOĞLU**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Oğuz YAYLA**, Assoc. Prof. Dr.  
Hacettepe University  
**Özgür KOŞKAN**, Assoc. Prof. Dr.  
Isparta University of Applied Sciences

**Rağbet Ezgi DURAN**, Assoc. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Savaş ÖZÜN**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Sedat AKLEYLEK**, Assoc. Prof. Dr.  
Ondokuz Mayıs University  
**Utku KÖSE**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Yasin TUNCER**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University

**ADVISORY BOARD**

**Abdullah ÖZSOY**, Prof. Dr.  
Isparta University of Applied Sciences  
**Ahmet Ali İŞILDAR**, Prof. Dr.  
Isparta University of Applied Sciences  
**Ayşegül ÖKSÜZ**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Bahri KARLI**, Prof. Dr.  
Isparta University of Applied Sciences  
**Erdoğan KÜÇÜKÖNER**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Ersan AKYILDIZ**, Prof. Dr.  
Middle East Technical University  
**Ersin YÜCEL**, Prof. Dr.  
Anadolu University

**Gerhard-Wilhelm WEBER**, Prof. Dr.  
Poznan University of Technology  
**Güven ÖNBİLGİN**, Prof. Dr.  
Ondokuz Mayıs University  
**Mehmet POLAT**, Prof. Dr.  
İzmir Institute of Technology  
**Metin AYDOĞDU**, Prof. Dr.  
Trakya University  
**Muhsin KONUK**, Prof. Dr.  
Üsküdar University  
**M. Zakir KANBUR**, Assoc. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Osman ÇETİNKAYA**, Prof. Dr.  
Isparta University of Applied Sciences

**Serdar CARUS**, Prof. Dr.  
Isparta University of Applied  
Sciences  
**Serpil PEHLİVAN**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Şeref SAĞIROĞLU**, Prof. Dr.  
Gazi University  
**Tolga TAŞDİZEN**, Assoc. Prof. Dr.  
University of Utah  
**Urfat NURİYEV**, Prof. Dr.  
Ege University

**TECHNICAL EDITORS**

**Mert ŞEKERCİ**, Res. Asst. Dr.  
Süleyman Demirel University

**Damla GÜVERCİN**, Res. Asst. Dr.  
Süleyman Demirel University

**Ekinhan ERİŞKİN**, Res. Asst.  
Süleyman Demirel University

**OFFICE WORK**

**Uğur KARATEPE**, Staff  
Süleyman Demirel University

**COVER DESIGN**

**Mehmet ÖZKARTAL**, Assoc. Prof. Dr. **Mehmet Nuri KIVRAK**  
Süleyman Demirel University

|  |         |
|--|---------|
| Common Fixed Point Theorems via Implicit Contractions in Soft Quasi Metric Spaces.....   | 1-5     |
| <i>Esnek Simetrik Olmayan Metrik Uzaylarda Kapalı Büzülmeler yoluyla Ortak Sabit Nokta Teoremleri</i>  |         |
| <b>Nurcan BİLGİLİ GUNGOR</b>   |         |
| Güç Sistemlerinde Geçici Hal Kararsızlığının Arıza Öncesi Fazör Ölçümleri Kullanarak Karar Ağacı Tabanlı Kestirimi.....  | 6-14    |
| <i>Early Prediction of Transient Instabilities Based on Pre-Fault Phasor Measurements using Decision Tree-based Methods</i>  |         |
| <b>Can Berk SANER, Mert KESİCİ, Mohammed MAHDI, Yusuf YASLAN, V. M. İstemihan GENÇ</b>   |         |
| Mn İçeriğinin Mn <sub>50-x</sub> Ni <sub>41+x</sub> Sn <sub>9</sub> (x = 0, 2, 4) Manyetik Şekil Hafızalı Alaşımlarının Termal ve Manyetik Özelliklerine Etkisi..... | 15-19   |
| <i>The Effect of Mn Content on Thermal and Magnetic Properties of Mn<sub>50-x</sub>Ni<sub>41+x</sub>Sn<sub>9</sub> (x = 0, 2, 4) Magnetic Shape Memory Alloys</i>    |         |
| <b>Merivan ŞAŞMAZ</b>  |         |
| Transkriptom Verisi ve Omik Araçları Kullanılarak Otoimmün Hastalıklar ile İnsan Bağırsak Mikrobiyotası Arasındaki İlişkinin Analizi.....                            | 20-29   |
| <i>Analysis of Autoimmune Diseases-Human Gut Microbiota Association Using Transcriptome Data and Omic Tools</i>  |         |
| <b>Tuba SEVİMOĞLU</b>  |         |
| Doğal Lif Takviyeli Kompozitlerin Burkulma Davranışına Deniz Suyunun Etkisi.....   | 30-39   |
| <i>The Effect of Seawater on Buckling Behavior of Natural Fiber Reinforced Composites</i>  |         |
| <b>Ayşe ÖNDÜRÜCÜ, Mustafa MUZOĞLU</b>  |         |
| New Entropy Measures Based on Neutrosophic Set and Their Applications to MultiCriteria Decision Making.....  | 40-45   |
| <i>Neutrosophic Küme Üzerinde Yeni Entropi Ölçüsü ve Çok Kriterli Karar Verme Uygulamaları</i>   |         |
| <b>Ali AYDOĞDU, Rıdvan ŞAHİN</b>   |         |
| Assessment of Aflatoxin M <sub>1</sub> Concentrations During Production and Long Storage of Salted (Tuzlu) Yogurt.....   | 46-51   |
| <i>Tuzlu Yoğurdun Üretimi ve Uzun Süre Depolanması Sırasında Aflatoksin M<sub>1</sub> Konsantrasyonundaki Değişiklikler</i>  |         |
| <b>Zehra ALBAY, Bedia ŞİMŞEK</b>   |         |
| Bazı Ticari Kitler Kullanılarak Et Ürünlerindeki Tavuk ve Sığır Eti Miktarının Belirlenmesi.....   | 52-58   |
| <i>Determination The Proportion of Chicken and Beef In Meat Products Using Some Commercial Kits</i>  |         |
| <b>Muhammet KAYA, Ayşegül ARIKAN ASAN, Şafak BAŞIAÇIK KARAKOÇ</b>  |         |
| <i>f(R)</i> Gravitasyon Teorisinde Toz Bulutlu Konformal Düz Uzay-Zamanlar .....   | 59-65   |
| <i>Conformally Flat Space-Time with Dust Matter in <i>f(R)</i> Gravity</i>   |         |
| <b>Doğukan TAŞER</b>   |         |
| Zayıf Kaya Kütlesinde Açılan Dairesel Kesitli Bir Tünelde Radyal Deformasyonların Sayısal Modelleme ile Analizi.....   | 66-73   |
| <i>Numerical Modelling Analysis of Radial Deformations Around a Circular Tunnel Excavated in Weak Rock Masses</i>  |         |
| <b>Alaattin SAKCALI, Hüseyin YAVUZ</b>   |         |
| Türkiye'deki İllerin Yaşam Endekslerine Göre Kümelenmesi .....   | 74-82   |
| <i>The Clustering of Cities in Turkey According to Indexes of Life Satisfaction</i>  |         |
| <b>Hasan BULUT</b>   |         |
| Nanokristal Co <sub>70</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>15</sub> Toz Alaşımların Yapısal, Termal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.....                            | 83-89   |
| <i>Investigation of Structural, Thermal and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> Powder Alloys</i>                    |         |
| <b>Bariş AVAR</b>  |         |
| A Research on Species Diversity and Ethno Botanical Utilization of <i>Lamiaceae</i> Family in Southern Turkey.....   | 90-107  |
| <i>Türkiye'nin Güneyinde Lamiaceae Ailesinin Tür Çeşitliliği ve Etnobotanik Kullanımı Üzerine Bir Araştırma</i>  |         |
| <b>İlker ÇİNBİLGEL, Yusuf KURT</b>   |         |
| Improvement in Estimating the Population Mean in Simple Random Sampling using Coefficient of Skewness of Auxiliary Attribute.....                                    | 108-112 |
| <i>Yardımcı Özniteliğin Çarpıklık Katsayısı Kullanılarak Basit Rastgele Örneklemede Kitle Ortalamasının Tahmin Edilmesindeki İyileşme</i>                            |         |
| <b>Tolga ZAMAN</b>   |         |

|  |         |
|--|---------|
| Kıyı Kumlarının Doğal Radyoaktivitesi ve Doz Dağılımı: Urla Örneği.....<br><i>Natural Radioactivity and Dose Distribution of Coastal Sands: Urla Sample</i><br><b>Filiz GÜR, Mehmet TARAKÇI</b>  | 113-118 |
| Chip Morphology in Turning of AZ91D Magnesium Alloy under Different Machining Conditions.....<br><i>Farklı İşleme Koşullarında AZ91D Magnezyum Alaşımının Tornalanmasında Talaş Morfolojisi</i><br><b>Suleyman Cinar CAGAN, Berat Baris BULDUM, Iskender OZKUL</b>   | 119-125 |
| DNA Microarray Gene Expression Data Classification Using SVM, MLP, and RF with Feature Selection<br>Methods Relief and LASSO.....<br><i>LASSO ve Relief Özellik Seçimi Yöntemleri ile DVM, ÇKA ve RO Ağ Yapıları Kullanılarak DNA Mikroçip Gen İfadesi<br/>Verisetlerinin Sınıflandırılması</i><br><b>Kıvanç GÜÇKIRAN, İsmail CANTÜRK, Lale ÖZYILMAZ</b>   | 126-132 |
| <i>Tuta absoluta</i> (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae) ile Mücadelede Toprakta Uygulanan Bazı<br>Pestisitlerin Etkisi.....<br><i>Effects of Some Pesticides Against Tuta absoluta (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae) by Soil Application</i><br><b>Mehmet MANAVOĞLU, Ali KAYAHAN, İsmail KARACA</b>   | 133-139 |
| The Effects of Different Ga Doping on Structural, Optical and Electrical Properties of CdO Films.....<br><i>CdO Filmlerinin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özellikleri Üzerine Farklı Ga Katkılamaşının Etkileri</i><br><b>Senem AYDOĞU, Gökhan ÇABUK, M. Burak ÇOBAN</b>  | 140-147 |
| Organofosfatlı Pestisitlerin Pilot Ölçekli Sulak Alan Reaktörlerinde Gideriminin İncelenmesi.....<br><i>Investigating Fate of Organophosphate Pesticides in Pilot Scale Wetland Reactors</i><br><b>Çağrı ŞAHİN, M. Ekrem KARPUCU</b>   | 148-156 |
| Sahil Kuşağında ICARDA-CIMMYT Ekmeklik Buğday Genotiplerinin Verim ve Bazı Kalite Özellikleri<br>Yönünden Karşılaştırılması.....<br><i>Comparing Yield and Quality of ICARDA- CIMMYT Bread Wheat Lines in The Coastal Belt</i><br><b>Ali KOÇ, İlknur AKGÜN</b>   | 157-162 |
| Tip II Genelleştirilmiş Çan Şekli Bulanık Sayısının Tip II Parametrik Yamuk Bulanık Sayı Yakınsanması.....<br><i>Type II Parametric Trapezoidal Approximation of Type II Generalized Bell-Shaped Fuzzy Number</i><br><b>Sinem PEKER, Efendi N. NASİBOV</b>   | 163-169 |
| Tiyofen ve Furan Halkaları İçeren Makrosiklik Bileşiklerin Sentezleri ve Antimikrobiyal Özelliklerinin<br>İncelenmesi.....<br><i>Synthesis and Analysis of Antimicrobial Properties of Macrocyclic Compounds Containing Thiophene and Furan<br/>Rings</i><br><b>Hafize ÖZCAN</b>   | 170-174 |
| Yüksek Tansiyon Tedavisinde Kullanılan Bazı İlaç Etken Maddelerinin UV/VIS Spektrofotometrik ve Yüksek<br>Basıncılı Sıvı Kromatografik (HPLC) Yöntemlerle İncelenmesi ve Elde Edilen Verilerin Kemometrik<br>Yöntemlerle Değerlendirilmesi.....<br><i>Investigation of Some Drugs Used in High Blood Pressure Treatment by UV/VIS Spectrophotometric and High<br/>Pressure Liquid Chromatographic (HPLC) Methods and Evaluation Of Obtained Data by Chemometric Methods</i><br><b>A. Hakan AKTAŞ, Uğur YAVAŞ</b> | 175-184 |
| Evaluating the Automat Usage for Bottom Hemming Operation in Terms of Process Time and Quality.....<br><i>Paça Kıvrma İşleminde Otomat Kullanımının İşlem Süresi ve Kalite Açısından İncelenmesi</i><br><b>Serkan Boz</b>  | 185-190 |
| Effects of Water Temperature on Catalase Activity and Malondialdehyde Level in Muscle, Mouth, and<br>Intestine Tissues of Doctor Fish ( <i>Garra rufa</i> ).....<br><i>Su Sıcaklığının Doktor Balık (Garra rufa) Türünün Kas, Ağız ve Bağırsak Dokularındaki Katalaz Aktivitesi ve<br/>Malondialdehit Düzeyleri Üzerine Etkileri</i><br><b>Kazım UYSAL, Yıldız ÇOLAK, Mustafa KAVASOĞLU</b>  | 191-194 |
| A Semi-stochastic Numerical Model of Adult Hippocampal Neurogenesis.....<br><i>Yetişkin Hipokampal Nörogenezinin Yarı-stokastik Nümerik Bir Modeli</i><br><b>Pınar Öz</b>  | 195-203 |
| Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılması.....<br><i>Preparation of Supported Liquid Membranes, Characterization and Using in Separation Processes</i><br><b>Figen ILGAZ, Esengül KIR, Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU, Bülent DEDE</b>  | 204-211 |
| Yapıda HVAC Sistem Seçimi.....<br><i>HVAC System Selection on Structure</i><br><b>Uğur ÖZCAN</b>   | 212-217 |

|   |         |
|---|---------|
| Eğirdir Yöresinde Bulunan Linyit Kömürlerine Fizikokimyasal İşlemler Uygulanarak Elde Edilen Adsorbent ile Boyar Madde Gideriminin Araştırılması..... | 218-237 |
| <i>Investigation of Dye Removal With Adsorbent Obtained by Applying Physicochemical Processes to Lignite Coals in Egirdir Region</i>                  |         |
| <b>Saadet ACAR, Mehmet KILIÇ</b>  |         |
| Siber Terör ve DDoS.....  | 238-244 |
| <i>Cyber Terror and DDoS</i>  |         |
| <b>Süreyya ATASEVER, İlker ÖZÇELİK, Şeref SAĞIROĞLU</b>   |         |
| Acrylamide Content of Turkish Black Tea, Instant and Turkish Coffee Samples .....   | 245-250 |
| <i>Türk Siyah Çayı, Hazır Kahve ve Türk Kahvesi Örneklerinin Akrilamid İçeriği</i>  |         |
| <b>Hale SEÇİLMİŞ CANBAY, Mahmut DOĞANTÜRK, Yusuf YILMAZ</b>   |         |
| Effect of Estimation on Simple Linear Profile Monitoring under Non-normality.....   | 251-262 |
| <i>Normal Olmayan Dağılımlar Altında Tahminin Basit Doğrusal Profil İzleme Üzerine Etkisi</i>   |         |
| <b>Burcu AYTAÇOĞLU, Özlem TÜRKER BAYRAK</b>   |         |
| Effect of Rosin Modification on Bitumen and Hot Mix Asphalt.....  | 263-271 |
| <i>Reçine Kolofan Modifikasyonunun Bitüm ve Sıcak Karışım Asfalt Üzerindeki Etkisi</i>  |         |
| <b>Şebnem KARAHANÇER</b>  |         |
| Topolojik R-Modül Grupoid Örtüleri.....   | 272-276 |
| <i>Topological R-Module Groupoid Coverings</i>  |         |
| <b>Nazmiye ALEMDAR</b>  |         |

## Common Fixed Point Theorems via Implicit Contractions in Soft Quasi Metric Spaces

Nurcan BILGILI GUNGOR

Amasya University, Faculty of Science and Arts, Department of Mathematics, 05000, Amasya  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5069-5881>)

(Alınış / Received: 02.07.2018, Kabul / Accepted: 29.01.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 10.04.2019)

### Keywords

Common fixed point,  
Implicit contractions,  
Well posedness,  
Soft quasi metric space

### Abstract:

Some common fixed point results involving implicit contractions on soft quasi metric spaces are presented in this research article. Also, the well posedness property of the common fixed point problem of mappings is defined and a theorem is given about it. Finally, some fixed point results on soft G-metric spaces are indicated to be urgent outcomes of main theorems are given in this article .

## Esnek Simetrik Olmayan Metrik Uzaylarda Kapalı Büzülmeler yoluyla Ortak Sabit Nokta Teoremleri

### Anahtar Kelimeler

Ortak sabit nokta,  
Kapalı büzülmeler,  
İyi belirlenme,  
Esnek simetrik olmayan metrik  
uzay

### Özet:

Bu araştırma makalesinde, esnek simetrik olmayan metrik uzaylarda kapalı büzülmeler içeren bazı ortak sabit nokta sonuçları sunulmuştur. Ayrıca dönüşümlerin ortak sabit nokta probleminin well-posedness özelliği tanımlanmış ve bununla ilgili bir teorem verilmiştir. Son olarak, esnek G-metrik uzaylardaki bazı sabit nokta sonuçlarının, bu makalede verilen ana teoremlerin ivedi sonuçları olduğu gösterilmiştir.

### 1. Introduction

Throughout this paper, we follow the notations and definitions, used in [2], [3] and [4]. For the sake of completeness, we recall some basic definitions, notations and results.

**Definition 1.1.** ([2]) A mapping  $d : SE(\tilde{X}) \times SE(\tilde{X}) \rightarrow \mathbb{R}(E)^*$  is said to be a soft metric on  $\tilde{X}$  if  $d$  satisfies the following conditions:

(M1)  $d(\tilde{x}, \tilde{y}) \geq \bar{0}$ , for all  $\tilde{x}, \tilde{y} \in \tilde{X}$ .

(M2)  $d(\tilde{x}, \tilde{y}) = \bar{0}$  if and only if  $\tilde{x} = \tilde{y}$ ,

(M3)  $d(\tilde{x}, \tilde{y}) = d(\tilde{y}, \tilde{x})$ , for all  $\tilde{x}, \tilde{y} \in \tilde{X}$ ,

(M4)  $d(\tilde{x}, \tilde{y}) \leq d(\tilde{x}, \tilde{z}) + d(\tilde{z}, \tilde{y})$ , for all  $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z} \in \tilde{X}$ .

The soft set  $\tilde{X}$  with a soft metric  $d$  on  $\tilde{X}$  is said to be a soft metric space and is denoted by  $(\tilde{X}, d)$ .

**Definition 1.2.** ([2]) Let  $(\tilde{x}_n)$  be a sequence of soft elements in  $(\tilde{X}, d)$ . The sequences  $(\tilde{x}_n)$  is said to be convergent in  $(\tilde{X}, d)$ , if there is a soft element  $\tilde{x} \in \tilde{X}$  such that  $d(\tilde{x}_n, \tilde{x}) \rightarrow \bar{0}$  as  $n \rightarrow \infty$ .

A sequence  $(\tilde{x}_n)$  of soft elements in  $(\tilde{X}, d)$  is said to be Cauchy sequence in  $\tilde{X}$ , if for every  $\tilde{\varepsilon} \geq \bar{0}$ , there is a natural number  $m$  such that  $d(\tilde{x}_i, \tilde{x}_j) \leq \tilde{\varepsilon}$ , whenever  $i, j \geq m$ .

**Definition 1.3.** ([2]) A soft metric space  $(\tilde{X}, d)$  is said to be complete if every Cauchy sequence in  $\tilde{X}$  converges to some soft element of  $\tilde{X}$ .

**Definition 1.4.** ([3]) Let  $X$  be a nonempty set and  $E$  be the nonempty set of parameters. A mapping  $\tilde{G} : SE(\tilde{X}) \times SE(\tilde{X}) \times SE(\tilde{X}) \rightarrow \mathbb{R}(E)^*$  is said to be a soft generalized metric or soft G-metric on  $\tilde{X}$ , if  $\tilde{G}$  satisfies the following conditions:

( $\tilde{G}_1$ )  $\tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \bar{0}$ , if  $\tilde{x} = \tilde{y} = \tilde{z}$ ,

( $\tilde{G}_2$ )  $\tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{x}, \tilde{y}) \geq \bar{0}$ , for all  $\tilde{x}, \tilde{y} \in SE(\tilde{X})$  with  $\tilde{x} \neq \tilde{y}$

( $\tilde{G}_3$ )  $\tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{x}, \tilde{y}) \leq \tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ , for all  $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z} \in SE(\tilde{X})$  with  $\tilde{y} \neq \tilde{z}$ ,

( $\tilde{G}_4$ )  $\tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{z}, \tilde{y}) = \tilde{G}(\tilde{y}, \tilde{z}, \tilde{x}) = \dots$

( $\tilde{G}_5$ )  $\tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) \leq \tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{a}, \tilde{a}) + \tilde{G}(\tilde{a}, \tilde{y}, \tilde{z})$ , for all  $x, y, z, a \in SE(\tilde{X})$ .

The soft set  $\tilde{X}$  with a soft G-metric  $\tilde{G}$  on  $\tilde{X}$  is said to be a soft G-metric space and is denoted by  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$ .

**Proposition 1.5.** ([3]) For any soft metric  $d$  on  $\tilde{X}$ , we can construct a soft G-metric by the following mappings  $\tilde{G}_s$  and  $\tilde{G}_m$ :

(1)  $\tilde{G}_s(d)(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \frac{1}{3}(d(\tilde{x}, \tilde{y}) + d(\tilde{y}, \tilde{z}) + d(\tilde{x}, \tilde{z}))$ ,

(2)  $\tilde{G}_m(d)(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \max\{d(\tilde{x}, \tilde{y}) + d(\tilde{y}, \tilde{z}) + d(\tilde{x}, \tilde{z})\}$ ,

**Proposition 1.6.** ([3]) For any soft G-metric  $\tilde{G}$  on  $\tilde{X}$ , we can construct a soft metric  $d_{\tilde{G}}$  on  $\tilde{X}$  defined by

$$d_{\tilde{G}}(\tilde{x}, \tilde{y}) = \tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{y}) + \tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{x}, \tilde{y}). \quad (1)$$

**Definition 1.7.** ([3])  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  be a soft  $G$ -metric space and  $(\tilde{x}_n)$  be a sequence of soft elements in  $\tilde{X}$ . The sequence  $(\tilde{x}_n)$  is said to be soft  $G$ -convergent at  $\tilde{x}$  in  $\tilde{X}$ , if for every  $\tilde{\varepsilon} \geq \tilde{0}$ , chosen arbitrarily, there exists a natural number  $N = N(\tilde{\varepsilon})$  such that  $\tilde{0} \leq \tilde{G}(\tilde{x}_n, \tilde{x}_n, \tilde{x}) \leq \tilde{\varepsilon}$ , whenever  $n \geq N$ , i.e.,  $n \geq N \Rightarrow (\tilde{x}_n) \in B_{\tilde{G}}(\tilde{x}, \tilde{\varepsilon})$ .

We denote this by  $(\tilde{x}_n) \rightarrow \tilde{x}$  as  $n \rightarrow \infty$  or by  $\lim_{n \rightarrow \infty}(\tilde{x}_n) = \tilde{x}$ .

**Proposition 1.8.** ([3]) Let  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  be a soft  $G$ -metric space, for a sequence  $(\tilde{x}_n)$  in  $\tilde{X}$  and soft element  $\tilde{x}$ , then the followings are equivalent:

- (1)  $(\tilde{x}_n)$  is soft  $G$ -convergent to  $\tilde{x}$ ,
- (2)  $d_{\tilde{G}}(\tilde{x}_n, \tilde{x}) \rightarrow \tilde{0}$  as  $n \rightarrow \infty$ ,
- (3)  $\tilde{G}(\tilde{x}_n, \tilde{x}_n, \tilde{x}) \rightarrow \tilde{0}$  as  $n \rightarrow \infty$ ,
- (4)  $\tilde{G}(\tilde{x}_n, \tilde{x}, \tilde{x}) \rightarrow \tilde{0}$  as  $n \rightarrow \infty$ ,
- (5)  $\tilde{G}(\tilde{x}_n, \tilde{x}_m, \tilde{x}) \rightarrow \tilde{0}$  as  $n, m \rightarrow \infty$ .

**Definition 1.9.** ([3]) A soft  $G$ -metric space  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  is symmetric if

$$(\tilde{G}_6) \quad \tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{y}) = \tilde{G}(\tilde{x}, \tilde{x}, \tilde{y}) \text{ for all } \tilde{x}, \tilde{y} \in SE(\tilde{X}).$$

When  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  is a symmetric, many fixed point theorems on this space are particular cases of existing fixed point theorems in soft metric spaces. But for treating the non-symmetric case, Bilgili Gungor ([1]) introduced soft quasi-metric space and showed that non-symmetric soft  $G$ -metric space have a soft quasi-metric form and then many results on non-symmetric soft  $G$ -metric spaces can be reproduced from fixed point on soft quasi-metric spaces.

**Definition 1.10.** ([1]) Let  $E$  be the nonempty set of parameters,  $X$  be a nonempty set. If  $\tilde{Q} : SE(\tilde{X}) \times SE(\tilde{X}) \rightarrow \mathbb{R}(E)^*$  is a mapping which satisfies conditions,

- ( $\tilde{Q}_1$ )  $\tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{v}) = \tilde{0} \iff \tilde{u} = \tilde{v}$ ,
  - ( $\tilde{Q}_2$ )  $\tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{v}) \leq \tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{w}) + \tilde{Q}(\tilde{w}, \tilde{v})$ , for all  $\tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{w} \in SE(\tilde{X})$
- then it is said to be soft quasi-metric on  $\tilde{X}$ .

And  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  is said to be soft quasi metric space.

It is simple to see that any soft metric space is a soft quasi-metric space, but any soft quasi metric space is not soft metric space.

Taking to advantages of this definition Bilgili Gungor presented important results between soft  $G$ -metric spaces and soft quasi-metric spaces ( See [1]).

## 2. Material and Method

In the following we will define an implicit contraction mapping via soft real numbers inspired from the article of Popa and Patriciu ([5]).

**Definition 2.1.** Let  $\Delta$  be the set of all continuous functions  $L(\tilde{s}_1, \dots, \tilde{s}_6) : \mathbb{R}^6(E)^* \rightarrow \mathbb{R}(E)^*$  such that

- (L1) :  $L$  is nonincreasing in variable  $\tilde{s}_5$ ,
  - (L2) : There exists  $l_1 \in \Sigma$  so that for all  $\tilde{x}, \tilde{y} \geq \tilde{0}$ ,  $L(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{y}, \tilde{x}, \tilde{x} + \tilde{y}, \tilde{0}) \leq \tilde{0}$  means  $\tilde{x} \leq l_1(\tilde{y})$ ,
  - (L3) : There exists  $l_2 \in \Sigma$  so that for all  $\tilde{x}, \tilde{y} > \tilde{0}$ ,  $L(\tilde{x}, \tilde{x}, \tilde{0}, \tilde{0}, \tilde{x}, \tilde{y}) \leq \tilde{0}$  means  $\tilde{x} \leq l_2(\tilde{y})$ ,
- $\Sigma = \{\sigma : \sigma : \mathbb{R}(E)^* \rightarrow \mathbb{R}(E)^*, \sigma \text{ is nondecreasing functions, } \lim_{n \rightarrow \infty} \sigma^n(\tilde{s}) \leq \tilde{0} \text{ for each } \tilde{s} \geq \tilde{0}\}$ .

**Example 2.2.**  $L(\tilde{s}_1, \dots, \tilde{s}_6) \cong \tilde{s}_1 - \tilde{a}\tilde{s}_2 - \tilde{b}\tilde{s}_3 - \tilde{c}\tilde{s}_4 - \tilde{d}\tilde{s}_5 - \tilde{e}\tilde{s}_6$ , where  $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}, \tilde{d}, \tilde{e} \geq \tilde{0}, \tilde{a} + \tilde{b} + \tilde{c} + 2\tilde{d} + \tilde{e} \leq \tilde{1}$ .

(L1): Obviously.

(L2): Let  $\tilde{x}, \tilde{y} \geq \tilde{0}$  be and  $L(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{y}, \tilde{x}, \tilde{x} + \tilde{y}, \tilde{0}) \cong \tilde{x} - \tilde{a}\tilde{y} - \tilde{b}\tilde{y} - \tilde{c}\tilde{x} - \tilde{d}(\tilde{x} + \tilde{y}) \leq \tilde{0}$  which implies  $\tilde{x} \leq \frac{\tilde{a} + \tilde{b} + \tilde{d}}{1 - \tilde{c} - \tilde{d}}\tilde{y}$  and (L2) is satisfied for  $l_1(\tilde{s}) \cong \frac{\tilde{a} + \tilde{b} + \tilde{d}}{1 - (\tilde{c} + \tilde{d})}\tilde{s}$ .

(L3): Let  $\tilde{x}, \tilde{y} > \tilde{0}$  be and  $L(\tilde{x}, \tilde{x}, \tilde{0}, \tilde{0}, \tilde{x}, \tilde{y}) \cong \tilde{x} - \tilde{a}\tilde{x} - \tilde{d}\tilde{x} - \tilde{e}\tilde{y} \leq \tilde{0}$  which implies  $\tilde{x} \leq \frac{\tilde{e}}{1 - (\tilde{a} + \tilde{d})}\tilde{y}$  and (L3) is satisfied for  $l_2(\tilde{s}) \cong \frac{\tilde{e}}{1 - (\tilde{a} + \tilde{d})}\tilde{s}$ .

**Example 2.3.**  $L(\tilde{s}_1, \dots, \tilde{s}_6) \cong \tilde{s}_1 - \tilde{k} \max\{\tilde{s}_2, \dots, \tilde{s}_6\}$ , where  $\tilde{k} \in [\tilde{0}, \frac{\tilde{1}}{\tilde{2}})$ .

(L1): Obviously.

(L2): Let  $\tilde{x}, \tilde{y} \geq \tilde{0}$  be and  $L(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{y}, \tilde{x}, \tilde{x} + \tilde{y}, \tilde{0}) \cong \tilde{x} - \tilde{k} \max\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{x} + \tilde{y}\} \leq \tilde{0}$ . Thus,  $\tilde{x} \leq \frac{\tilde{k}}{1 - \tilde{k}}\tilde{y}$  and (L2) is satisfied for  $l_1(\tilde{s}) \cong \frac{\tilde{k}}{1 - \tilde{k}}\tilde{s}$ .

(L3): Let  $\tilde{x}, \tilde{y} > \tilde{0}$  be and  $L(\tilde{x}, \tilde{x}, \tilde{0}, \tilde{0}, \tilde{x}, \tilde{y}) \cong \tilde{x} - \tilde{k} \max\{\tilde{x}, \tilde{y}\} \leq \tilde{0}$ . If  $\tilde{x} > \tilde{y}$ , then  $\tilde{x}(1 - \tilde{k}) \leq \tilde{0}$ , a contradiction. Hence  $\tilde{x} \leq \tilde{y}$  which implies  $\tilde{x} \leq \tilde{k}\tilde{y}$  and (L3) is satisfied for  $l_2(\tilde{s}) \cong \tilde{k}\tilde{s}$ .

## 3. Results

In the following, we prove the existence and uniqueness of a common fixed point of operators that provide specific inequalities via implicit contractions.

**Lemma 3.1.** Let  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be a soft quasi-metric space and  $h, \rho : (\tilde{X}, \tilde{Q}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  satisfying

$$L(\tilde{Q}(h\tilde{u}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, h\tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{v}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{v}, h\tilde{u})) \leq \tilde{0}, \forall \tilde{u}, \tilde{v} \in \tilde{X} \quad (2)$$

and  $L$  satisfying property (L3). In this case,  $h$  and  $\rho$  have at most one point of coincidence.

*Proof.* We assume that  $h$  and  $\rho$  have two distinct point of coincidence  $\tilde{x}$  and  $\tilde{y}$ . In this case, there exist  $\tilde{p}, \tilde{r} \in \tilde{X}$  so that  $\tilde{x} \cong h\tilde{p} \cong \rho\tilde{p}$  and  $\tilde{y} \cong h\tilde{r} \cong \rho\tilde{r}$ . Then by using (2) we get

$$L(\tilde{Q}(h\tilde{p}, h\tilde{r}), \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r}), \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{r}, h\tilde{r}), \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{r}), \tilde{Q}(\rho\tilde{r}, \rho\tilde{p})) \leq \tilde{0}, \quad (3)$$

so

$$L(\tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r}), \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r}), 0, 0, \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r}), \tilde{Q}(\rho\tilde{r}, \rho\tilde{p})) \leq \tilde{0}. \quad (4)$$

By the property (L3) of  $L$ , we get

$$\tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r}) \leq l_2(\tilde{Q}(\rho\tilde{r}, \rho\tilde{p})). \quad (5)$$

Similarly, we get

$$\tilde{Q}(\rho\tilde{r}, \rho\tilde{p}) \leq l_2(\tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r})). \quad (6)$$

With using (5), (6),  $l$  is nondecreasing and  $l(t) < t$  for  $t > 0$ ,

$$0 < \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r}) \leq l_2(\tilde{Q}(\rho\tilde{r}, \rho\tilde{p})) \leq l_2^2(\tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r})) < \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{r}). \quad (7)$$

This is a contradiction and  $\rho\tilde{p} \cong \rho\tilde{r}$ . Thus,  $\tilde{x} \cong h\tilde{p} \cong \rho\tilde{p} \cong \rho\tilde{r} \cong h\tilde{r} \cong \tilde{y}$ . □

**Theorem 3.2.** Let  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be a soft quasi-metric space and  $h, \rho : (\tilde{X}, \tilde{Q}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  satisfying

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, h\tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{v}, h\tilde{v}), \\ \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{v}, h\tilde{u})) \leq \tilde{0}, \forall \tilde{u}, \tilde{v} \in \tilde{X} \end{aligned} \quad (8)$$

and

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(h\tilde{u}, \rho\tilde{u}), \\ \tilde{Q}(h\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, h\tilde{v})) \leq \tilde{0}, \forall \tilde{u}, \tilde{v} \in \tilde{X} \end{aligned} \quad (9)$$

for  $L \in \Delta$ . Accept that  $\rho(\tilde{X})$  is a soft complete quasi metric subspace of  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  and  $h(\tilde{X}) \subset \rho(\tilde{X})$ . So  $h$  and  $\rho$  have a unique point of coincidence. Besides, if  $h$  and  $\rho$  are weakly compatible, in this case  $h$  and  $\rho$  have a unique common fixed point.

*Proof.* Let  $\tilde{u}_0 \in SE(\tilde{X})$  be an arbitrary soft element and because of  $h(\tilde{X}) \subset \rho(\tilde{X})$ , there is  $\tilde{u}_1 \in SE(\tilde{X})$  such that  $h\tilde{u}_0 \cong \rho\tilde{u}_1$ . In this way, we get  $\tilde{u}_{n+1} \in SE(\tilde{X})$  and  $h\tilde{u}_n \cong \rho\tilde{u}_{n+1}$ . Thus, by using (8) we obtain

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}_{n-1}, h\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, h\tilde{u}_{n-1}), \\ \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, h\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, h\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, h\tilde{u}_{n-1})) \leq \tilde{0}, \end{aligned} \quad (10)$$

that is,

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n+1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(S\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_n), \\ \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, h\tilde{u}_{n+1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_{n+1}), \tilde{0}) \leq \tilde{0}. \end{aligned} \quad (11)$$

From (L1) and  $(\tilde{Q}_2)$ , we obtain

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n+1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(S\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_n), \\ \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, h\tilde{u}_{n+1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_n) + \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n+1}), \tilde{0}) \leq \tilde{0}. \end{aligned} \quad (12)$$

By (L2), we have

$$\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n+1}) \leq l_1(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_n)). \quad (13)$$

If we continue similar way, we get

$$\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n+1}) \leq l_1^n(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_0, \rho\tilde{u}_1)). \quad (14)$$

So with using  $(\tilde{Q}_2)$ , for  $m > n$ ,

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_m) &\leq \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n+1}) + \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_{n+2}) + \\ &\quad \dots + \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{m-1}, \rho\tilde{u}_m) \\ &\leq (l_1^n + l_1^{n+1} + \dots + l_1^{m-1})(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_0, \rho\tilde{u}_1)) \\ &\leq \frac{l_1^m}{1-l_1}(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_0, \rho\tilde{u}_1)), \end{aligned} \quad (15)$$

which means that  $\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_m) \rightarrow \tilde{0}$ . So  $\{\rho\tilde{u}_n\}$  is a right-Cauchy sequence.

Now, by using (9) we get

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}_n, h\tilde{u}_{n-1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}), \\ \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, h\tilde{u}_{n-1})) \leq \tilde{0}, \end{aligned} \quad (16)$$

that is,

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}), \\ \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_{n-1}), \tilde{0}) \leq \tilde{0}. \end{aligned} \quad (17)$$

From (L1) and  $(\tilde{Q}_2)$ , we obtain

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}), \\ \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_n) + \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}), \tilde{0}) \leq \tilde{0}. \end{aligned} \quad (18)$$

By (L2), we have

$$\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_n) \leq l_1(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1})). \quad (19)$$

If we continue similar way, we get

$$\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n+1}, \rho\tilde{u}_n) \leq l_1^n(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_1, \rho\tilde{u}_0)). \quad (20)$$

So with using  $(\tilde{Q}_2)$ , for  $n > m$ ,

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_m) &\leq \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_{n-1}) + \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_{n-2}) + \\ &\quad \dots + \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{m+1}, \rho\tilde{u}_m) \\ &\leq (l_1^{n-1} + l_1^{n-2} + \dots + l_1^m)(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_1, \rho\tilde{u}_0)) \\ &\leq \frac{l_1^m}{1-l_1}(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_1, \rho\tilde{u}_0)), \end{aligned} \quad (21)$$

which means that  $\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_m) \rightarrow \tilde{0}$ . So  $\{\rho\tilde{u}_n\}$  is a left-Cauchy sequence.

Therefore,  $\{\rho\tilde{u}_n\}$  is a Cauchy sequence. Because of  $\rho(\tilde{X})$  is completeness, there is a point  $\tilde{x} \cong \rho\tilde{p}$  in  $\rho(\tilde{X})$  so that  $\rho\tilde{u}_n \rightarrow \tilde{x} \cong \rho\tilde{p}$  as  $n \rightarrow \infty$ . Now, we shall see  $h\tilde{p} \cong \rho\tilde{p}$ . Indeed, if we choose  $\tilde{u} = \tilde{u}_n$  and  $\tilde{v} = \tilde{p}$  in (8),

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}_{n-1}, h\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, h\tilde{u}_{n-1}), \\ \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, h\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{u}_{n-1})) \leq \tilde{0}, \end{aligned} \quad (22)$$

this is

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, h\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, \rho\tilde{u}_n), \\ \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_{n-1}, h\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, \rho\tilde{u}_n)) \leq \tilde{0}. \end{aligned} \quad (23)$$

In case of the limit  $n \rightarrow \infty$ , we get

$$L(\tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{p}), 0, 0, \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{p}), \tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{p}), 0) \leq \tilde{0}. \quad (24)$$

From the property (L2) of  $L$ , we get  $\tilde{Q}(\rho\tilde{p}, h\tilde{p}) \cong \tilde{0}$  which means  $\rho\tilde{p} \cong h\tilde{p}$ . So  $\tilde{k} \cong h\tilde{p} \cong \rho\tilde{p}$  is a point of coincidence. If we use Lemma 3.1,  $\tilde{k}$  is the unique point of coincidence. Furthermore, assume that  $h$  and  $\rho$  are weakly compatible. From Lemma 3.1,  $h$  and  $\rho$  have a unique common fixed point.  $\square$

If  $\rho$  replace with the identity function in Theorem 3.2, the following corollary is obtained.

**Corollary 3.3.** Let  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be a complete soft quasi-metric space and  $h : (\tilde{X}, \tilde{Q}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  satisfying

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{v}), \tilde{Q}(\tilde{u}, h\tilde{u}), \tilde{Q}(\tilde{v}, h\tilde{v}), \\ \tilde{Q}(\tilde{u}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\tilde{v}, h\tilde{u})) \leq \tilde{0}, \forall \tilde{u}, \tilde{v} \in \tilde{X} \end{aligned} \quad (25)$$

and

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{v}), \tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{v}), \tilde{Q}(h\tilde{u}, \tilde{u}), \\ \tilde{Q}(h\tilde{u}, \tilde{v}), \tilde{Q}(\tilde{u}, h\tilde{v})) \leq \tilde{0}, \forall \tilde{u}, \tilde{v} \in \tilde{X} \end{aligned} \quad (26)$$

where  $L \in \Delta$ . Then  $h$  has a unique fixed point.



We shall give the following corollary related to Ciric contraction type in [6] with choosing  $L$  as given in Example 2.3 and applying Theorem 3.2.

**Corollary 3.4.** Let  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be a soft quasi-metric space and  $h, \rho : (\tilde{X}, \tilde{Q}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  satisfying

$$\tilde{Q}(h\tilde{u}, h\tilde{v}) \leq k \max\{\tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, h\tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{v}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, h\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{v}, h\tilde{u})\}, \forall \tilde{u}, \tilde{v} \in \tilde{X} \quad (27)$$

and

$$\tilde{Q}(h\tilde{u}, h\tilde{v}) \leq k \max\{\tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(h\tilde{u}, \rho\tilde{u}), \tilde{Q}(h\tilde{u}, \rho\tilde{v}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, h\tilde{v})\}, \forall \tilde{u}, \tilde{v} \in \tilde{X} \quad (28)$$

for  $k \in [0, \frac{1}{2})$ . Accept that  $\rho(\tilde{X})$  is a soft complete quasi metric subspace of  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  and  $h(\tilde{X}) \subset \rho(\tilde{X})$ . So  $h$  and  $\rho$  have a unique point of coincidence. Furthermore, if  $h$  and  $\rho$  are weakly compatible, in this case  $h$  and  $\rho$  have a unique common fixed point.

**Example 3.5.** Let  $\tilde{\mathbb{R}}$  be the soft real set equipped with the soft quasi metric

$$\tilde{Q}(\tilde{x}, \tilde{y}) = \begin{cases} \tilde{y} - \tilde{x} & \text{if } \tilde{x} \leq \tilde{y}, \\ \bar{1} & \text{if } \tilde{x} > \tilde{y}. \end{cases} \quad (29)$$

$(\tilde{\mathbb{R}}, \tilde{Q}, E)$  is a complete soft quasi metric space and if the mapping  $h : (\tilde{\mathbb{R}}, \tilde{Q}, E) \rightarrow (\tilde{\mathbb{R}}, \tilde{Q}, E)$  is chosen as  $h : SE(\tilde{\mathbb{R}}) \rightarrow SE(\tilde{\mathbb{R}})$ ,  $h(\tilde{x}) = \bar{c}$ , for any constant  $c \in \mathbb{R}$ . If  $\rho$  replace with the identity function in Theorem 3.2 and  $L \in \Delta$  is chosen in Example 2.3, then the mapping  $h$  satisfies the inequalities 8 and 9. Thus, all conditions of Corollary 3.3 is satisfied and so  $h$  has a unique fixed point. Indeed,  $\bar{c}$  is a soft real number which is unique fixed point of  $h$ .

### 3.1. Well posedness in soft quasi-metric spaces

In the following, the subject of the well-posedness in soft quasi-metric spaces are presented taking into account other work done in this area (see [[7]], [[8]] and [[9]]).

**Definition 3.6.** Let  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be a soft quasi-metric space and  $h : (\tilde{X}, \tilde{Q}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be a given mapping. When the following conditions satisfy, we say the fixed point problem of  $f$  is said to be well posed.

- (1)  $\tilde{u}_0 \in \tilde{X}$  is the unique fixed point of  $h$ ,
- (2)  $(\tilde{u}_n) \subseteq \tilde{X}$  is any sequence with  $\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) \cong \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, h\tilde{u}_n) \cong \bar{0}$ , then we get  $\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_0, \tilde{u}_n) \cong \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \tilde{u}_0) \cong \bar{0}$ .

**Definition 3.7.** Let  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be a soft quasi-metric space and  $h, \rho : (\tilde{X}, \tilde{Q}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be given mappings. When the following conditions satisfy, we say the common fixed point problem of  $h$  and  $\rho$  is said to be well posed:

- (1)  $\tilde{u}_0 \in \tilde{X}$  is the unique common fixed point of  $h$  and  $\rho$ ,
- (2)  $(\tilde{u}_n) \subseteq \tilde{X}$  is any sequence with

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) \cong \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, h\tilde{u}_n) \cong \bar{0} \quad \text{and} \quad (30)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) \cong \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n) \cong \bar{0},$$

then we get  $\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_0, \tilde{u}_n) \cong \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \tilde{u}_0) \cong \bar{0}$ .

**Definition 3.8.** Let  $L(\tilde{s}_1, \dots, \tilde{s}_6) : \mathbb{R}^6(E)^* \rightarrow \mathbb{R}(E)^*$  be a mapping. It is said to  $L$  has property  $(L_k)$  if  $L(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{y}, \tilde{z}, \tilde{y}, \tilde{x}) \leq \bar{0}$  and  $L(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{y}, \tilde{z}, \tilde{x}, \tilde{y}) \leq \bar{0}$  for all  $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z} \geq \bar{0}$ , then there exists  $k \in (0, 1)$  such that  $\tilde{x} \leq k \max\{\tilde{y}, \tilde{z}\}$ .

**Theorem 3.9.** Let  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  be a soft quasi-metric space and  $h, \rho : (\tilde{X}, \tilde{Q}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$  satisfy hypotheses of Theorem 3.2 and  $L$  has property  $(L_k)$ . In this case, the common fixed point problem  $h$  and  $\rho$  is well posed.

*Proof.* Using Theorem 3.2,  $h$  and  $\rho$  have a unique common fixed point  $\tilde{u}$ . Let  $\{\tilde{u}_n\} \in \tilde{X}$  be a sequence such that

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) &\cong \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, h\tilde{u}_n) \cong \bar{0} \\ &\text{and} \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) &\cong \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n) \cong \bar{0}. \end{aligned} \quad (31)$$

Now, by using (9) we get that

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}, h\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(h\tilde{u}, \rho\tilde{u}), \\ \tilde{Q}(h\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}, h\tilde{u}_n)) \leq \bar{0}, \end{aligned} \quad (32)$$

so

$$L(\tilde{Q}(\tilde{u}, h\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n), \bar{0}, \tilde{Q}(\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n), \tilde{Q}(\tilde{u}, h\tilde{u}_n)) \leq \bar{0}. \quad (33)$$

And by using  $(L_k)$  property of  $L$ , we have

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(\tilde{u}, h\tilde{u}_n) &\leq k \max\{\tilde{Q}(\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n), \bar{0}\} \\ &\leq k \tilde{Q}(\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n) \end{aligned} \quad (34)$$

From  $(\tilde{Q}_2)$  and (34), we get

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{u}_n) &\leq \tilde{Q}(\tilde{u}, h\tilde{u}_n) + \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) \\ &\leq k \tilde{Q}(\tilde{u}, \rho\tilde{u}_n) + \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) \\ &\leq k[\tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{u}_n) + \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n)] + \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n). \end{aligned} \quad (35)$$

Hence,

$$\tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{u}_n) \leq \frac{k}{1-k} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n) + \frac{1}{1-k} \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n). \quad (36)$$

If we take limit as  $n \rightarrow \infty$ , we get  $\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{u}_n) \cong \bar{0}$ .

Similarly, if we use (9) again, we get that

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}_n, h\tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}), \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \rho\tilde{x}_n), \\ \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, h\tilde{u})) \leq \bar{0}, \end{aligned} \quad (37)$$

so

$$\begin{aligned} L(\tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}), \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n), \\ \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}), \tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u})) \leq \bar{0}, \end{aligned} \quad (38)$$

And by using  $(L_k)$  property of  $L$ , we have

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}) &\leq k \max\{\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}), \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n)\} \\ &\leq k[\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}) + \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n)] \end{aligned} \quad (39)$$

From  $(\tilde{Q}_2)$  and (39), we get

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \tilde{u}) &\leq \tilde{Q}(\tilde{u}_n, h\tilde{u}_n) + \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}) \\ &\leq \tilde{Q}(\tilde{u}_n, h\tilde{u}_n) + k[\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}) + \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n)] \\ &\leq \tilde{Q}(\tilde{u}_n, h\tilde{u}_n) + k[\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) + \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \tilde{u}) \\ &\quad + \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) + \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n)]. \end{aligned} \quad (40)$$

Hence,

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \tilde{u}) &\leq \frac{1}{1-k} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, h\tilde{u}_n) \\ &+ \frac{k}{1-k} [\tilde{Q}(\rho\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) + \tilde{Q}(h\tilde{u}_n, \tilde{u}_n) + \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \rho\tilde{u}_n)]. \end{aligned} \tag{41}$$

If we take limit as  $n \rightarrow \infty$ , we get  $\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(\tilde{u}_n, \tilde{u}) \cong \tilde{0}$ . Thus, proof is completed.  $\square$

### 3.2. Results on soft G-metric spaces

In this section, we obtain some consequences of our main theorems.

**Corollary 3.10.** *Let  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  be a soft G-metric space and  $h, \rho : (\tilde{X}, \tilde{G}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  satisfying*

$$\begin{aligned} L(\tilde{G}(h\tilde{u}, h\tilde{v}, h\tilde{v}), \tilde{G}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}, \rho\tilde{v}), \tilde{G}(\rho\tilde{u}, h\tilde{u}, h\tilde{u}), \\ \tilde{G}(\rho\tilde{v}, h\tilde{v}, h\tilde{v}), \tilde{G}(\rho\tilde{u}, h\tilde{v}, h\tilde{v}), \tilde{G}(\rho\tilde{v}, h\tilde{u}, h\tilde{u})) \leq \tilde{0}, \end{aligned} \tag{42}$$

and

$$\begin{aligned} L(\tilde{G}(h\tilde{u}, h\tilde{v}, h\tilde{v}), \tilde{G}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}, \rho\tilde{v}), \tilde{G}(\rho\tilde{u}, \rho\tilde{v}, \rho\tilde{v}), \\ \tilde{G}(h\tilde{u}, \rho\tilde{u}, \rho\tilde{u}), \tilde{G}(h\tilde{u}, \rho\tilde{v}, \rho\tilde{v}), \tilde{G}(\rho\tilde{u}, h\tilde{v}, h\tilde{v})) \leq \tilde{0}, \end{aligned} \tag{43}$$

for all  $\tilde{u}, \tilde{v} \in \tilde{X}$  where  $L \in \Delta$ . Accept that  $\rho(\tilde{X})$  is a soft G-complete metric subspace of  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  and  $h(\tilde{X}) \subset \rho(\tilde{X})$ . Thus  $h$  and  $\rho$  have a unique point of coincidence. Besides, if  $h$  and  $\rho$  are weakly compatible, then  $h$  and  $\rho$  have a unique common fixed point.

*Proof.* If we choose  $\tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{v}) = \tilde{G}(\tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{v})$ ,  $\tilde{Q}$  is a soft quasi-metric and also  $(\rho(\tilde{X}), \tilde{Q}, E)$  is a soft complete quasi-metric subspace of  $(\tilde{X}, \tilde{Q}, E)$ . Then we obtain the hypothesis of Theorem 3.2 and the result gets from Theorem 3.2.  $\square$

Now, we define the notion of the well posedness on soft G-metric spaces.

**Definition 3.11.** Let  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  be a soft G-metric space and  $h, \rho : (\tilde{X}, \tilde{G}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  be given mappings. When the following conditions satisfy, we say the common fixed point problem of  $h$  and  $\rho$  is said to be well posed:

- (1)  $\tilde{u}_0 \in \tilde{X}$  is the unique common fixed point of  $h$  and  $\rho$ ,
- (2)  $(\tilde{u}_n) \subseteq \tilde{X}$  is any sequence with

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{G}(\tilde{u}_n, \tilde{f}u_n, \tilde{h}u_n) \cong \tilde{0} \text{ and } \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{G}(\tilde{u}_n, \tilde{g}u_n, \tilde{\rho}u_n) \cong \tilde{0}, \tag{44}$$

then we get  $\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{G}(\tilde{u}_n, \tilde{u}_0, \tilde{u}_0) \cong \tilde{0}$ .

**Corollary 3.12.** *Let  $(\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  be a soft G-metric space and  $h, \rho : (\tilde{X}, \tilde{G}, E) \rightarrow (\tilde{X}, \tilde{G}, E)$  satisfy hypotheses of Corollary 3.3 and  $L$  has property  $(L_k)$ . Then, the common fixed point problem  $h$  and  $\rho$  is well posed.*

*Proof.* If we choose  $\tilde{Q}(\tilde{u}, \tilde{v}) = \tilde{G}(\tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{v})$ ,  $\tilde{Q}$  is a soft quasi-metric.

Then we obtain the hypothesis of Theorem 3.9 and the result gets from Theorem 3.9. Here we should attend to  $\tilde{G}(\tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{v}) \leq 2\tilde{G}(\tilde{v}, \tilde{u}, \tilde{u})$  for all  $\tilde{u}, \tilde{v}$ .  $\square$

### 4. Discussion and Conclusion

In this work, firstly the implicit contraction mapping via soft real numbers is defined. In this way, common fixed point results via implicit contractions on soft quasi metric spaces are given. Then, the well posedness property of the common fixed point problem of mappings are defined and a theorem is given about it. Finally, some fixed point results on soft G-metric spaces are indicated to be immediate consequences of our main theorems on soft quasi metric spaces .

### Acknowledgment

This research article was assisted by Amasya University Research Fund Project (FMB-BAP 17-0272).

### References

- [1] Bilgili Gungor, N. 2018. Fixed point results from soft metric spaces and soft quasi metric spaces to soft G-metric spaces, TWMS Journal of Applied and Engineering Mathematics (in review).
- [2] Das, S., Samanta, S.K. 2013. On soft metric spaces, J. Fuzzy Math. 21 (3) (2013) 707-734.
- [3] Guler, A. C., Yildirim, E. D., Ozbakir, O. B.2016. A Fixed point theorem on soft G-metric spaces, J. Non-linear Sci. Appl. 9 (2016) 885-894.
- [4] Abbas, M., Rhoades, B. E.2009. Common Fixed Point Results for Noncommuting mappings without continuity in generalized metric spaces, Appl. Math. and Computation 215 (2009), 262-269.1, 4.5.
- [5] Popa, V., Patriciu, A. M.2012. A General Fixed Point Theorem for Mappings Satisfying An  $\phi$ -Implicit Relation in Complete G-Metric Spaces, Gazi University Journal of Science, 25(2): 403-408 (2012).
- [6] Ciric, L. B. 1974. A generalization of Banach's contraction principle, Proceedings of the American Mathematical society (1974) 45(2), 267-273.
- [7] De Blasi, F. S., Myjak, T.1989. Sur la porosité les contraction sans point fixe ,C.R.Acad. Sci. Paris, 308(1989), 51-54 .
- [8] Lahiri, B. K., Dos,D.2005. Well-posedness and porosity of a certain class of operators, Demonstratio Math., 1(2005), 170-176.
- [9] Reich, S., Zaslowski, A. J.2001. Well-posedness of fixed point problems, Far East J. Math. Sci.(FJMS), (2001), 393-401.

## Güç Sistemlerinde Geçici Hal Kararsızlığının Arıza Öncesi Fazör Ölçümleri Kullanarak Karar Ağacı Tabanlı Kestirimi

Can Berk SANER<sup>1</sup>, Mert KESİCİ<sup>2</sup>, Mohammed MAHDI<sup>3</sup>, Yusuf YASLAN<sup>4</sup>, V. M. İstemihan GENÇ\*<sup>5</sup>

<sup>1,2,5</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Elektrik Müh. Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5149-523X>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5344-9125>)

<sup>5</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7077-8895>)

<sup>3</sup>İstanbul Bilişim ve Akıllı Kent Teknolojileri A.Ş. (İSBAK A.Ş.), 34418, İstanbul, Türkiye

<sup>3</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1535-4907>)

<sup>4</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Bilgisayar ve Bilişim Fakültesi, Bilgisayar Müh. Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye

<sup>4</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8038-948X>)

(Alınış / Received: 25.10.2018, Kabul / Accepted: 27.11.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 15.04.2019)

**Anahtar Kelimeler**  
Geçici hal kararlılığı,  
Sınıflandırma,  
Kestirim,  
Güç sistemleri,  
Makine öğrenmesi

**Özet:** Geçtiğimiz yıllarda, dünya çapında farklı güç sistemlerinde, çok sayıda geniş çaplı enerji kesintileri meydana gelmiş, bu kesintiler milyonlarca tüketicinin olumsuz etkilenmesine neden olmuş ve büyük miktarda mali zararlara neden olmuştur. Elektrik güç sistemi tasarımı ve işletmesinde kritik bir role sahip sistem kararlılığı, günümüzdeki önemini korumaktadır. Bir güç sisteminin kararlılık durumunu gerçek zamanlı olarak izlemek, sistem çökmelerini önlemede birincil öneme sahip bir görev olarak kabul edilmektedir. Şebekenin kararlılık durumunun gerçek zamanlı olarak izlenmesi, geniş alan izleme, koruma ve kontrol sistemlerinin verimliliği açısından önemli bir fonksiyondur. Bu fonksiyon ile düzeltici kontrol eylemlerinin zamanında gerçekleştirilebilmesi sağlanabilir. Bu çalışmada, güç sisteminde meydana gelebilecek arızalar öncesinde fazör ölçüm birimlerinden alınan gerilimlere ait genlik ve açıların yanı sıra, arızanın temizlenme süresi ve arızanın temizlenmesi için devreden çıkarılan iletim hattına ait topoloji bilgileri de kullanılarak, geçici hal kararsızlıklarının kestirimi, karar ağaçlarına dayalı iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Önerilen makine öğrenmesi modellerinin başarımları ve etkinlikleri 29 jeneratörlü 127 baralı WSCC (Batı Eyaletleri Koordinasyon Kurulu) test sisteminde uygulanarak gösterilmiştir.

## Early Prediction of Transient Instabilities Based on Pre-Fault Phasor Measurements using Decision Tree-based Methods

**Keywords**  
Transient instabilities,  
Classification,  
Prediction,  
Power systems,  
Machine learning

**Abstract:** In recent years, many blackouts occurred in power systems of different parts of the world, affecting millions of people and causing great economic losses. Power system stability, which has a critical role in the design and operation of electrical power systems, maintains its importance today. Monitoring the stability status of a power system in real time is regarded as a primary task in preventing system blackouts. This allows of a sufficient amount of time to take appropriate corrective control actions. In this study, the pre-fault voltage magnitudes and angles taken from the phasor measurement units (PMU), clearing time of the fault and topology information of the transmission line that has been tripped for clearing the fault are used to predict the transient instabilities by two different methods based on the decision trees. The success and the effectiveness of the proposed machine learning models are shown as they are applied to the 127-bus Western Systems Coordinating Council (WSCC) test system.

### 1. Giriş

Artan yük talebine karşın yeni iletim hatlarının tesisi zorluğu yanı sıra, değişen üretim ve yük tipleri ile

yeni pazar gereksinimleri gibi pek çok nedenden ötürü, güç sistemlerinin üzerinde hali hazırda bulunan baskının daha da artacağı öngörülmektedir. Bu koşullar altında çeşitli bozucu etkilerin meydana

gelmesi ve bu bozunumların güç sistemlerini kararlılık sınırlarının üzerinde zorlama olasılığı, oldukça yüksektir. Bu nedenle, elektrik güç sistemi tasarımı ve işletmesinde her zaman dikkate alınması gereken sistem kararlılığı çalışmalarının önemi, gün geçtikçe artmaktadır. Bir güç sisteminin kararlılık durumunu gerçek zamanlı olarak izlemek, elektrik kesintilerini önlemede birincil öneme sahip bir görev olarak kabul edilmektedir.

Geçtiğimiz yıllarda, dünya genelinde farklı güç sistemlerinde, birbirine benzer nedenlerden dolayı meydana gelen geniş çaplı enerji kesintileri, milyonlarca tüketicinin olumsuz etkilenmesine ve büyük miktarda ekonomik zararlara neden olmuştur. Türkiye’de Mart 2015’te meydana gelen sistem çökmesi de geniş çaplı sistem çökmelerine örnek olarak gösterilebilir. Aşırı yüklenmiş bir iletim hattının planlanmış bir bakım kapsamında devreden çıkarılması ile meydana gelen bu geniş çaplı sistem çökmesi, 10 saate yakın bir süre 76 milyon tüketiciyi elektriksiz bırakmıştır. İlk başta, bu hattın devreden çıkarılması, Türkiye güç sisteminin batı ve doğu kısımlarının birbirinden ayrılmasına neden olmuş ve sonrasında ise, Türkiye, Avrupa güç sisteminden ayrılmış ve Türkiye elektrik şebekesinin batı bölgesi ve doğu bölgesi kararsızlığa giderek çökmüştür. Geçtiğimiz on yıllarda, dünyanın birçok farklı yerinde meydana gelen diğer sistem çökmelerine örnek olarak 1965 yılında ABD’nin kuzeydoğusunda, 1996’da ABD’nin batısında, 1999’da Brezilya’da, 2003’te İtalya’da, 2003’te İsveç’te, 2004’te Bangladeş’te ve 2012’de Hindistan’da meydana gelen olaylar gösterilebilir. Tarihte en büyük çaplı sistem çökmesi Temmuz 2012’de Hindistan’da meydana gelmiş ve iki gün boyunca 620 milyon kullanıcı aralıksız iki gün süre ile elektriksiz kalmıştır [1].

Büyük çaplı elektrik kesintileri sonucunda ortaya çıkan ekonomik etkiler, güç sistemlerinin dinamik güvenliğinin önemini güç geçtikçe arttırmaktadır. Yaşanan tüm sorunlar, güç sisteminin kararlılığını kaybederek büyük çapta arızalara ve sistem çökmelerine sebep olabilecek olayların engellenmesi için geniş çaplı şebeke izleme ve kontrol yöntemlerine duyulan ihtiyacı ortaya koymaktadır. Bu kapsamda, güç sistemlerinin durumsal farkındalık kabiliyetlerinin de iyileştirilmesi gerekmektedir. Geçtiğimiz yıllarda meydana gelen teknolojik gelişmeler ile birlikte gün geçtikçe kullanımı artan fazör ölçüm birimleri (FÖB), güç sistemi operatörlerine güç sisteminin izlenmesinde, korunmasında ve kontrol edilmesinde çok büyük bir esneklik kazandırmıştır. FÖB’lerin eşzamanlı ve yüksek örnekleme hızına sahip ölçme yeteneği, güç sistemlerinde durumsal farkındalığın iyileştirilmesi için kritik bir teknoloji olarak görülmelerini de beraberinde getirmektedir.

Güç sisteminde meydana gelen önem derecesi yüksek bir arıza sonrasında güç sisteminin kararsızlığa

gitmesini önlemek için, geniş alan izleme, koruma ve kontrol sistemleri dünya çapındaki farklı şebekelerde kullanılmaktadır. Bu sistemler, şebekenin anlık durumunu izlemek için FÖB ölçümlerinden yararlanmakta ve kritik arızalar sonrasında güç sisteminde arıza yayılmalarının önüne geçmektedir. FÖB ölçümleri saniyede 30 ile 120 arasında değişen sayıda örnek toplayarak, geniş alan izleme koruma ve kontrol sisteminin güç sistemi dinamiklerini ve salınımlarını yakalamasını sağlamaktadır. Bu örnekleme hızı, güç sisteminin bozucu etkiler meydana geldiğindeki davranışının analizini ve en hızlı şekilde gereken iyileştirici kontrol eylemlerinin uygulanması için yeterli olmaktadır [2].

Geçici hal kararlılığının kestirimi, beklenen bir kararsızlık durumuna karşı düzeltici kontrol eylemlerinin uygulanması için gerekli ve yeterli zamanın kazanılması açısından büyük bir öneme sahiptir. Veri madenciliği ve makine öğrenmesi teknikleri, büyük miktarlarda yüksek boyutlu verilerle başa çıkmak için geliştirilmiş ve bunların bir kısmı, elektrik güç sistemlerinde FÖB’ler üzerinden toplanan geniş alan ölçümlerine uygulanmıştır [3]. Güç sistemlerinde geçici hal kararlılığının kestirimi için literatürde birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda yaklaşımları, zaman tanım bölgesi benzetim çalışmaları, geçici enerji fonksiyonu yöntemleri ve makine öğrenmesi tabanlı yöntemler olarak üç kategoride incelemek mümkündür. Geleneksel ve kesin bir yaklaşım olan zaman tanım bölgesi benzetim çalışmaları, sistem modelinin ve çalışma koşulunun doğru bilgisine duyulan ihtiyacı yanı sıra ağır bir hesaplama yükünü beraberinde gerektirmektedir [4, 5]. Enerji fonksiyonu tabanlı yaklaşımlarda ise, kullanılacak model kısıtları yanı sıra, çeşitli hesaplama yükü ve zorlukları altında kararlılık değerlendirmesi yapılabilmektedir [6]. Eşit alan kriteri tabanlı yöntemler, diferansiyel denklemleri çözmeden, çok makinalı sistemleri sonsuz güçlü baraya bağlı tek makina sistemi olarak temsil ederek geçici hal kararlılığının değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Sistemin eşdeğer modeline ihtiyaç duyulması ve sadece mekanik dinamikleri temsil eden klasik jeneratör modelinin kullanımına izin verilmesi, bu yaklaşımlarda karşılaşılan başlıca dezavantajlardır [7, 8].

Makine öğrenmesine dayalı yaklaşımlar, FÖB ölçümlerini kullanan çevrimiçi geçici hal kararlılığının değerlendirilmesi probleminin çözümü için umut veren yenilikçi yöntemler olarak kabul edilmektedir. Genel olarak, makine öğrenmesi tabanlı bir yaklaşım, önceden bilinmeyen örüntü veya değişkenler arasındaki sistematik ilişkileri çıkarmak için büyük miktarda veriyi otomatik olarak araştırmak üzere tasarlanmış analitik bir süreçtir. Bu örüntüler veya ilişkiler daha sonra gelecek tahmini için kullanılabilir. Genel olarak, bu süreç, çevrimdışı olarak bir veri kümesinin hazırlanması,

modelin oluşturulması ve tahminlerin yapılması için modelin yeni verilere uygulanması aşamalarından oluşmaktadır.

Literatürde geçici hal kararlılığının kestirimi için makine öğrenmesi tabanlı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Geçici hal kararlılığının kestirimi yaklaşımı hem önleyici hem de düzeltici kontrol yöntemleri için uygulanmıştır. Kullanılacak olan makine öğrenmesi modelinin çevrimdışı aşamada oluşturulmasındaki temel fark, beklenmeyen durumları tanımlayan parametrelerdir. Önleyici kontrol için kullanılacak parametreler, arızanın tipi ve konumu gibi arızaya bağımlı değişkenleri ve bara gerilim genlikleri, gerilim açıları, jeneratörlerin aktif ve reaktif güç çıkışları, yüklerin aktif ve reaktif güç değerleri gibi arıza öncesi sistemden alınan arızadan bağımsız değişkenleri içermektedir [9, 19]. Gerçek zamanlı olarak, arızadan bağımsız değişkenler FÖB ölçümlerinden elde edilerek, önceden hazır hale getirilen makine öğrenmesi modeline girdi olarak verilmektedir. Düzeltici kontrol uygulamaları için ise, çevrim dışı veri kümesindeki beklenmeyen durumları tanımlayan parametreler, FÖB ölçümlerinden alınan jeneratör rotor açıları ve hızları, gerilim genlikleri ve açılarıdır. Yapay sinir ağları, doğrusal olmayan örüntü tanıma problemini çözme kabiliyeti sebebi ile birçok çalışmada kullanılmıştır [9, 13]. Karar ağaçları da, yorumlanmalarının kolay olmasından dolayı ve veri tabanı sistemleri ile kolayca entegre edilebilmelerinden dolayı geçici hal kararlılığının kestirimi çalışmalarında kullanılmıştır [14, 18]. Güç sistemlerinde uzun yıllardan beri farklı alanlarda uygulaması olan destek vektör makineleri [19] ve son yıllarda kullanımı artan aşırı öğrenme makineleri (extreme learning machines) [20], kullanılan diğer makine öğrenmesi modellerindedir. Ayrıca arıza sırası, öncesi ve sonrasını temsil eden belirli ölçümleri kullanan bir yaklaşım da [21]'de sunulmuştur.

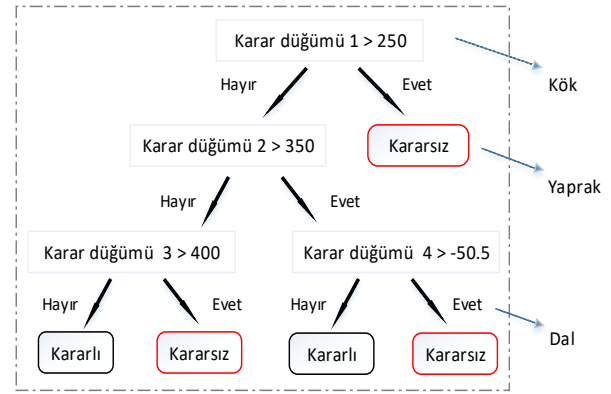
Şebekenin geçici hal kararlılığının arıza gerçekleşmeden önce kestirimi, geniş alan izleme, koruma ve kontrol sisteminin başarımı açısından büyük bir öneme sahiptir. Şebekenin durumsal farkındalık yeteneği şiddetli arızalar meydana geldiğinde kararsızlıkların hızla tespit edilmesi ile daha verimli hale getirilebilir. Bu sayede, düzeltici kontrol eylemlerinin uygulanabilmesi için gerekli ve yeterli zaman kazanılabilir. Bu çalışmada arıza öncesinde fazör ölçüm birimlerinden alınan gerilim genliği ve gerilim açısı bilgisi ile arıza temizlenme süresi ve arızanın temizlenmesi için açılan iletim hattının bağlı bulunduğu baraların numarası kullanılarak, güç sisteminde meydana gelebilecek olan geçici hal kararsızlıklarının kestirimi problemi ele alınmıştır. Söz konusu problemin çözümü için literatürde sıkça kullanılan karar ağaçları ve daha önce bu problemin çözümünde kullanılmamış olan karar ağaçları tabanlı bir topluluk öğrenme (ensemble learning) metodu olan LightGBM (Light Gradient Boosting Machine) modeli kullanılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Karar ağacı tabanlı makine öğrenmesi modelleri

#### 2.1.1. Karar ağaçları

Karar ağaçları, yüksek boyutlu bir veri uzayında sınıflandırma problemlerini çözmek için etkili bir gözetimli makine öğrenmesi (supervised learning) yöntemidir. Şekil 1'de gösterildiği üzere bir karar ağacı, her iç düğümün bir öznelik üzerinde bir "testi" temsil ettiği akış şeması benzeri bir yapıdır. Her dal, testin sonucunu; her bir düğüm ise bir sınıf etiketini temsil etmektedir. Kökten son düğüme kadar giden yollar sınıflandırma kurallarını temsil etmektedir. Karmaşık sınıflandırma süreci, giriş verisi olarak kullanılan özneliklere veya bunların doğrusal kombinasyonlarına göre birkaç "eğer-ise" sorusuna dönüştürülerek çözümlenmektedir.



Şekil 1. Örnek bir karar ağacı yapısı

Verinin dağılımından bağımsız olan karar ağacında, ağaç yapısı en baştan sabit değildir ve verinin altında yatan işlevin karmaşıklığına bağlı olarak, dallar ve yapraklar eklenerek ağaç büyümektedir.

Karar ağaçlarını iyi bir başarımla eğitebilmek için, öncelikle yeterince sayıda örnekten oluşan bir veri kümesi oluşturulmalıdır. Her bir durum, bir öznelik vektörü (örneğin, jeneratörlerin aktif güç çıkışları, baraların gerilim genliği ve açıları vb.) ile birlikte bir karar etiketi (kararlı veya kararsız) ile temsil edilir. Karar ağacı daha sonra bu hedefi en etkili ve doğrudan etkileyen kritik öznelikleri tanımlayarak bu amaç için bir sınıflandırma modelini temsil edecek şekilde tasarlanmıştır [22].

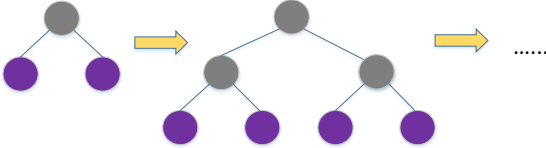
#### 2.1.2. LightGBM (hızlı bir yön türevi hızlandırıcı makine) modeli

LightGBM, karar ağaçları tabanlı hızlı, dağıtık, yüksek başarımlı bir topluluk öğrenme yöntemidir. Topluluk öğrenme yöntemleri, birden fazla model oluşturan ve daha sonra gelişmiş sonuçlar elde etmek için bunları birleştiren tekniklerdir. Topluluk yöntemleri genellikle tek bir modelden daha doğru çözümler üretmektedir.

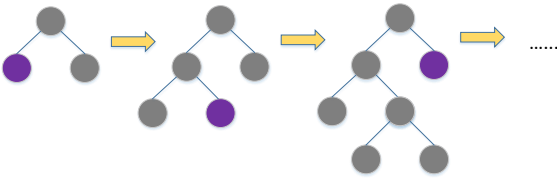


“Güçlendirme” (boosting) terimi, zayıf modelleri güçlü modellere dönüştürebilen bir algoritma ailesini tanımlamak için kullanılmaktadır. Güçlendirme, her modelin aynı veri kümesine göre eğitilmesi, ancak örneklerin ağırlıklarının son tahminin hatalarına göre ayarlanmasıyla bir grup oluşturmaktadır. Güçlendirmede ana prensip, tahmin edilmesi zorlu örnekler odaklanmak için modelleri zorlamaktır. LightGBM modeli de birçok zayıf karar ağacından oluşmuş güçlü bir yön türevini hızlandırıcı (gradient boosting) model çeşididir. Torbalamadan (bagging) farklı olarak, birbirini izleyen sıralı bir yöntemdir.

Her bir karar ağacını eğitirken ve verileri ayırırken ağacın seviyesine odaklı (level-wise) ve ağacın yapraklarına odaklı olarak (leaf-wise) kullanılabilen iki strateji vardır. Şekil 2’te görüldüğü üzere, seviye odaklı durumda ağaç büyürken ağacın dengesi korunurken, Şekil 3’te ise yaprak odaklı strateji, kaybı en çok azaltan yaprağı bölmeye devam etmektedir.



Şekil 2. Ağaç seviyesine odaklı büyüme stratejisine bir örnek

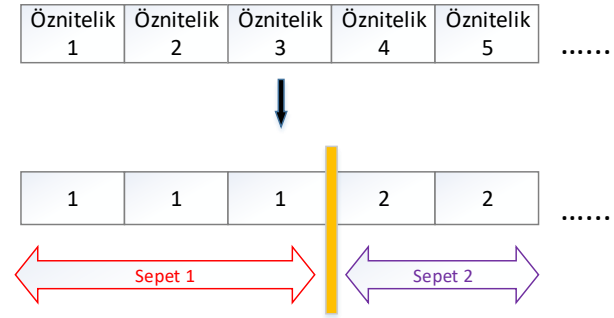


Şekil 3. Ağaç yapraklarına odaklı büyüme stratejisine bir örnek

LightGBM’in yaprak odaklı olarak büyüyen ağaç yapısı, sadece belirli bir daldaki kayıpları değil, tüm kayba olan katkılarına bağlı olarak bölünmeleri (split) seçer ve çoğu zaman daha az hata oranına sahip ağaçları, derinlik odaklı olarak büyüyen diğer topluluk öğrenme modellerine göre daha hızlı öğrenmektedir [23]. Yaprak odaklı büyüme stratejisi, seviye odaklı eğitimin yapabildiği herhangi bir ağacı oluşturabilirken, bunun tersi geçerli olmamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı, LightGBM modeli aşırı öğrenmeye yatkın olmasına karşın seviye odaklı öğrenme algoritmalarına göre daha esneklerdir. Özellikle büyük veri kümeleri için daha iyi sonuç vermektedir.

Bir karar ağacını eğitmek için gereken süre, değerlendirilmesi gereken bölünme sayısı ile orantılıdır. Çoğu zaman, bölünmedeki küçük değişiklikler ağacın başarımında büyük bir fark yaratmaz. Histogram tabanlı yöntemlerden olan LightGBM modeli, Şekil 4’te gösterildiği gibi öznitelikleri bir dizi sepete (bin) gruplayarak ve

öznitelikler yerine sepetlerde bölme yaparak bu durumdan yararlanmaktadır.

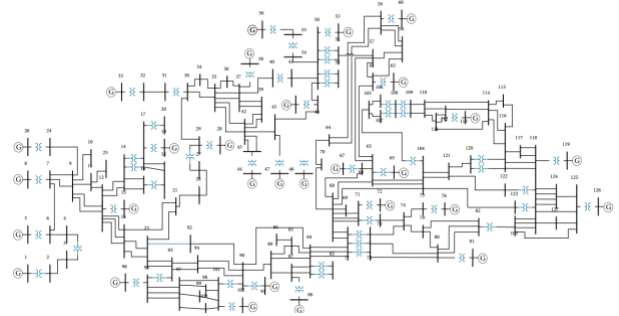


Şekil 4. Özniteliklerin sepetlenmesine bir örnek

Bu özellik, her bir ağacın oluşturulmasından önce öznitelikleri sepetleyebildiğinden dolayı, hesaplama karmaşıklığını azaltarak, eğitim süresinde ciddi azalmalara neden olmaktadır [24].

## 2.2. Geçici hal kararsızlığının tespiti

Güç sisteminde gerçekleşen bir arıza sonrası dinamik güvenlik değerlendirmesi ve geçici hal kararlık durumunun tespiti amacıyla önerilen makine öğrenmesi sınıflandırıcı için öncelikle bir öğrenme veri kümesi elde edilmesi gerekmektedir. Veri kümesinin oluşturulması ve önerilen sınıflandırıcının başarımının incelenmesi için 127 bara ve 37 jeneratörden oluşan WSCC güç sistemi modeli ele alınmıştır [25]. Söz konusu güç sisteminin tek hat şeması Şekil 5’te verilmiştir.



Şekil 5. Ele alınan 127-baralı 37-jeneratörlü WSCC test sistemi [26]

Veri kümesinin elde edilmesinden sonra, öğrenme karmaşıklığını azaltmak adına bir öznitelik seçimi süreci gerçekleştirilmelidir. Öznitelik seçimi ve eğitim sürecinin tamamlanmasından sonra, çeşitli ölçütler kullanılarak sınıflandırıcı başarımının denetlenmesi gerekmektedir.

### 2.2.1. Veri kümesinin elde edilmesi

Güç sisteminde her barada bulunduğu varsayılan FÖB’lerden alınacak arıza öncesi gerilim genliği ve açısı ölçümleri ile birlikte, arızanın temizlenme süresi ve arızanın temizlenmesi için açılan iletim hattının bağlı bulunduğu baraların numarası, öznitelik olarak

kullanılarak bir veri kümesi oluşturulmuştur. Kullanılacak öznitelikler, Tablo 1’de özetlenmiştir.

**Tablo 1.** Veri kümesinin için alınan öznitelikler

| Öznitelikler   | Açıklama   |
|--|--|
| $V_1^j, \dots, V_i^j, \dots, V_{127}^j$                | $j$ . örnek $i$ . bara arıza öncesi gerilim genliği [pu] |
| $\delta_1^j, \dots, \delta_i^j, \dots, \delta_{127}^j$ | $j$ . örnek $i$ . bara arıza öncesi gerilim açısı [°]    |
| $b_1^j, b_2^j$   | $j$ . örnek açılan hat bara numaraları                   |
| $t^j$  | $j$ . örnek arıza temizlenme süresi [periyot]            |

Makine öğrenmesi tabanlı sınıflandırıcının eğitimi için kullanılacak veri kümesi, DSATools dinamik güvenlik değerlendirmesi yazılım paketinde bulunan TSAT benzetim yazılımı ile oluşturulmuştur [27]. Veri kümesi oluşturulurken, arıza öncesinde güç sisteminin işletilebileceği pek çok olası çalışma noktası kurgulanmıştır. Her bir çalışma noktasında, sistemde bulunan tüm baralarda ayrı ayrı meydana gelecek üç fazlı kısa devreler dikkate alınmıştır. Bu kısa devrelerin, arızanın meydana geldiği baraya bağlı bir iletim hattının devreden çıkarılmasıyla giderildiği düşünülmüştür. Her bir bozucu etki için arıza temizlenme süresinin (bir başka deyişle, arızanın gerçekleşmesinden hattın devreden çıkarılmasına kadar geçen zamanın) 4 veya 8 periyot olduğu durumlar ele alınmıştır.

Bahsedilen yaklaşımla üretilen ve her biri 257 adet öznitelikten oluşan toplam 9840 adet örnek, arıza sonrası sistem güvenlik durumunu ifade eden “kararlı değil” veya “kararlı” sınıfları ile etiketlenerek veri kümesi oluşturulmuştur.

### 2.2.2. Sınıflandırıcı eğitimi ve öznitelik seçimi

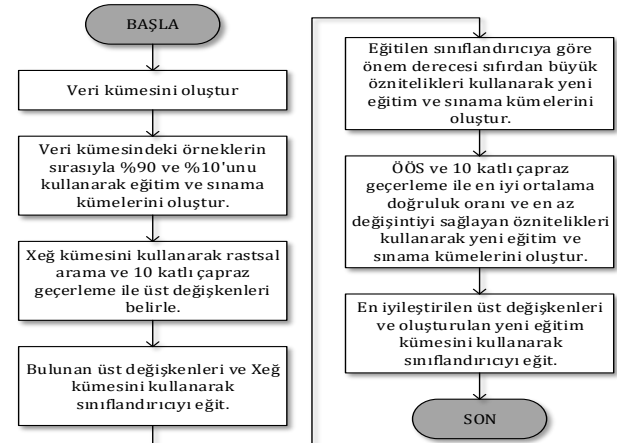
Öğrenme için kullanılacak veri kümesi,  $\mathcal{X} = \{\mathbf{x}^j, \mathbf{r}^j\}_{j=1}^{9840}$  ile gösterilsin. Burada  $\mathbf{x}^j$  vektörü  $j$ . örnek için öznitelik değerlerini,  $\mathbf{r}^j \in \{0,1\}$  ise bu örnek için sınıf etiketlerini “kararlı değil” için 0 ve “kararlı” için 1 olacak şekilde ifade etmektedir. Bu veri kümesi öncelikle, etiket değerleri oranı aynı kalacak şekilde katmanlaştırılarak %90 eğitim kümesi  $\mathcal{X}_{eğ} = \{\mathbf{X}_{8856 \times 257}, \mathbf{r}_{8856 \times 1}\}$  ve %10 sına kümesi  $\mathcal{X}_{sin} = \{\mathbf{X}_{984 \times 257}, \mathbf{r}_{984 \times 1}\}$  olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Eğitilecek makine öğrenmesi tabanlı sınıflandırıcının üst değişkenleri, 10 katlı çapraz geçişleme ile rastsal arama yaklaşımı uygulanarak belirlenmiştir. Rastsal arama sürecinde her bir üst değişkene, bir olasılık dağılımı tanımlanmıştır. Üst değişkenler, her bir arama adımında olasılık dağılımından rastgele seçilmiştir. Sınıflandırıcı, rastgele seçilen üst değişkenler ve eğitim kümesi ile 10 katlı çapraz geçişleme kullanılarak eğitilmiştir. Çapraz geçişleme sonucu geçişleme kümeleri üzerinde elde edilen ortalama doğruluk oranları kaydedilmiştir. Bu yinelemeli süreç 1000 kere tekrarlanmış ve sonuçta en yüksek ortalama doğruluk oranını sağlayan üst değişken kümesi bulunmuştur.

Daha sonra sınıflandırıcı, bulunan üst değişken değerleri ile tüm eğitim kümesi üzerinden eğitilmiştir. Karar Ağacı tabanlı öğrenme modellerinin önemli bir özelliği, her bir öznitelik önem derecesini nicel olarak gösterebilmesidir. Bu önem derecesi, her bir öznitelik ağacın katışıklığını ne kadar azalttığını ifade eden bir değerdir [28]. Önem derecesi sıfır olan öznitelikler veri kümesinden çıkartılarak indirgenmiş eğitim kümesi  $\bar{\mathcal{X}}_{eğ} = \{\bar{\mathbf{X}}_{8856 \times k_1}, \mathbf{r}_{8856 \times 1}\}$  ve sına kümesi  $\bar{\mathcal{X}}_{sin} = \{\bar{\mathbf{X}}_{984 \times k_1}, \mathbf{r}_{984 \times 1}\}$  elde edilmiştir. Burada  $k_1: k_1 \leq 257$ , önem derecesi sıfırdan büyük olan öznitelik sayısını ifade etmektedir.

İndirgenmiş veri kümesi üzerinden bir defa daha boyut azaltma gerçekleştirmek adına, Özçagrılı Öznitelik Seçimi (ÖÖS) yaklaşımı uygulanmıştır. ÖÖS, öznitelik önem derecelerini kullanarak mevcut öznitelik kümesinden her adımda belli bir sayıda öznitelik çıkartarak daha az elemanlı bir öznitelik kümesi oluşturan bir yaklaşımdır [29]. İndirgenmiş eğitim kümesindeki tüm özniteliklerin kullanılmasından, yalnızca bir adet öznitelik kullanılmasına kadar olası tüm öznitelik alt kümeleri ÖÖS ve 10 katlı çapraz geçişleme kullanılarak denlenmiştir. Her bir öznitelik alt kümesi için elde edilen çapraz geçişleme doğruluk oranlarının ortalaması ve değışintisi hesaplanmıştır. En yüksek doğruluk ortalaması ve en az değışintiyi sağlayan öznitelik kümesi, nihai sınıflandırıcıda kullanılmak üzere seçilmiştir.

ÖÖS ile ikinci defa indirgenen eğitim kümesi  $\bar{\bar{\mathcal{X}}}_{eğ} = \{\bar{\bar{\mathbf{X}}}_{8856 \times k_2}, \mathbf{r}_{8856 \times 1}\}$ , üst değişkenleri en iyileştirilmiş sınıflandırıcının eğitiminde kullanılmıştır. Eğitilmiş sınıflandırıcının başarımı, eğitim sürecinde kullanılmayan indirgenmiş sına kümesi  $\bar{\bar{\mathcal{X}}}_{sin} = \{\bar{\bar{\mathbf{X}}}_{984 \times k_2}, \mathbf{r}_{984 \times 1}\}$  üzerinden denetlenmiştir. Burada  $k_2: k_2 \leq k_1 \leq 257$ , sınıflandırıcıda kullanılacak öznitelik sayısını ifade etmektedir. Önerilen sınıflandırıcı eğitimi ve öznitelik seçimi sürecinin akış diyagramı, Şekil 6’da verilmiştir.

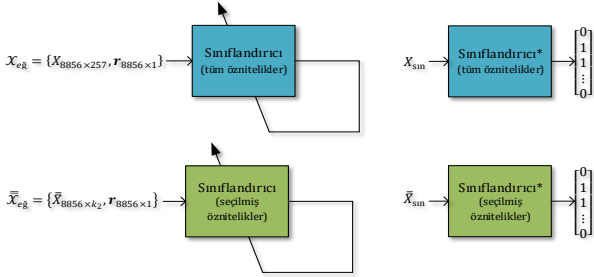


**Şekil 6.** Önerilen sınıflandırıcı eğitimi ve öznitelik seçimi süreci

### 2.2.3. Sınıflandırıcıların sınanması

Ele alınan her iki sınıflandırıcı da, öncelikle tüm öz nitelikleri içeren  $\mathcal{X}_{e\tilde{g}}$  kümesi ile eğitilmiş ve  $\mathcal{X}_{sin}$  kümesi ile sınanmıştır. Bu iki sınıflandırıcı daha sonra öz nitelik seçimi sonrası bulunan  $\overline{\mathcal{X}}_{e\tilde{g}}$  kümesi ile eğitilmiş ve  $\overline{\mathcal{X}}_{sin}$  kümesi ile sınanmıştır. Böylelikle hem sınıflandırıcıların, hem de kullanılan öz nitelik seçim sürecinin başarımı denetlenebilmiştir.

Sınıflandırıcıların başarımı, literatürde sıklıkla kullanılan doğruluk, kesinlik ve F1 ölçütleri üzerinden gösterilmiştir. Sınama süreci, Şekil 7 ile görsel olarak özetlenmiştir.



Şekil 7. Sınıflandırıcıların sınanma süreci (yıldız (\*) simgesi, sınıflandırıcının eğitilmiş olduğunu ifade etmektedir)

### 3. Bulgular

Karar Ağacı ve LightGBM tabanlı sınıflandırıcıların dörder üst değişkeni için her değişkene uygun sınırlar tanımlanarak birer kesikli tekdüze dağılım işlevi belirlenmiştir. Buna göre ele alınan üst değişkenler ve rastsal arama ile en iyileştirilmiş değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Rastsal arama için ele alınan üst değişkenler ve en iyileştirilmiş değerleri

| Sınıflandırıcı | Üst Değişken      | Seçilen Değer |
|----------------|-------------------|---------------|
| Karar Ağacı    | criterion         | ‘gini’        |
|                | max_depth         | ‘none’        |
|                | min_samples_leaf  | 1             |
|                | min_samples_split | 2             |
| LightGBM       | n_estimators      | 300           |
|                | num_leaves        | 20            |
|                | learning_rate     | 0,7           |
|                | max_bin           | 350           |

Tüm öz niteliklerin kullanıldığı  $\mathcal{X}_{e\tilde{g}}$  kümesi ile yapılan eğitim sonrasında elde edilen öz nitelik önem derecelerine bakıldığında Karar Ağacı’nda 67, LightGBM’de ise 133 adet sıfırdan büyük önem derecesine sahip öz nitelik bulunmuştur. Daha sonra Karar Ağacı için  $k_1 = 67$  ve LightGBM için  $k_1 = 133$  değerlerine sahip  $\overline{\mathcal{X}}_{e\tilde{g}}$  kümelerine uygulanan ÖÖS ile, 1 ila  $k_1$  arası elemanlı öz nitelik kümeleri belirlenmiştir. Bu kümelerle yapılan 10 katlı çapraz geçirme sonucu elde edilen en yüksek 5 doğruluk ortalaması ve değişimleri Tablo3’te verilmiştir.

Tablo 3. Farklı öz nitelik kümeleri için elde edilen 10 katlı çapraz geçirme sonuçları

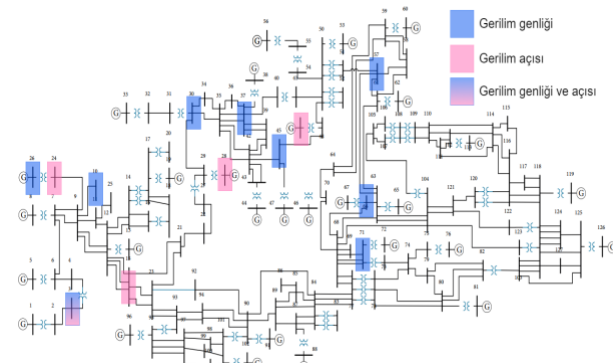
| Sınıflandırıcı | Öz nitelik Sayısı | Doğruluk Ortalaması [%] | Doğruluk Değişintisi [ $10^{-4}$ ] |
|----------------|-------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Karar Ağacı    | 18                | 98,159                  | 0,160                              |
|                | 27                | 98,159                  | 0,195                              |
|                | 13                | 98,080                  | 0,208                              |
|                | 17                | 98,080                  | 0,226                              |
|                | 45                | 98,080                  | 0,236                              |
| LightGBM       | 11                | 98,938                  | 0,152                              |
|                | 10                | 98,927                  | 0,140                              |
|                | 36                | 98,927                  | 0,114                              |
|                | 14                | 98,916                  | 0,132                              |
|                | 9                 | 98,893                  | 0,187                              |

Tablo 3’e bakıldığında, Karar Ağacı için en yüksek doğruluk ortalaması ve en düşük değişintiyi veren öz nitelik sayısının 18 olduğu görülmektedir. LightGBM için ise en yüksek doğruluk ortalamasını sağlayan öz nitelik sayısı 11, en düşük değişintiyi sağlayan öz nitelik sayısı ise 36’dır. Yapılan t-testi sonucu bu iki rastsal değişken arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark olmadığı saptandığından, daha düşük olan öz nitelik sayısı olan 11 tercih edilmiştir. Her iki sınıflandırıcı için seçilen öz nitelikler, Tablo 4’te gösterilmiştir.

Tablo 4. Sınıflandırıcılar için seçilen öz nitelikler

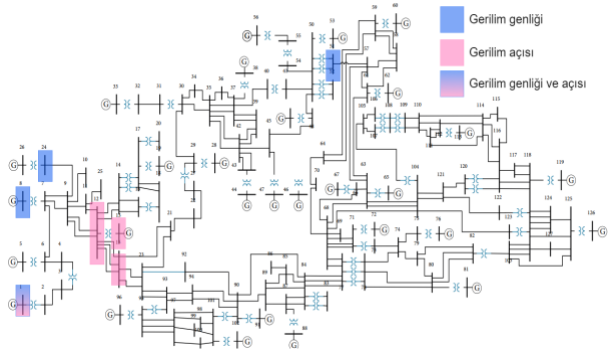
| Sınıflandırıcı | Seçilen Öz nitelikler   |
|----------------|---|
| Karar Ağacı    | $V_3^j, V_{10}^j, V_{26}^j, V_{30}^j, V_{37}^j, V_{45}^j, V_{57}^j, V_{66}^j, V_{71}^j$ |
|                | $\delta_3^j, \delta_{15}^j, \delta_{24}^j, \delta_{27}^j, \delta_{28}^j, \delta_{45}^j$ |
|                | $b_1^j, b_2^j$<br>$t^j$   |
| LightGBM       | $V_1^j, V_8^j, V_{24}^j, V_{51}^j$  |
|                | $\delta_1^j, \delta_{12}^j, \delta_{13}^j, \delta_{15}^j$                               |
|                | $b_1^j, b_2^j$<br>$t^j$   |

Seçilen öz niteliklerden gerilim genliği ve açıların ölçüldüğü baraların ele alınan güç sistemindeki konumları Karar Ağacı için Şekil 8 ve LightGBM için Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 8. Karar Ağacı için seçilen öz niteliklerin ölçüldüğü baralar





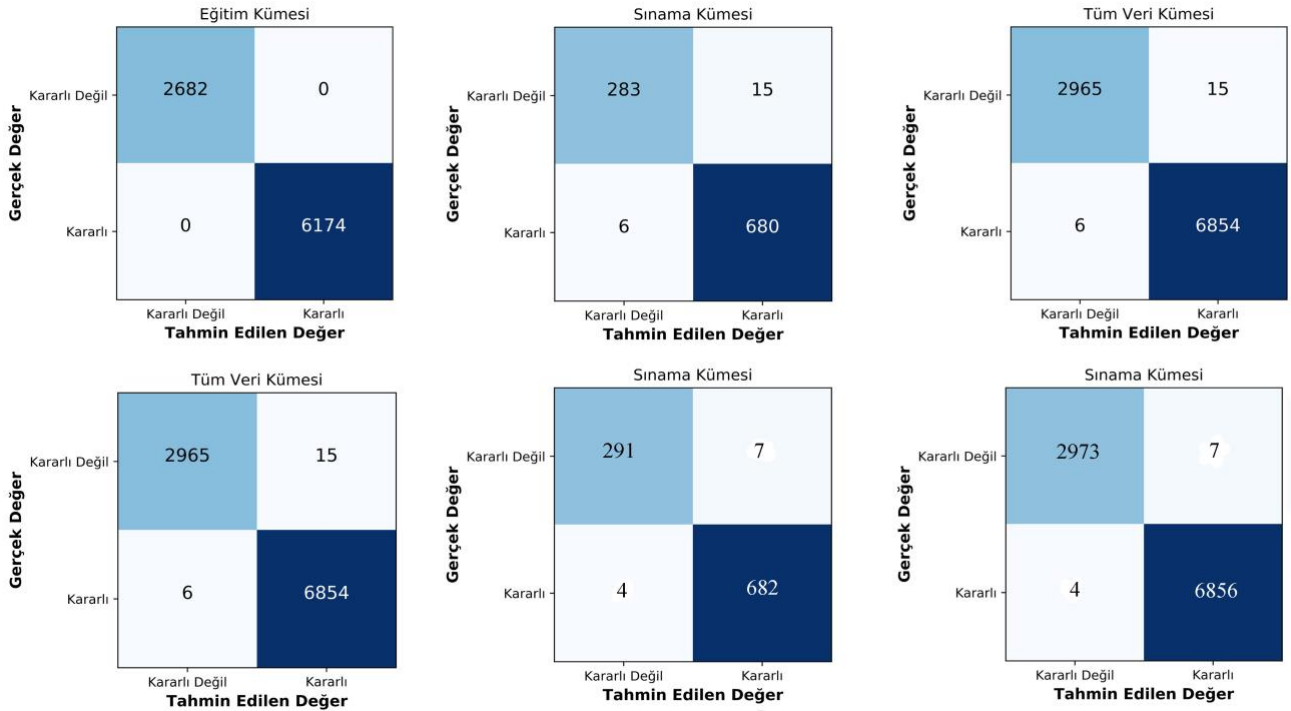
Şekil 9. LightGBM için seçilen özneliklerin ölçüldüğü baralar

Özneliklerin belirlenmesinden sonra Karar Ağacı ve LightGBM, sırasıyla  $k_2 = 18$  ve  $k_2 = 11$  değerlerine sahip  $\bar{X}_{eğ}$  kümeleriyle eğitilmiş ve  $\bar{X}_{sın}$  kümeleriyle sınanmıştır. Karar Ağacı ve LightGBM'in eğitim ve sınama kümeleri ile tüm veri kümesi üzerindeki başarımları, Tablo 5'te verilen ölçütler üzerinden gösterilmiştir.

Tablo 5. Sınıflandırma tahminleri için başarımlar ölçütleri

| Sınıflandırıcı | Küme   | Doğruluk | Kesinlik | F1     |
|----------------|--------|----------|----------|--------|
| Karar Ağacı    | eğitim | %100     | %100     | %100   |
|                | sınama | %97,86   | %97,84   | %98,48 |
|                | tümü   | %99,78   | %99,78   | %99,85 |
| LightGBM       | eğitim | %100     | %100     | %100   |
|                | sınama | %98,88   | %98,98   | %99,20 |
|                | tümü   | %99,89   | %99,90   | %99,92 |

Her iki sınıflandırıcının, ilgili veri kümeleri üzerinde gerçekleştirdiği tahminlerin doğruluk matrisleri Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Karar ağacı (üstte) ve LightGBM (altta) için eğitim, sınama ve tüm veri kümeleri üzerinde gerçekleştirilen tahminleri doğruluk matrisleri

Kullanılan öznelik seçimi yönteminin başarımını değerlendirmek amacıyla iki sınıflandırıcı, tüm öznelikleri içeren  $X_{eğ}$  kümesi kullanılarak eğitilmiş ve  $X_{sın}$  kümesi ile sınanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6'da aktarılmıştır.

Tablo 6. Tüm öznelikler kullanılarak yapılan sınıflandırma için başarımlar ölçütleri

| Sınıflandırıcı | Küme   | Doğruluk | Kesinlik | F1     |
|----------------|--------|----------|----------|--------|
| Karar Ağacı    | eğitim | %100     | %100     | %100   |
|                | sınama | %97,66   | %97,83   | %98,33 |
|                | tümü   | %99,76   | %99,78   | %99,83 |
| LightGBM       | eğitim | %100     | %100     | %100   |
|                | sınama | %98,58   | %98,84   | %98,98 |
|                | tümü   | %99,85   | %99,88   | %99,90 |

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, büyük güç sistemlerinde meydana gelen bir arıza sonrası oluşabilecek geçici hal kararsızlık durumlarının arıza öncesi bara gerilimleri ve açıları ile arıza sonrası sistemden ayrılan hattın bağlı bulunduğu bara numaraları ve arıza temizlenme süresi ölçümlerini kullanarak ağaç tabanlı sınıflandırıcılarla önceden kestirimi gerçekleştirilmiştir. Ele alınan Karar Ağacı ve LightGBM sınıflandırıcıları ile ilk olarak önem dereceleri ve Özyinelemeli Öznelik Seçimi kullanılarak öznelik seçimi yapılmış, daha sonra sınıflandırıcılar eğitilerek başarımları incelenmiştir.

Kullanılan öznelik seçimi yaklaşımına göre 257 öznelik arasından Karar Ağacı için 18, LightGBM için 11 öznelik seçilmiştir. Her iki sınıflandırıcı için

seçilen öznetelik kümesinde, arıza öncesi gerilim ve açılardan farklı baralardan alındığı görülmektedir. Ancak açılan hat bara numaralarının ve arıza temizlenme süresinin iki sınıflandırıcı için de ortak olarak kullanılmıştır. Söz konusu bu üç öznetelik arıza sonrası sistem durumu hakkında bilgi verdiği için, sınıflandırıcı doğruluğu için büyük önem arz etmektedir.

Seçilmiş öznetelikler ile gerçekleştirilen eğitim sonrası sınamada Karar Ağacı'nın sınamaya kümesi üzerinde %97,86, LightGBM'in ise %98,88 doğruluk oranı ile tahmin yaptığı görülmüştür. LightGBM yalnızca doğruluk oranında değil, ayrıca kesinlik ve F1 skorlarında da Karar Ağacı'na üstünlük sağladığı gösterilmiştir. Bunun ötesinde LightGBM, Karar Ağacı'ndan daha az sayıda özneteliğe ihtiyaç duymaktadır.

Önerilen öznetelik seçimi yaklaşımı ile kullanılan öznetelik sayısı %93 ila %95 arası azaltılarak öğrenme sürecinin karmaşıklığı düşürülmüştür. Tüm özneteliklerin kullanıldığı ve seçilmiş özneteliklerin kullanıldığı sınıflandırma sonuçlarına bakıldığında, her iki sınıflandırıcı için de, seçilmiş özneteliklerin kullanıldığı yöntemin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu sonuç, hem önerilen öznetelik seçimi yaklaşımının başarımını göstermekte, hem de ihtiyaç duyulan Fazör Ölçüm Birimi sayısını kayda değer biçimde azaltmaktadır.

### Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Araştırma Destek Programları Başkanlığı tarafından 118E184 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

### Kaynakça

[1] Mohammed S. M. Mahdi. 2018. Wide-area measurement-based early prediction and corrective control for transient stability in power systems. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 144s. İstanbul.

[2] North American Synchrophasor Initiative (NASPI) Time Synchronization Task Force (2017). Time synchronization in the electric power system.

[3] D. Karlsson and S. . Lindahl, "Wide area protection and emergency control," in Proc. IEEE Power Eng. Soc. General Meeting, 2004, vol. 1, p. 5.

[4] Dahal, N., L. King, R., & Madani, V. (2012). Online dimension reduction of synchrophasor data. In Transmission and Distribution Conference and Exposition (T&D). Orlando, FL, USA: IEEE PES, 1-7

[5] Anderson, P. M., Fouad, A. A. (2008). Power system control and stability. Sultan Bazar, India: IEEE India.

[6] Kundur, P., Balu, N., Lauby, M. (2009). Power system stability and control. New York: McGraw-Hill.

[7] M. A. Pai (1989). Energy Function Analysis for Power System Stability. Boston : Kluwer Academic Publishers

[8] Ruiz Vega, D., Pavella, M. (2003). A comprehensive approach to transient stability control: part I-near optimal preventive control. IEEE Transactions On Power Systems, 18(4), 1446-1453.

[9] Srinivasan, D., Chang, C., Liew, A., & Leong, K. (n.d.). Power system security assessment and enhancement using artificial neural network. Proceedings of EMPD 98. 1998 International Conference on Energy Management and Power Delivery

[10] C. F. Kucuktezcan, V. M. I. Genc 2010. Dynamic security assessment of a power system based on probabilistic neural networks. IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies Conf. Europe (ISGT Europe), 11-13 October, 1-6.

[11] Lotufo, A., Lopes, M., Minussi, C. (2007). Sensitivity analysis by neural networks applied to power systems transient stability. Electric Power Systems Research, 77(7), 730-738.

[12] I. B. Sulistiawati, M. Abdillah, A. Soeprijanto 2011. Neural network based transient stability model to analyze the security of Java-Bali 500 kV power system. International Conference on Electrical Engineering and Informatics (ICEEI), 1-6.

[13] Ferreira, W., Silveira, M., Lotufo, A., & Minussi, C. (2006). Transient stability analysis of electric energy systems via a fuzzy ART-ARTMAP neural network. Electric Power Systems Research, 76(6-7), 466-475.

[14] V. Vittal 2012. Application of phasor measurements for dynamic security assessment using decision trees. IEEE Power and Energy Society General Meeting, San Diego, USA, 2012.

[15] Z. H. Rather, L. Chengxi, C. Zhe, C. L. Bak, & P. Thogersen 2013. Dynamic security assessment of Danish power system based on decision trees: Today and tomorrow. IEEE PowerTech, Grenoble, France, 2013.

[16] Liu, C., Sun, K., Rather, Z., Chen, Z., Bak, C., Thogersen, P., & Lund, P. (2014). A Systematic Approach for Dynamic Security Assessment and the Corresponding Preventive Control Scheme Based on Decision Trees. IEEE Transactions On Power Systems, 29(2), 717-730.

[17] L. Chengxi, Z. H. Rather, C. Zhe, C. L. Bak, and P. Thogersen 2013. Importance sampling based decision trees for security assessment and the corresponding preventive control schemes: The

- Danish case study, IEEE PowerTech Grenoble, France, 2013.
- [18] Genc, I., Diao, R., Vittal, V., Kolluri, S. and Mandal, S. (2010). Decision Tree-Based Preventive and Corrective Control Applications for Dynamic Security Enhancement in Power Systems. IEEE Transactions on Power Systems, 25(3), pp.1611-1619.
- [19] Moulin, L., daSilva, A., El-Sharkawi, M., & MarksII, R. (2004). Support Vector Machines for Transient Stability Analysis of Large-Scale Power Systems. IEEE Transactions On Power Systems, 19(2), 818-825.
- [20] Xu, Y., Dong, Z., Zhao, J., Zhang, P., & Wong, K. (2012). A Reliable Intelligent System for Real-Time Dynamic Security Assessment of Power Systems. IEEE Transactions On Power Systems, 27(3), 1253-1263.
- [21] Mahdi, M., & Genc, V. M. I. (2018). Post-fault prediction of transient instabilities using stacked sparse autoencoder. Electric Power Systems Research, 164, 243-252.
- [22] L. Breiman, J. Friedman, R. A. Olshen, & C. J. Stone 1984. Classification and Regression Trees. Belmont, CA: Wadsworth.
- [23] Shi, H. 2007. Best-first Decision Tree Learning. The University of Waikato, Yüksek Lisans Tezi, Hamilton, New Zealand.
- [24] Meng, Q., Ke, G., Wang, T., Chen, W., Ye, Q., Ya, Z., & Liu, T. (2016). A Communication-Efficient Parallel Algorithm for Decision Tree. In 30th International Conference on Neural Information Processing Systems. Barcelona, Spain, 1271-1279.
- [25] Fan, D. 2008. Synchronized Measurements And Applications During Power System Dynamics. Virginia Polytechnic Institute and State University, Doktora Tezi, 182s, Virginia.
- [26] Beyranvand, P., Genç, V. M. I., Çataltepe, Z. 2018. Multilabel learning for the online transient stability assessment of electric power systems. Turkish J. Electr. Eng. Comput. Sci, 26(2018), 2661-2675.
- [27] DSATools. 2018. Dynamic Security Assessment Software Package. <http://www.dsatools.com> (Erişim Tarihi: 19.10.2018)
- [28] Louppe, G., Wehenkel, L., Suter, A., Geurts, P. 2013. Understanding variable importances in forests of randomized trees. 6th International Conference on Neural Information Processing Systems. Nevada, 431-439.
- [29] Guyon, I., Weston, J., Barnhill, S. 2002. Gene Selection for Cancer Classification using Support Vector Machines. Machine Learning, 46(2002), 389-422.

## Mn İçeriğinin $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$ ( $x = 0, 2, 4$ ) Manyetik Şekil Hafızalı Alaşımlarının Termal ve Manyetik Özelliklerine Etkisi

Merivan ŞAŞMAZ

Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adıyaman  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4243-7169>)

(Alınış / Received: 03.08.2018, Kabul / Accepted: 15.02.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 15.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

MnNiSn,  
Manyetik şekil hafızalı  
alaşımlar,  
DSC,  
VSM,  
Termomanyetizasyon

**Özet:** Manyetik şekil hafızalı alaşımlarda (MŞHA) martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve manyetik özellikler, alaşımı oluşturan metallerin kompozisyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır. NiMn temelli MŞHA' da yüksek Mn içeriğinin martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve manyetizasyon değerleri üzerine etkisi önem taşımaktadır. Bu çalışmada,  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  ( $x = 0, 2, 4$ ) MŞHA' da yüksek Mn içeriğinin termal ve manyetik özelliklere etkisi rapor edildi. Alaşımlar indüksiyon eritme/döküm metodu ile hazırlandı ve 72 saat 900 °C' de argon atmosferinde ısıl işleme maruz kaldı ve daha sonra suda ani soğutuldu. Hazırlanan malzemelerin martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC) ve titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile yapıldı. Sonuç olarak DSC ölçümleri ve termomanyetizasyon (M-T) eğrilerinden, Mn içeriğinin alaşımların martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve manyetizasyon değerlerini değiştirdiği tespit edildi. Mn miktarı artışına bağlı olarak martensitik dönüşüm sıcaklıklarında azalma ve bu sıcaklıklardaki manyetizasyon değerlerinde ani atlayışlar görüldü. Ayrıca manyetizasyon değerlerinde de Mn miktarı düştükçe azalma gözlemlendi.

## The Effect of Mn Content on Thermal and Magnetic Properties of $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$ ( $x = 0, 2, 4$ ) Magnetic Shape Memory Alloys

### Keywords

MnNiSn,  
Magnetic shape memory  
alloys,  
DSC,  
VSM,  
Thermomagnetization

**Abstract:** In magnetic shape memory alloys (MSMA), martensitic transformation temperatures and magnetic properties are strongly correlated with the composition of compounds. High Mn concentration in NiMn based MSMA has important effects on martensitic transformation temperatures and magnetization values. In this study, it was reported that the effect of Mn content on thermal and magnetic properties of  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  ( $x = 0, 2, 4$ ) MSMA. Considered alloys were prepared by an induction melting/casting method, and they were heat treated at 900 °C for 72 hours in argon atmosphere and then quenched into water. Prepared materials' martensitic transformation temperatures and temperature-dependent magnetization measurements were done by differential scanning calorimetry (DSC) and vibrating sample magnetometer (VSM). As a result, it was determined that Mn content changed the martensitic transformation temperatures and magnetization values of alloys by DSC measurements and thermomagnetization (M-T) curves. Depending on the amount of Mn, it was seen that increment of martensitic transformation temperatures and sudden jump magnetization at these temperatures. Also, the magnetization values decreased as the Mn content decreased.

### 1. Giriş

Son zamanlarda, manyetik şekil hafızalı alaşımlar (MŞHA) geleneksel şekil hafızalı alaşımlarla aynı özelliklere sahip olmalarının yanı sıra manyetik

karakteristik özellik sergilemesinden dolayı teknolojik uygulamalarda oldukça geniş bir kullanım alanı elde etmiştir. Bu alaşımlar manyetik alan, zor ve sıcaklığa tepkileri sayesinde manyetik şekil hafıza, devasa manyetodirenç, barokalorik ve

manyetokalorik etkiler gibi multifonksiyonel özellikleri bir arada tutarak özellikle akıllı sistemler, manyetik soğutucular, algılayıcılar ve transdüserlerde ilgi çekici hale gelmiştir [1]. Martensitik dönüşüm MŞHA'da ferromanyetik faz geçişiyle beraber ortaya çıktığı için manyetik kontrollü aktüatörler termal kontrollülerden çok daha hızlıdır [1, 2, 3, 4]. Bu aşamalarda martensitik dönüşüm, yüksek sıcaklık fazından (austenitten) düşük sıcaklık fazına (martensit) geçiş şeklindedir. MŞHA'da martensit faz zayıf ferromanyetik ya da antiferromanyetik olabilir iken, austenit faz ferromanyetikdir [5, 6]. Martensitik dönüşüm ve manyetik değişim, eş zamanlı olarak optik mikroskop (martensitik dönüşüm) ve manyetik güç mikroskobu (manyetik dönüşüm) ile incelenmektedir [7, 8]. Bu tip incelemeler sonucunda manyetizasyon değerinin büyük olmasının manyetik alan kaynaklı enerjiye ve manyetik alan indüklü martensitik dönüşüme büyük katkı sağladığı gözlemlenmiştir [9, 10, 11, 12, 13]. Manyeto yapısal martensit dönüşüm kompozisyon, manyetik alan, sıcaklık ve diziliş gibi parametrelere çok duyarlıdır [14]. Günümüzde, NiMn temelli Heusler tipi MŞHA geliştirilmektedir çünkü bu tip manyetik alaşımlar NiMnGa gibi geleneksel manyetik alaşımlarla kıyaslandığında dönüşüm fazları arası manyetizasyon değerinin hayli yüksek olduğu ve Mn içeriği artışının manyetik özellikler için kritik olduğu görülmüştür. NiMn temelli MŞHA'da manyetik momentler Mn-Mn atomları arasındaki mesafeye güçlü şekilde bağlıdır ve yüksek Mn konsantrasyonu yüksek manyetizasyon değeri sağlamaktadır [13, 15, 16, 17, 18]. Ni ve Mn arasındaki güçlü hibritleşme bağlanma mekanizmasını etkileyerek martensit geçişe yol açmaktadır. Bu malzemelerde, özellikle yüksek Mn içeren alaşımların martensit geçişin manyetik alan, kompozisyon, sıcaklık gibi faktörlerle etkilenecek pratik uygulamalar için geliştirilmesi gerekmektedir [14, 19]. Mevcut çalışmada, Mn oranınca zengin  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  ( $x=0, 2, 4$ ) MŞHA'da Mn değerinin alaşım sisteminin manyetik ve termal davranışı üzerine etkisine yoğunlaşmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

Polikristal  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  manyetik şekil hafızalı alaşımları atomik oranca x değerinin 0, 2 ve 4 olarak değiştiği nominal kompozisyonlarında yüksek saflıktaki metal elementlerinin argon atmosferi altında indüksiyon fırınıyla eritme ve döküm yoluyla hazırlanmıştır. Çubuk şeklindeki malzemeler 72 saat 900 °C sıcaklığında yatay fırınlarda yine argon gazı atmosferi altında tavllanmış ve daha sonra suda ani soğutma işlemi uygulanmıştır. Alaşımların üretim sonrası kompozisyonlarını öğrenmek ve nominal oranlarıyla karşılaştırabilmek için Hitachi marka TM300 masa tipi taramalı elektron mikroskobuna bağlı dedektör kullanılarak enerji dağılımlı X-ışınları analizleri (EDX) yapılmıştır. Martensitik dönüşüm sıcaklıkları tanjant metodu kullanılarak Mettler Toledo DSC 822E model diferansiyel taramalı

kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Termomanyetizasyon eğrileri manyetik alan uygulanarak 200 °C sıcaklığa kadar Cryogenic marka titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile çalışılmıştır. X= 0 ve 4 olan alaşımlara 1.5 T manyetik alan uygulayarak x=2 alaşımına ise 0.05 T manyetik alan uygulanarak manyetizasyon ölçümleri alınmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

$Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  ( $x=0, 2, 4$ ) manyetik şekil hafızalı alaşımlarının atomik ve ağırlıkça yüzdelerinin EDX ile analiz edilen sonuçları tablo 1'de verilmiştir. Tabloya bakıldığında üretim sonrası oranların nominal oranlara yakın olduğu görülmekte olup nominal değerlerden Mn, Ni, Sn elementleri için sırasıyla 0.97, 0.77, 0.64 ortalama değerleri kadar deneysel süreç sebebiyle değişim tespit edilmiştir. Atom başına valans elektron konsantrasyon oranı (e/a) şekil hafıza etkisi ve martensitik dönüşüm sıcaklıkları için önemlidir [14, 19]. e/a oranı manyetik şekil hafızalı alaşımlarda s, p ve d orbitallerindeki değerlik elektronlarının toplamı alınarak hesaplama formüllerinde kullanılır ve Ni-Mn temelli MŞHA yüksek e/a oranı sergiler [20]. Mevcut alaşım sistemimizde de Mn (7), Ni (10) ve Sn (4) değerlikleri alınarak hesaplanmış ve Tablo 1'e eklenmiştir. e/a değerlerinin düşük Mn içeriğiyle yükseldiği görülmektedir çünkü Ni elementi Mn elementinden daha fazla 3d elektronuna sahiptir [19].

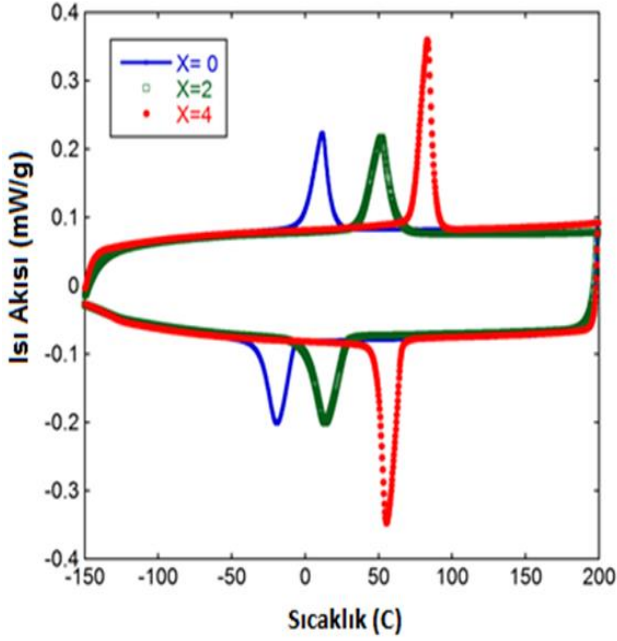
**Tablo 1.**  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  manyetik şekil hafızalı alaşımlarının EDX analizleri ve e/a oranları

|   | Atomikçe % |       |      | Ağırlıkça % |       |       | e/a  |
|---|------------|-------|------|-------------|-------|-------|------|
|   | X          | Mn    | Ni   | Mn          | Ni    | Sn    |      |
| 0 | 50,45      | 40,61 | 8,94 | 44,58       | 38,35 | 17,07 | 7,96 |
| 2 | 47,45      | 43,45 | 9,09 | 41,8        | 40,89 | 17,3  | 8,02 |
| 4 | 44,07      | 46,49 | 9,43 | 38,62       | 43,51 | 17,86 | 8,08 |

Şekil 1' de ısıtma ve soğutma sırasında alınan DSC eğrileri verilmiştir. -150 °C ve 200 °C sıcaklık aralığında alınan DSC ölçümlerinden tanjant metoduyla belirlenen martensitik dönüşüm sıcaklıkları Tablo 2' de verilmiştir.

Tipik olarak MŞHA martensitik dönüşüm temel koşulunu sağlar ve alaşımların pratik uygulamalara sahip olmasını mümkün kılar. Ayrıca, ayarlanabilir bir martensitik dönüşüm ve geniş bir martensitik dönüşüm sıcaklık aralığı gereklidir. DSC eğrilerine bakıldığında ilk olarak ısıl işlem ve tavlama sayesinde keskin piklerin oluştuğu ve pik şiddetlerinin x değeriyle arttığı ve geniş bir martensitik dönüşüm sıcaklık aralığı görülmektedir ki bu durum şekil hafıza etkisinin artışına vesile olabilmektedir. Sırasıyla verilen martensit başlama (Ms), martensit bitiş (Mf), austenit başlama (As) ve austenit bitiş (Af) sıcaklık değerleri ve DSC eğrilerinden açıkça görülebildiği gibi Mn değerindeki azalış ve Ni katkısı

artışıyla martensitik dönüşüm sıcaklıkları artmış ve eğriler sağa doğru kaymıştır.  $X=0$  olduğu alaşımın  $M_s$  değeri  $-7$  °C iken  $x=4$  değerinin olduğu alaşımda bu sıcaklık  $64.7$  °C olarak ölçülmüştür. Bu durumun e/a oranıyla ilişkili olduğu söylenebilir.  $X=0$  değerindeki alaşımdan  $x=4$  olduğu alaşıma gelindiğinde e/a oranının  $0.12$  değerinde arttığı hesaplanmıştır. Rapor edilen çalışmalara göre e/a oranının artışıyla martensitik dönüşüm sıcaklıklarının arttığı ve mevcut çalışmanın DSC eğrilerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [21, 22].



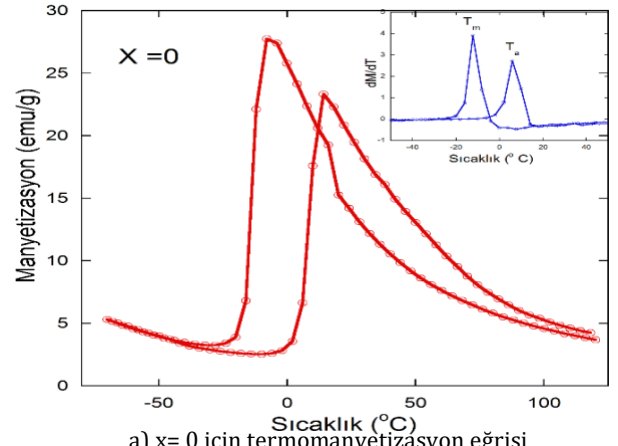
**Şekil 1.**  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  manyetik şekil hafızalı alaşımlarının DSC eğrileri

**Tablo 2.**  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  MŞHA'nın DSC eğrilerinden belirlenen martensitik dönüşüm sıcaklıkları

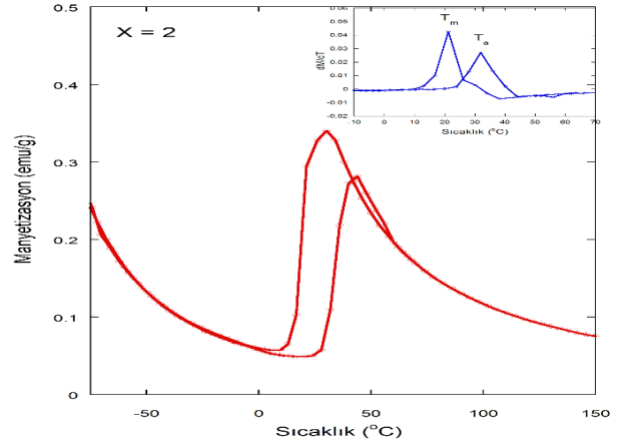
| X | $M_s$ (°C) | $M_f$ (°C) | $T_m$ (°C) | $A_s$ (°C) | $A_f$ (°C) | $T_a$ (°C) |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -7         | -33        | -27        | -5         | 22         | 11         |
| 2 | 29         | -5         | 6          | 31         | 69         | 48         |
| 4 | 64.7       | 46         | 55         | 69         | 93         | 83         |

Şekil 2 a-c' de alaşım sisteminin termomanyetizasyon eğrileri verilmiştir. Manyetik alan alaşımların en iyi martensitik dönüşümü gösterebilmesine göre  $x=0$  ve  $x=4$  olduğu alaşımlarda  $1.5$  T (Şekil 2 a, c) ve  $x=2$  olduğu alaşımda ise  $0.05$  T (Şekil 2 b) değerlerinde uygulanmıştır.

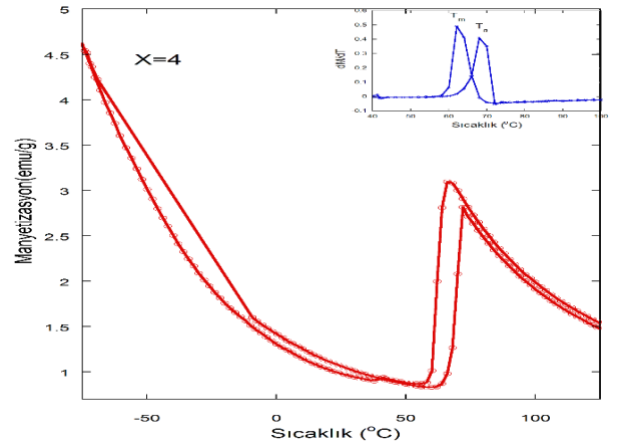
Termomanyetizasyon (M-T) eğrilerinden martensit başlama ( $M_s$ ), martensit bitiş ( $M_f$ ), austenit başlama ( $A_s$ ) ve austenit bitiş ( $A_f$ ) sıcaklık değerleri tanjant metoduyla tespit edilmiş ve Tablo 3' de sırasıyla verilmiştir. Martensit ve austenit dönüşüm sıcaklıkları  $T_m$  ve  $T_a$  değerleri sıcaklığa karşı manyetizasyonun türevi alınarak bulunmuş olup termomanyetizasyon grafikleri içerisinde ilave edilmiştir.



a)  $x=0$  için termomanyetizasyon eğrisi



b)  $x=2$  için termomanyetizasyon eğrisi



c)  $x=4$  için termomanyetizasyon eğrisi

**Şekil 2.**  $x=0, 2, 4$   $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  alaşımları için termomanyetizasyon eğrileri

**Tablo 3.**  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  MŞHA'nın M-T grafiklerinden ölçülen martensitik dönüşüm sıcaklıkları

| X | $M_s$ (°C) | $M_f$ (°C) | $T_m$ (°C) | $A_s$ (°C) | $A_f$ (°C) | $T_a$ (°C) |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -8.2       | -28.8      | -12.5      | -7.8       | 14.2       | 6.1        |
| 2 | 30         | 8.6        | 21.3       | 22         | 44         | 32         |
| 4 | 66         | 56.8       | 62         | 61.4       | 72         | 68         |

Termomanyetizasyon (manyetizasyonun sıcaklığa karşı) eğrilerine bakıldığında her üç alaşımda benzer termomanyetik özellik sergilediği görülmektedir. Isıtma ve soğutma süreci arasındaki

termal histeresis ( $\Delta T$ ) birinci dereceden geçişin bir işaretidir ve bu sıcaklık değerleri sırasıyla  $x=0, 2$  ve  $4$  alaşımları için yaklaşık  $22, 18$  ve  $8$  °C' dir [14, 23]. DSC ve M-T eğrilerinden ölçülen  $T_m$  ve  $T_a$  martensitik dönüşüm sıcaklıkları kıyaslandığında her üç alaşım için yaklaşık  $15$  °C' lik farklar vardır ve bu kısmi farklılık manyetik alan uygulanmasından kaynaklanmaktadır. DSC eğrilerindeki martensitik sıcaklıklarda olduğu gibi termomanyetizasyon eğrilerindeki sıcaklık değerleri de Mn değerleri azaldıkça sağa doğru kaymakta yani artış göstermektedir.

Manyetizasyon değerleri faz geçiş sıcaklıklarına güçlü şekilde bağlıdır. Martensitik dönüşüm sıcaklıklarında manyetizasyon değerlerinde her üç alaşım sisteminde de ani atlayışlar sergilenmekte ve martensitik dönüşüm ferromanyetik austenit fazdan zayıf manyetik martensit faza geçmektedir. Mn temelli alaşımlarda manyetizasyonun esas katkısı Mn içeriği sayesinde. Mn içeriğindeki azalma alaşımların manyetik özelliklerini direkt olarak etkilemektedir [14, 24, 25]. Bu yüzden manyetizasyon değerleri de Mn içeriği azaldıkça düşme göstermiştir.

Sonuç olarak;  $Mn_{50-x}Ni_{41+x}Sn_9$  ( $x=0,2,4$ ) MŞHA'ı nominal değerlerine yakın olarak üretilmiş olup e/a oranlarının Mn miktarındaki azalmayla arttığı hesaplanmıştır. DSC eğrileri ve termomanyetizasyon ölçümlerinden belirlenen martensitik dönüşüm sıcaklıklarının Mn oranına bağlılığı ve Mn oranı düşüşüyle arttığı görülmüştür. Uygulanan manyetik alan ve Mn içeriğinin ayarlanabilirliğiyle martensitik dönüşüm sıcaklıklarının Mn- Mn arası etkileşmelerine bağlılığı tespit edilmiştir

### Teşekkür

Mevcut çalışma The Basque Country Üniversitesi (UPV/EHU) Fen ve Teknoloji Fakültesi Elektrik Elektronik Bölümü ve İleri araştırma merkezi (SGIker) tarafından desteklenmiş olup bu çalışmada benden yardım ve desteklerini esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Volodymyr Chernenko, Prof. Dr. Jose Manuel Barandiaran ve arkadaşım Doç. Dr. Patricia Lazpita' ya teşekkür ederim.

### Kaynakça

- [1] A. Planes, M. Porta, T. Castan ve A. Saxena, «Magnetostructural Tweed in Ferromagnetic Heusler Shape Memory Alloys,» *Materials Science and Engineering*, no. 916-918, pp. 438-440, 2006.
- [2] Y. Ma ve J. Li, «A Constrained Theory on Actuation Strain in Ferromagnetic Shape Memory Alloys Induced by Domain Switching,» *Acta Materialia*, cilt 55, pp. 3261-3269, 2007.
- [3] M. Marioni, R. O'Handley, S. Allen, S. Hall, D. Paul, M. Richard, J. Feuchtwanger, P. B.W., C. J.M. ve R.

- Techapiesanchaenkij, «The Ferromagnetic Shape Memory Effect in Ni-Mn-Ga,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Cilt %1 / %2290-291, pp. 35-41, 2004.
- [4] G. Liu, Z. Liu, X. Dai, S. Yu, J. Chen ve G. Wu, «Investigation on Ferromagnetic Shape Memory Alloys,» *Science and Technology of Advanced Materials*, cilt 6, pp. 772-777, 2005.
- [5] M. Sasmaz, V. Chernenko, E. Martinez, P. Lázpita ve J. Barandiarán, «Structure and magnetic-field induced effects in Mn-Ni(Fe)-Sn metamagnetic shape memory alloys,» *Materials Today: Proceedings*, cilt 2S, p. S849 – S852, 2015.
- [6] N. Bruno, D. Salas, S. Wang, I. V. Roshchin, R. Santamarta ve R. Arroyave, «On the microstructural origins of martensitic transformation arrest in NiCoMnIn magnetic shape memory alloy,» *Acta Materialia*, cilt 142, pp. 95-106, 2018.
- [7] M. Sullivan, A. Shah ve H. Chopra, «Pathways of Structural and Magnetic Transition in Ferromagnetic Shape Memory Alloys,» *Physical Review B*, cilt 70, pp. 1-8, 2003.
- [8] D. Li, H. Garmestani, S. Yan, M. Elkawni, M. Bacaltchuk, H. Schneider-Muntau, J. Liu, S. Saha ve J. Barnard, «Effects of High Magnetic Field Annealing on Texture and Magnetic Properties of FePd,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, cilt 281, pp. 272-275, 2004.
- [9] K. Oikawa, T. Ota, Y. Imano, T. Omori, R. Kainuma ve K. Ishida, «Phase equilibria and phase transformation of Co-Ni-Ga ferromagnetic shape memory alloy system,» *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, cilt 27, no. 1, pp. 75-82, 2006.
- [10] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, O. S., O. Kitakami, K. Oikawa ve A. Fujita, «Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation,» *Nature*, cilt 439, pp. 957-960, 2006.
- [11] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami ve T. Kanomata, «Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type  $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$  polycrystalline alloy,» *Applied Physics Letters*, cilt 88, no. 19, pp. 192513 - 192513-3, 2006.
- [12] J. Monroe, J. Perez, C. Yegin, I. Karaman, A. Geltmacher, E. R.K. ve R. Kainuma, «Magnetic Response of Porous NiCoMnSn Metamagnetic Shape Memory Alloys Fabricated Using Solid-State Replication,» *Scripta Materialia*, cilt 67, p. 116-119, 2012.
- [13] Z. Wu, Z. Liu, H. Yang, Y. Liu, G. Wu ve R. Woodward, «Metallurgical Origin of The Effect of Fe Doping on The Martensitic and Magnetic

- Transformation Behaviors of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40-x</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>x</sub> Magnetic Shape Memory Alloys,» *Intermetallics*, cilt 19, pp. 445-452, 2011.
- [14] T. Chabri, A. Awasthi, K. Ghosh, A. Venimadhav ve T. Nath, «Temperature and magnetic field dependent martensite transformation in Al doped Ni-Mn-Sn disorder alloys and its effects on magnetoresistance and magnetocaloric effect near room temperature,» *Materials Research Express*, cilt 5, no. 8, 2018.
- [15] L. Ma, Q. S. Wang, Y. Li, M. C. Zhen, D. L. Hou, H. W. Wang, J. L. Chen ve H. Wu, «Martensitic and magnetic transformation in Mn<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Sn<sub>x</sub> ferromagnetic shape memory alloys,» *Journal of Applied Physics*, cilt 112, no. 8, 2012.
- [16] Z. Han, J. Chen, B. Qian, P. Zhang, X. Jiang, D. Wang ve Y. Du, «Phase Diagram and Magnetocaloric Effect in Mn<sub>2</sub>Ni<sub>1.64x</sub>CoxSn<sub>0.36</sub> Alloys,» *Scripta Materialia*, cilt 66, p. 121-124.
- [17] P. Lazpita, M. Sasmaz, E. Cesari, J. Barandiaran ve J. Gutierrez, «Martensitic transformation and magnetic field induced effects in Ni<sub>42</sub>Co<sub>8</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> metamagnetic shape memory alloy,» *Acta Materialia*, no. 109, pp. 170-176, 2016.
- [18] A. Turabi, P. Lázpita, M. Sasmaz, H. Karaca ve V. Chernenko, «Magnetic and conventional shape memory behavior of Mn-Ni-Sn and Mn-Ni-Sn(Fe) alloys,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, no. 49, p. 205002, 2016.
- [19] R. Khan, R. Ghomashchi, Z. Xie ve L. Chen, «Ferromagnetic Shape Memory Heusler Materials: Synthesis, Microstructure Characterization and Magnetostructural Properties,» *Materials*, cilt 11, no. 6, p. 988, 2018.
- [20] A. Sanchez, V. Recarte, J. Landazabal, G. Polo ve J. Velamazán, «Role of magnetism on the martensitic transformation,» *Acta Materialia*, cilt 60, p. 459-468, 2012.
- [21] K. Fukushima, K. Sano, T. Kanomata, H. Nishihara, Y. Furutani, T. Shishido, W. Ito, R. Umetsu, R. Kainuma, K. Oikawa ve K. Ishida, «Phase Diagram of Fe-Substituted Ni-Mn-Sn Shape Memory Alloys,» *Scripta Materialia*, cilt 61, p. 813-816, 2009.
- [22] H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang ve H. Xu, «Effect of The Main-Group Elements on The Electronic Structures and Magnetic Properties of Heusler Alloys Mn<sub>2</sub>NiZ (Z = In, Sn, Sb),» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, cilt 321, p. 4063-4066, 2009.
- [23] H. Liu, C. Zhang, Z. Han, H. Xuan, D. Wang ve Y. Du, «The Effect of Co Doping on The Magnetic Entropy Changes in Ni<sub>44-x</sub>CoxMn<sub>45</sub>Sn<sub>11</sub> Alloys,» *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 467, p. 27-30, 2009.
- [24] C. L. Tan, Z. Feng, K. Zhang, M. Wu, X. H. Tian ve E. Guo, «Microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ni-Mn-Sn alloys by substituting Fe for Ni,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, cilt 27, no. 10, pp. 2234-2238, 2017.
- [25] Z. Wu, Z. Liu, H. Yang, Y. Liu ve G. Wu, «Metamagnetic Phase Transformation in Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37</sub>In<sub>10</sub>Co<sub>3</sub> Polycrystalline Alloy,» *Applied Physics Letter*, cilt 98, pp. 061904-1-11, 2011.



## Transkriptom Verisi ve Omik Araçları Kullanılarak Otoimmün Hastalıklar ile İnsan Bağırsak Mikrobiyotası Arasındaki İlişkinin Analizi

Tuba SEVİMOĞLU

Üsküdar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, 34662, İstanbul  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4563-3154>)

(Alınış / Received: 30.07.2018, Kabul / Accepted: 28.01.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 16.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Otoimmünite,  
Psoriasis,  
Atopik dermatit,  
Romatoid artrit,  
Metabolit,  
İnsan bağırsak mikrobiyotası

**Özet:** İnsan bağırsak mikrobiyotası ile insan hastalıkları arasındaki ilişkinin anlamlandırılabilmesi konusunda yapılan çalışmalar yakın zamanda ivme kazanmıştır. Bunun sebebi insan mikrobiyomunun hastalıklı ve sağlıklı hallerdeki işlevi ve yapısı hakkında daha çok bilgiye sahip olunması ve ilişkili mikrobiyal toplulukların genomlarının DNA diziliminin doğru belirlenmesi şeklinde açıklanabilir. Yine de bu konuda çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Mevcut çalışmada üç önemli otoimmün hastalık olan Psoriasis, Romatoid Artrit ve Atopik Dermatit'in, omiks araçları ile önce transkripsiyon regülasyonu metabolik ağa entegre edilmiş daha sonra ise bu hastalıkların insan bağırsak mikrobiyotası ile arasındaki bağlantı ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre seçilmiş olan hastalıklar ile ilgili ortak mikrobiyal türler mevcuttur. Bunlar yoğun olarak *Firmicutes*, *Deltaproteobacteria*, *Bacteroidetes* ve *Actinobacteria* filumundaki türlerdir. Bu çalışmada bir başka dikkat çeken husus ise *Tenericutes* filumunun mikrobiyal türlerinin Atopik dermatit ve Romatoid artritte yoğun olarak görüldüğü fakat Psoriasis'te çok fazla çeşitlilik göstermediğidir. Bu sonuçlar insan bağırsak mikrobiyotasının kompleks otoimmün hastalıklarda bir rolünün olduğunu göstermektedir. Yapılan bu çalışma bir hastalığın mekanizmasını anlayabilmek için sadece genler ve proteinler değil bunların yanında metabolitler, mikrobiyota ve patojen grupların da detaylıca incelenip analiz edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

## Analysis of Autoimmune Diseases-Human Gut Microbiota Association Using Transcriptome Data and Omic Tools

### Keywords

Autoimmunity,  
Psoriasis,  
Atopic dermatitis,  
Rheumatoid arthritis,  
Metabolite,  
Human gut microbiota

**Abstract:** Recent advances in omic analyses and the accurate determination of DNA sequencing of genomes of human-related microbial communities have helped increase the knowledge of the function and structure of human microbiota in diseased and healthy states. However there is still not much work done in this regard. In this study, three important autoimmune diseases, Psoriasis, Rheumatoid Arthritis and Atopic Dermatitis were selected. Firstly the transcriptional regulation for these diseases were integrated with metabolic pathways using omic tools. Secondly the link between human intestinal microbial species and these diseases were revealed. The results have shown that there is a mutual group of microbial species among the selected diseases. These are intensively species of *Firmicutes*, *Deltaproteobacteria*, *Bacteroidetes* and *Actinobacteria* phyla. Another noteworthy aspect of this study is that the microbial species of the *Tenericutes* phyla are intensely present in atopic dermatitis and rheumatoid arthritis but not in psoriasis. These results display that human gut microbiota has a role in complex autoimmune diseases. This study showed that not only genes and proteins, but also metabolites, microbiota and pathogen groups should be examined and analyzed in detail in order to comprehend the mechanism of a disease.

## 1. Giriş

İnsan mikrobiyomu, insanlar üzerinde ve içinde yaşayan mikroorganizmaların tam bir dizisi (mikrobiyota) veya bir insanın genetik portresine veya metagenomuna katkıda bulunan mikrobiyal genomların toplamı şeklinde tarif edilebilir. İnsan mikrobiyomunun tanımı konusunda terminoloji ile ilgili sıkıntılar nedeniyle bir karmaşıklık vardır. Örneğin “mikrobiyota” (insanlarla ilişkili mikrobiyal takson) ve “mikrobiyom” (bu mikropların ve bunların genlerinin kataloğu) sıklıkla birbirinin yerine kullanılır. İnsan mikrobiyomu konusundaki çalışmalar 1680’li yıllarda başlamış olmasına rağmen gelişmeler 2007’den sonra, insan vücudunda bulunan mikrobiyal toplulukları karakterize etmek ve her bir mikroorganizmanın sağlık ve hastalıktaki rolünü tanımlanması için başlatılan İnsan Mikrobiyomu Projesi’nin (HMP) yürürlüğe girmesiyle ivme kazandı [1]. Son yıllarda özellikle bağırsak mikrobiyotasının insan sağlığı ve hastalığındaki rolü daha çok anlaşılmasına başlanmıştır. Yapılan araştırmalar, mikrobiyotaların, izole olarak var olmaktan ziyade, bağışıklık sisteminin gelişimi, sinir sistemi fonksiyonu ve metabolizma dahil olmak üzere, insan fizyolojisinin çoklu yönlerini ortak düzenleyen “holobiont” olarak adlandırılan kompleks bir meta-organizma oluşturduğunu vurgulamaktadır. Farklı mikrobiyota konfigürasyonları metabolitlerin üretilmesine, değişmesine ve bozulmasına sebebiyet vererek konakçının metabolik kapasitelerine fonksiyonel bir tamamlama sağlar; örneğin, konakçı (host) tarafından parçalanamayan kompleks proteinler ve karbonhidratlar, mikrobiyal topluluk tarafından metabolize edilebilir [2]. Bu sebeple metabolitlerin insan bağırsak mikrobiyotası ile olan bağlantısı da hastalıkların sebeplerinin daha detaylı anlaşılabilmesi için elzemdir. İnsan Bağırsak mikrobiyotası bağırsakta ve/veya buradaki metabolitler üzerinde yaşayan farklı mikroorganizmaların tamamı olarak tanımlanır. İnsan bağırsağında binin üzerinde mikrobiyal tür kolonize şekilde yaşamaktadır. Yapılan araştırmalara göre insan bağırsak mikrobiyotasının dengesinin bozulması ve bileşiminde meydana gelen değişiklikler psoriasis ve atopik dermatit gibi otoimmün hastalıklara neden olmaktadır. [3, 4].

İnsan bağırsak mikrobiyotası, mikroorganizmalar ve konakçı tarafından üretilen endojen bileşiklerin yanı sıra, kolona ulaşan eksojen sindirilmemiş diyet bileşenlerinin anaerobik fermentasyonundan son derece çeşitli bir metabolit repertuar üretir. Konak ve mikroorganizmalar arasındaki mukozal ara yüzü oluşturan tek epitelyal hücre tabakası nedeniyle mikrobiyal metabolik ürünler konakçı hücrelere erişir ve bunlarla etkileşime girer ve böylece immün tepkiyi etkiler ve hastalık riskini artırır [5].

Bir hastalığın oluşumunda rol oynayan olası gen veya gen kümelerinin (protein veya protein setleri) araştırılmasında gen ekspresyon profili, proteinlerin fiziksel etkileşimlerinin haritalanması ve bu

proteinlerin yer aldığı sinyal yolları bize yol gösterebilir. Bu verilerin yardımıyla biyolojik bir yolun işlevsizliğinin ardındaki mantıkta yorumlanabilir. Biyolojik ağlar ile biyolojik ve gelişimsel belirteçler oluşturmak için çeşitli veri kümelerini entegre etmek, işlevsel genom araçlarını kullanmanın etkili yollarındandır [6]. Ancak biyolojik süreçler genellikle karmaşık bir şekilde birbirine bağlanmış makromolekül ve metabolit ağları olarak görülmeli ve bu şekilde analiz edilmelidir. İnsan – mikrobiyom sisteminin metabolitleri, metagenom-fenotip ilişkileri için bir köprü teşkil eder [7]. Dolayısıyla gen-hastalık bağlantılarının analizinin yanı sıra hastalıkta belirteç olabilecek raportör metabolitlerin analizi de hastalığın oluşumunu anlamamıza ve bu hastalığın tedavisi için çözümler üretebilmemize yardımcı olur [8]. Yani bir hastalığın yapısını tam olarak anlayabilmek için genler, proteinler, etkileşim ağları, sinyal yolları, metabolitler ve mikrobiyal türler ve bunların arasındaki etkileşimler bir bütün olarak ele alınmalıdır. Ancak bu yolla hastalıklar için uygun bir tedavi yöntemi ortaya çıkarılabilir.

Otoimmün hastalıklar, vücudun kendi antijenlerine karşı immünolojik tolerans kaybından kaynaklanan kronik durumlardır. Otoimmün hastalıkların gelişimine katkıda bulunan genetik ve çevresel faktörler arasındaki ilişkiler hala belirsizdir. Bu faktörlere örnek olarak modern yaşam tarzı, diyet, antibiyotik kullanımı ve hijyen gibi örnekler verilebilir. İnsan bağırsak mukozal bölgeleri çoğunlukla çevreden etkilenir ve buradaki milyonlarca yerleşik mikrobiyota sürekli olarak bağışıklık sistemine ve metabolizmaya şekil vermektedir [3]. Otoimmün bir hastalık olan Psoriasis, deri lezyonları ve eklem ağrısı olarak kendini gösteren, yaygın, kompleks, multigenik, enflamatuar bir hastalıktır. Dünya nüfusunun % 2-3’ünü etkiler. Travma veya cerrahi sonrası, duygusal sıkıntı ya da çevresel, immünolojik veya genetik tetikleyicilerin bir sonucu olarak ortaya çıkabilir [9]. Bir başka otoimmün hastalık olan Romatoid artrit (RA), eklem ve yapısal kemik hasarına yol açan sinoviyal eklemlerin kronik inflamasyonu ve tahribi ile kendini gösteren kompleks bir hastalıktır. Hastalığın ilerlemesinde genetik ve çevresel faktörler yer almaktadır [10]. Hastalığın ilerlemesi, hastanın yaşam kalitesini etkileyen ağrı, sertlik ve sakatlığa neden olur. RA, insan lökosit antijeni (HLA) kompleksinin genleri ile ilişkili olmasına rağmen, hastalığın moleküler mekanizması tam olarak anlaşılammıştır ve dolayısıyla hastaların uygun tedavisi konusunda çalışmalar devam etmektedir [11]. Atopik dermatit (AD) kronik, inflamatuvar bir deri hastalığıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarla AD’nin otoimmün bir hastalık olduğu kanıtlanmıştır [12]. AD’nin patogenezinde genetik, immünolojik faktörler, epidermal bariyer anormallikleri ve çevre gibi çeşitli faktörler vardır; Bununla birlikte, hastalığı yöneten hücresel ve moleküler mekanizmalar hala tam olarak anlaşılammıştır. AD’deki antimikrobiyal peptitlerin

eksikliğinin yanı sıra, hücre aracılı immünitinin azalması, hastaların yaşam kalitesini olumsuz etkileyen bakteriyel ve viral enfeksiyonlara neden olmaktadır [13].

Bu çalışmada birer otoimmün hastalık olan Psoriasis, Romatoid Artrit ve Atopik Dermatit'in farklı gen ekspresyonuna sahip genlerden oluşan gen listeleri kullanılarak raportör metabolit analizi yapılmış ve bu metabolitlerin zenginleştirme çalışması yapılarak istatistiksel olarak anlamlı bulunan metabolik yollar ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra bu raportör metabolitler ile ilintili bağırsak mikrobiyotası listelenmiş ve incelenen hastalıklar için ortak bir mikrobiyal tür ve grup listesi oluşturulmuştur.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Çalışmada Kullanılan Veri Setleri

Yapılan çalışmada, incelenen hastalıklar ile ilgili Gene Expression Omnibus (GEO) [14]. veri bankasından alınan ham veriler kullanılarak yapılan analiz sonucunda ortaya çıkan P-değeri <0,05 olan genlerden oluşan gen listeleri kullanılmıştır [15]. (Kullanılan GEO veri setleri - Psoriasis: GSE2737, GSE6710, GSE13355, GSE14905, GSE26866, GSE30999, GSE40263, GSE40333, GSE41662, GSE41745, GSE42632; Romatoid Artrit: GSE1919, GSE10500, GSE55457 ve Atopik Dermatit: GSE16161, GSE27887, GSE32924)

### 2.2. Gen - Raportör Metabolit İlişkisi

İncelenen hastalıklardaki istatistiksel olarak anlamlı Raportör metabolitlerin belirlenebilmesi için genom-ölçekli metabolik model (HMR2.0) [16] ve bir transkriptom verisindeki tüm genleri dikkate alarak metabolik değişiklikleri belirleyen Raportör metabolit algoritması [17] kullanılmıştır. Bunun için web tabanlı bir kaynak olan BioMet Toolbox'tan [18] yararlanılmış ve P-değeri <0,05 olan raportör metabolitler analiz için seçilmiştir.

### 2.3. Raportör Metabolit - Metabolik Yolak Ağı Kurulması

Her bir hastalık için ayrı ayrı incelenen gen listelerinden elde edilen raportör metabolitler karşılaştırılmış ve her bir hastalığın raportör metabolitlerinin metabolik yolları MBROLE 2.0 kullanılarak elde edilmiştir [19]. Ayrıca metabolik yolların bulunması açısından kolaylık göstermesi bakımından Raportör Metabolitler KEGG bileşik isimlerine (KEGG Compound ID) MBROLE 2.0 kullanılarak dönüştürülmüştür.

Hastalıkların Raportör Metabolit - Metabolik Yolak Ağlarının görselleştirilmesi Cytoscape kullanılarak yapılmıştır [20].

## 2.4. Raportör Metabolit - Bağırsak Mikrobiyotası İlişkisi

Elde edilen Raportör metabolitler ile insan bağırsak mikrobiyotası arasındaki ilişki Sung ve arkadaşlarının [21] yaptığı çalışma baz alınarak ortaya çıkarılmıştır. İnsan bağırsak mikrobiyotasındaki mikrop türlerinin filumları genomik, kimyasal ve sistemik fonksiyonel bilgileri birleştiren bir veri tabanı kaynağı olan KEGG (Kyoto Genler ve Genomlar Ansiklopedisi) kullanılarak elde edilmiştir [22].

Ayrıca her üç hastalıkta Raportör Metabolitlerle ilintili bağırsak mikrobiyotasının hastalık zenginleştirme analizi web-bazlı Micropattern mikrop seti analiz aracı kullanılarak yapılmıştır [23].

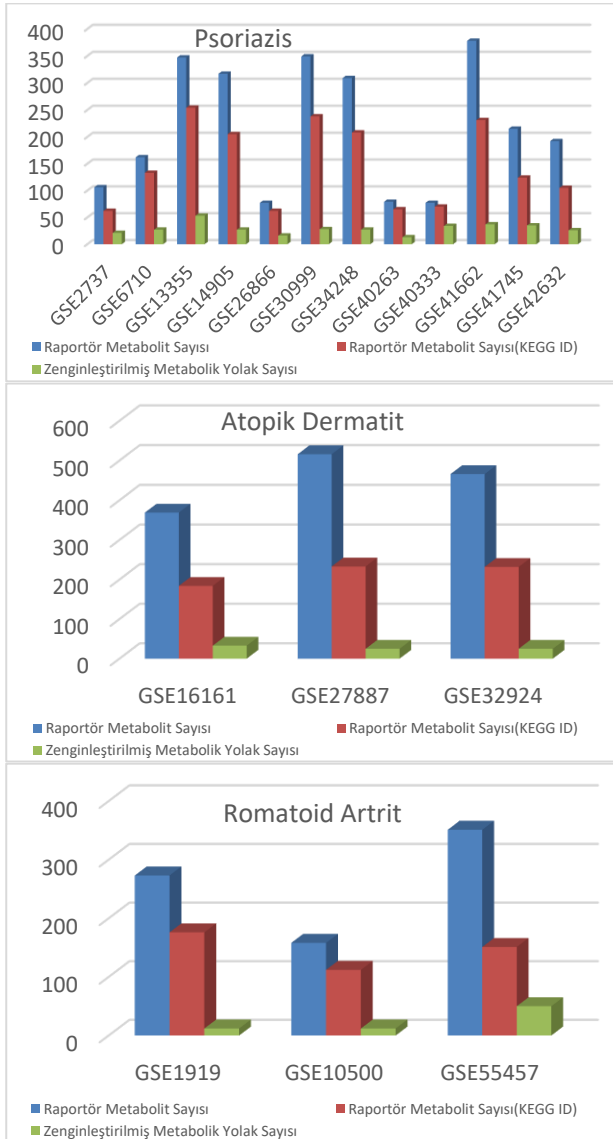
## 3. Bulgular

Bu çalışmada kompleks üç otoimmün hastalığın (Psoriasis, Romatoid Artrit, Atopik Dermatit) daha önceden yapılmış olan bir çalışmadan elde edilen gen listeleri ve çeşitli omik araçları kullanılarak insan bağırsak mikrobiyotası ile bu hastalıklar arasında bir bağlantı kurulmuştur. Bunun için öncelikle incelenen hastalıkların gen listeleri kullanılarak Raportör metabolit analizi yapılmıştır. Raportör metabolit analizi transkripsiyonel regülasyonu metabolik ağa dâhil ederek canlı bir organizmanın metabolizmasını kapsamlı bir şekilde incelemek ve metabolizma ile genlerin bağlantısını daha ayrıntılı anlayabilmek amacıyla yapılır. Şekil 1'de her bir veri seti için elde edilen Raportör metabolitlerin ve zenginleştirme analizi sonucu elde edilen metabolik yolların sayısı verilmiştir. Ayrıca burada görüleceği üzere analiz sonucu elde edilen Raportör Metabolitlerin KEGG Bileşik ID'si olmayanlar da vardır. ID'si olmayan raportör metabolitler zenginleştirme analizine dahil edilmediler.

Yapılan Psoriasis Raportör Metabolit analizi sonucunda her veri setinin gen listesi ayrı analize tabi tutulmuş bunun sonucunda en az dokuz gen listesinde (GSE2737, GSE6710, GSE13355, GSE26866, GSE41745, GSE14905, GSE30999, GSE41662) ortak olan yedi Raportör Metabolit (3-hydroxyanthranilate, 3-hydroxy-L-kynurenine, anthranilate, formylanthranilate, Kynurenine, L-formylkynurenine, thymidine) ortaya çıkmıştır.

Her bir veri seti için ayrı olarak listelenen raportör metabolitlerin zenginleştirme analizi sonucu ortaya çıkan ve en az 6 veri setinde bulunan metabolitlerin gruplandırılması da yapılmış ve bunların başlıca üç grupta bulunan metabolik yollarla ilgili oldukları ortaya çıkarılmıştır. Bu gruplar a) amino asit metabolizması (Triptofan metabolizması, D-Arjinin ve D-ornitin metabolizması), b) lipit metabolizması (Glycerolipid metabolizması, steroid hormonu) metabolizması, c) karbonhidrat metabolizması (Pentoz fosfat yolu ve galaktoz metabolizması) Öte yandan, 10 veri setinde Amyotrofik lateral skleroz

(ALS) ve Pirimidin metabolizması yolağının yaygın olduğunu görülmüştür, bunun yanı sıra amino asit metabolizması yolları (Arjinin ve prolin metabolizması, Alanin, aspartat ve glutamat metabolizması, Taurin ve hippotaurin metabolizması, Triptofan metabolizması, Valin, lösin ve izolösin biyosentezi), karbonhidrat metabolizması yolları (Pentoz fosfat yolu, Piruvat metabolizması), nükleotid metabolizması yolları (Pirimidin metabolizması ve Purin metabolizması), çevresel bilgi işleme ile ilgili yollar (ABC taşıyıcıları), enerji metabolizması yolları (oksidatif fosforilasyon) ve boşaltım sistemi ile ilişkili yollar (Proksimal tübül bikarbonat ıslahı) zenginleştirme sonucunda ortaya çıkmıştır.



**Şekil 1.** İncelenen hastalıklar için Analiz sonucu elde edilen Raportör metabolit sayısı, KEGG ID'si olan Raportör metabolit sayısı ve Metabolik yolak sayısı

Atopik dermatit veri setlerinin raportör metabolit analizleri, her üç veri setinde de ortak raportör olarak 41 metaboliti ortaya çıkarmıştır. En az iki veri setinin paylaştığı ortak raportör metabolitler ortaya çıkarıldığında ise bu metabolitler genellikle dört grup metabolik yolla zenginleştirilmiştir. Bu yollar: a)

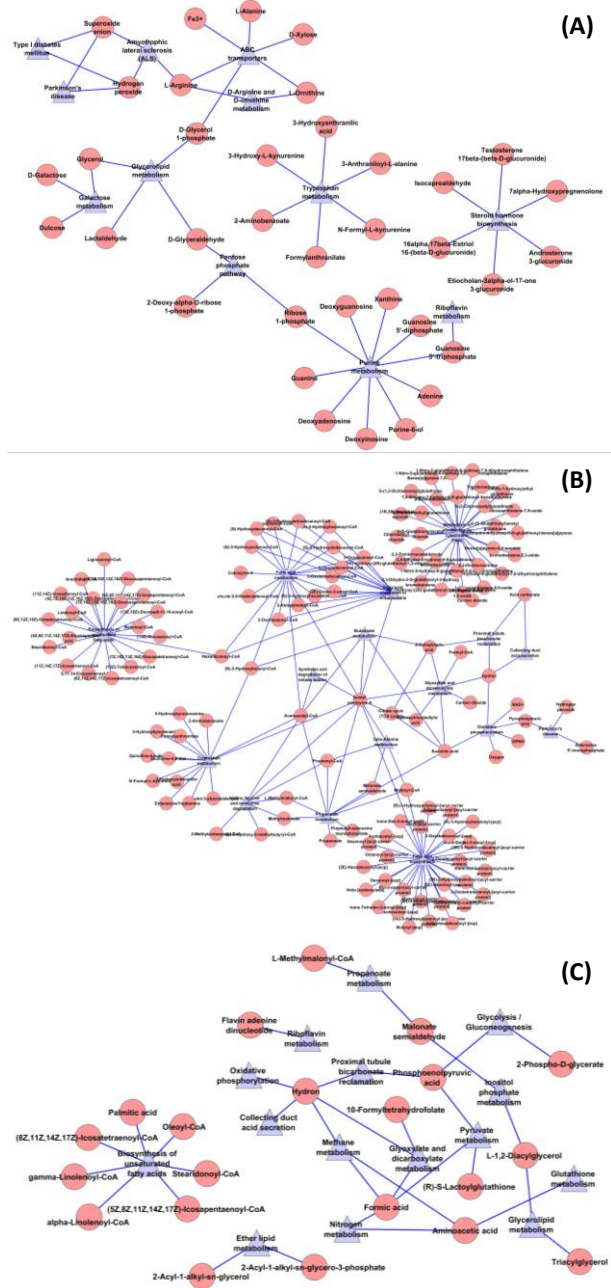
lipit metabolizması (Yağ asidi biyosentezi, mitokondride yağ asidi uzaması, doymamış yağ asitlerinin biyosentezi, yağ asidi metabolizması ve keton cisimlerinin sentezi ve bozunması), b) karbonhidrat metabolizması (Propanoat metabolizması, Glioksilat ve dikarboksilat metabolizması, Sitrat döngüsü (TCA) döngüsü) ve Butanoat metabolizması), c) amino asit metabolizması (Triptofan metabolizması, Valin, lösin ve izolösin ayrışımı ve beta-Alanin metabolizması), d) boşaltım sistemi (Kanal asit sekresyonu toplanması ve Proksimal tübül bikarbonat ıslahı) şeklinde gruplandırılabilir. Bu yolların dışında enerji metabolizması (oksidatif fosforilasyon) ve nörodegeneratif hastalıklar (Parkinson hastalığı) gibi diğer metabolik yollar da ortaya çıkarılmış oldu. Atopik dermatit veri setlerinin ortak yollar zenginleştirme analizi 8 ortak yollar ortaya çıkarmıştır ve bunlar lipit metabolizmasında (mitokondride yağ asidi uzaması, yağ asidi metabolizması ve keton cisimciklerinin sentezlenmesi ve parçalanması), karbonhidrat metabolizmasında (Glioksilat ve dikarboksilat metabolizması, Propanoat metabolizması ve Piruvat metabolizması), enerji metabolizması (Oksidatif fosforilasyon) ve ksenobiyotik biyodegradasyon ve metabolizmasında (sitokrom P450 ile ksenobiyotiklerin metabolizması) yer alan yollarlardır.

Romatoid artrit veri setlerinin her birinin analizi sonucu her üç veri setinde ortak tek bir raportör metaboliti (10-formil-THF) ortaya çıkartılmıştır. Bu sebeple zenginleştirme analizi yapabilmek için iki veri setinde ortak 34 raportör metabolit kullanılmış ve sonuç itibari ile başlıca dört grup metabolik yollar ortaya çıkarılmıştır: a) lipit metabolizması (Doymamış yağ asitlerinin biyosentezi, Eter lipit metabolizması ve Gliserolipit metabolizması), b) Boşaltım sistemi (Proksimal tübül bikarbonat ıslahı ve Toplama kanalı asit sekresyonu), c) enerji metabolizması (Metan metabolizması, Oksidatif fosforilasyon ve Azot metabolizması), d) karbonhidrat metabolizması (Glioksilat ve dikarboksilat metabolizması, Piruvat metabolizması, Glikoliz/Glukoneojenez, Propanoat metabolizması ve İnositol fosfat metabolizması). Bunların haricinde kofaktör ve vitamin metabolizması (Riboflavin metabolizması) ve amino asit metabolizması (Glutatyon metabolizması) metabolik yolları ile bağlantılarında istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar elde edilmiştir.

İncelenen üç otoimmün hastalığın raportör metabolit - metabolik yollar ağı görseli Şekil 2'de görülmektedir. Bu üç otoimmün hastalığın tek ortak metabolik yolları oksidatif fosforilasyon olarak karşımıza çıkmaktadır.

Raportör metabolit analizinden sonra bu metabolitlerin bağırsak mikrobiyotası ile olan ilişkilerinin ortaya çıkarılması için yapılan analiz sonucunda bu hastalıklarda önemli olduğu ortaya çıkan mikrobiyal türlerin sayısı ve bu mikrobiyotanın

zenginleştirme analizi sonucu ortaya çıkan diğer hastalıklar Şekil 3'te görülmektedir.



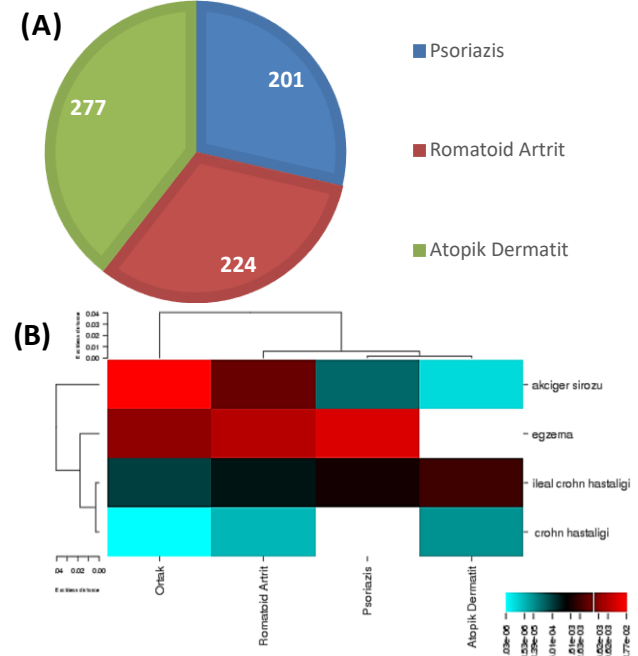
**Şekil 2.** A) Psoriasis, B) Atopik Dermatit, C) Romatoid Artrit Metabolit-Metabolik Yolak Ağı (P değeri < 0,05; Üçgen: Metabolik Yolak, Daire: Metabolit)

Psoriasis Raportör Metabolitleri ile İnsan Bağırsak Mikrobiyotası arasındaki ilişkiyi belirleyebilmek için yapılan analizlerde dokuz tane veri setinde ortak bulunan mikrobiyota listelenmiş ve burada en çok mikrobiyal türün *Firmicutes-Bacilli* filumunda (33 adet) olduğu ortaya çıkmıştır. Atopik dermatit ve Romatoid artrit için yapılan analizlerde ise veri setlerinde ortak bulunan mikrobiyota listelenmiş ve bu iki hastalıkta da en çok mikrobiyal türün *Firmicutes-Bacilli* ( sırasıyla 47 ve 48 adet) filumunda olduğu ortaya çıkmıştır. Bu iki hastalığın mikrobiyal gruplarının Psoriasis mikrobiyal gruplarından farkı

burada *Tenericutes* filumundan Psoriasis'ten (1 adet) daha fazla tür bulduklarınıdır (20'ser adet).

Bu hastalıklarla ilintili bağırsak mikrobiyotasının hastalık zenginleştirme analizi sonucunda aynı bağırsak mikrobiyotasının egzema, ileal crohn hastalığı, crohn hastalığı ve akciğer sirozunda da farklılaşma gösterdiği belirlenmiştir.

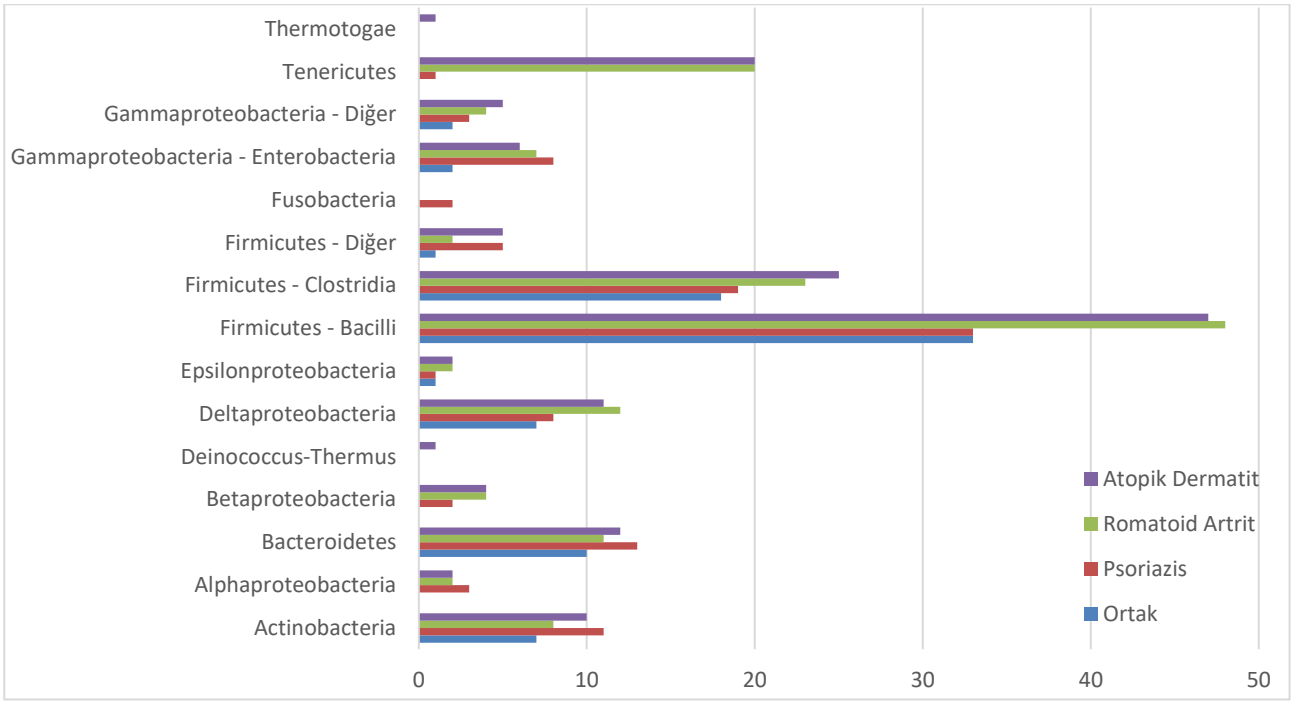
İncelenen her üç hastalığın mikrobiyal türlerinin filumları incelendiğinde (Şekil 4) *Firmicutes*, *Deltaproteobacteria*, *Bacteroidetes* ve *Actinobacteria* filumlarındaki türleri bu hastalıklarda yoğun olarak görülmektedir. Burada bir başka dikkat çeken husus ise *Tenericutes* filumunun Atopik dermatit ve Romatoid artrit'te yoğun olarak görüldüğü fakat Psoriasis'te çok fazla çeşitlilik göstermediğidir. Şekil 5 incelenen hastalıklardaki ortak mikrobiyal türleri ve onların filumlarını göstermektedir.



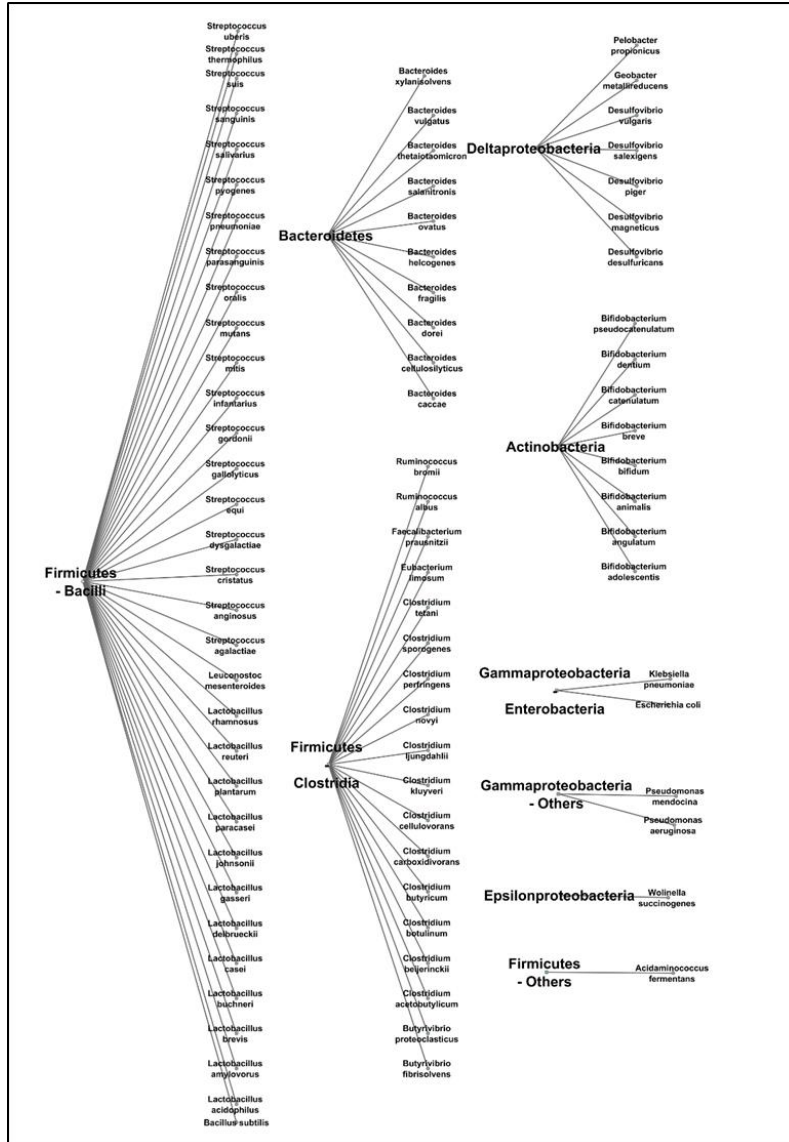
**Şekil 3.** A) Psoriasis, Romatoid Artrit ve Atopik Dermatit hastalıklarında bulunan bağırsak mikrobiyotasındaki mikrobiyal tür sayısı B) Hastalık Zenginleştirme Analizi

Ortak mikrobiyal türler ve onların filumları incelendiğinde *Firmicutes-Bacilli* filumuna ait türlerin nisbi olarak fazlalık gösterdiği ortaya çıkmaktadır (Şekil 5). Bu grubu *Firmicutes - clostridia* ve *Bacteroidetes* takip etmektedir.

Sağlıklı insan bağırsak mikrobiyotasındaki patojenik türleri belirleyebilmek için İnsan Mikrobiyom Projesi Konsorsiyumu'nun [24] oluşturduğu listeden faydalanılarak incelenen hastalıklar için bir patojenik tür şeması oluşturulmuştur (Şekil 6). Oluşturulan şemaya göre incelenen hastalıklardaki ortak mikrobiyal türlerin patojen olanlarının aynı zamanda her üç hastalığın kesişim kümesi olduğu görülmektedir. Burada en çok *Firmicutes-bacilli* filumuna ait patojenik türler olduğu gözlemlenmektedir.

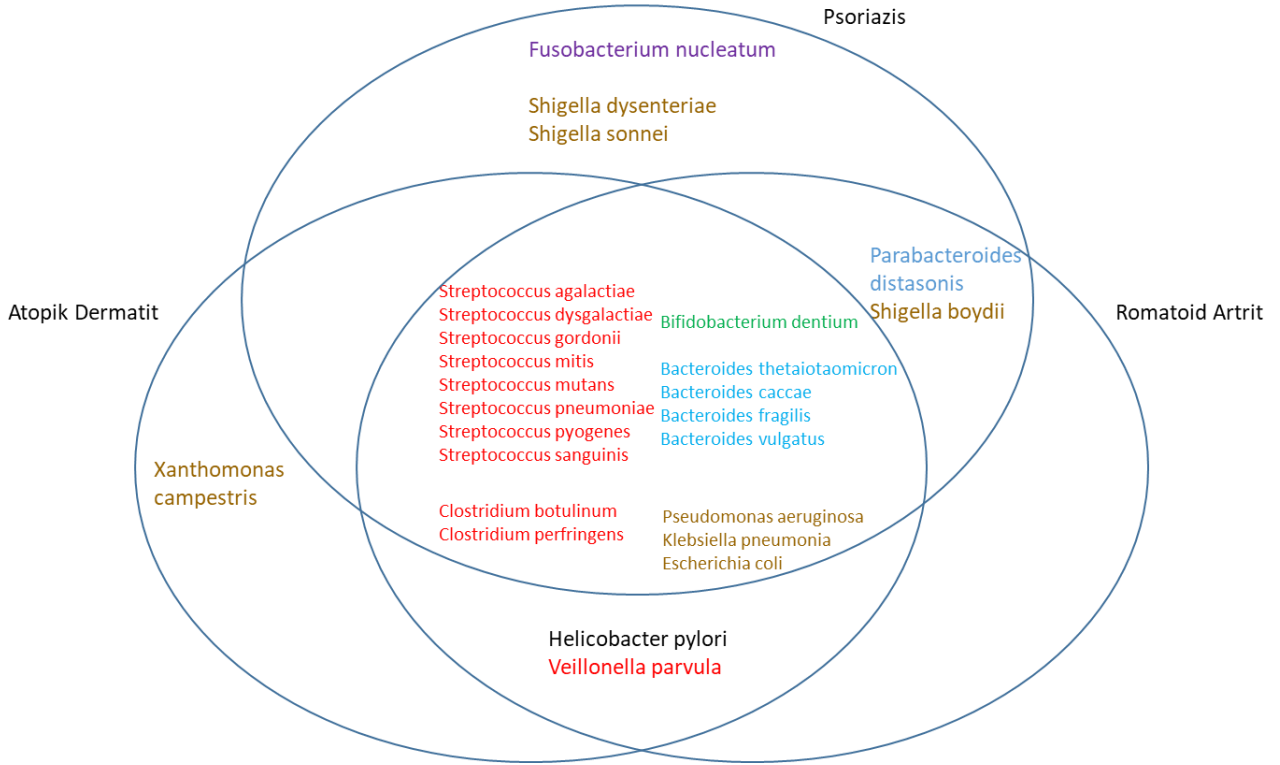


Şekil 4. İncelenen hastalıklardaki mikrobiyal türlerin ait olduğu fila



Şekil 5. İncelenen hastalıklarda ortak olan mikrobiyal türler ve onların filumları





**Şekil 6.** İncelenen hastalıklarda patojenik türler ve filumları (*Bacteriodete*: mavi, *Actinobacteria*: yeşil, *Gammaproteobacteria*: kahverengi, *Firmicutes*: kırmızı, *Fusobacteria*: mor, *Epsilonproteobacteria*: siyah)

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada birer otoimmün hastalık olan Psoriasis, Atopik Dermatit ve Romatoid Artrit hastalıklarının farklı gen anlatımına sahip gen listeleri analiz edilerek bu genleri metabolizma ile ilişkilendirecek raportör metabolitler ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra insan bağırsak mikrobiyotası ile bu metabolitler arasında bir bağlantı kurulmuştur.

Psoriasis Raportör Metabolit analizi sonucu ortaya çıkan ortak sekiz metabolitin altısı triptofan metabolizması ile ilgilidir. Triptofan metabolizma yoluyla indoleamine 2,3-dioksijenaz (IDO) enzimi ve kynureninin (KYNU) üretimi ile immün baskılanmayı teşvik eder. Psoriasis gibi bağışıklık sistemi hastalıklarında IDO ve KYNU gibi triptofan metabolizması enzimlerinin yukarı regüle oldukları bilinmektedir [25].

Atopik dermatit veri setlerinin raportör metabolit analizleri sonucu ortaya çıkan 41 metabolitten 17'si Sitokrom P450 ile ksenobiyotik metabolizmasında yer almaktadır. Bir ksenobiyotik, organizmada doğal olarak üretilmeyen veya dışsal bir organizma içinde bulunan kimyasal bir maddedir [26]. Sitokrom P450 enzimleri çeşitli metabolik ve biyosentez süreçlerinde yer alan ve çoğu ksenobiyotik metabolizması ile ilişkili olan başlıca metabolize edici enzimlerdendir [27].

İncelenen üç otoimmün hastalığın ortak yolu olan proksimal tübül bikarbonat geri kazanılması yoluyla vücut asit-baz dengesi için önemli bir yoldur. Kandaki asit-baz dengesini korumak için en önemli

tampon, karbonik asit-bikarbonat tamponudur. Her gün, böbrekler 180 L kan filtreler, bu da ana kan tamponlarından olan bikarbonatın yaklaşık 4,300 mmol miktarına denk gelir. Böbrekteki fonksiyonel birim her bir nefronun ana resorptif segmenti olan proksimal tübül tüm filtrelenmiş su, sodyum ve klorürün yaklaşık üçte ikisini emer. Her bir hücredeki hücre döngüsünün kontrolünden kas kasılmasına kadar her bir hücre ve bedensel işlev pH'a bağlıdır. Bu sebeple hücre içi pH ve pH regülasyonunun bağlı olduğu tüm vücut asit-baz homeostazının düzenlenmesi büyük önem taşımaktadır [28].

İncelenen tüm hastalıklarda tek ortak metabolit olan NAD<sup>+</sup>, glikoliz, oksidatif fosforilasyon ve fermentasyon ile ilişkili reaksiyonlarda önemli bir rol oynamaktadır. Bu üç hastalığın tek ortak metabolik yolu olan oksidatif fosforilasyon ise, hayvanların ve bitkilerin yaşamını desteklemek için ATP'nin kullanılması, metabolik homeostazın ayarlanması ve sürdürülmesinden sorumludur. Metabolizmada oksidatif fosforilasyonun rolünü anlamak, metabolizmayı anlamak için gereklidir. Özellikle vücudumuzdaki iskelet kasları için oksidatif fosforilasyon önem arz etmektedir [29]. Bu metabolik yolun incelenen üç otoimmün hastalıkta da ortak çıkmasının nedeni bunların artrit bağlantılı hastalık olmalarından kaynaklanıyor olabilir. Aynı zamanda oksidatif fosforilasyon diğer metabolik yollar ile uyumlu bir şekilde çalıştığı zaman enerji metabolizmasını regüle eden sistem etkin halde çalışıyor demektir. Dolayısıyla bu hastalıklarda enerji metabolizmasının regülasyonunda bir sorun olduğu anlaşılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada ortaya çıkan mikrobiyal türler daha çok *Firmicutes* filumundan olup bu filum bakteriyel filada en çok elemanı olan grup olarak bilinir. Bu üst grup *Bacillus*, *Listeria*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Enterococcus* ve *Clostridium* gibi birçok bilinen cinsi içerir. Bunun yanı sıra *Firmicutes-clostridia* ve *Bacteroidetes* filumlarında olan mikrobiyal türler de Psoriasis hastalığında yoğunluk göstermektedir. Yakın zamanlarda yapılan çalışmalar ile Psoriasis ve insan mikrobiyotası arasındaki ilişkiyi aydınlatma çabaları hız kazanmıştır. Kutanöz mikrobiyom ile ilgili yapılmış olan çalışmalar Psoriasis hastalarında kontrollere kıyasla *Streptococcus*'un artan nispi bolluğuna işaret etmektedir. Ayrıca bağırsak mikrobiyotasında, Psoriasisli bireylerde, sağlıklı kontrollere kıyasla, *Firmicutes* ve *Bacteroidetes* oranının bozulduğu ortaya çıkmaktadır. *Actinobacteria*, Psoriasis hastalarında sağlıklı bireylere göre nispeten az temsil edilmiştir [30, 31]. Geçmiş çalışmalara paralel olarak yapılmış olan mevcut çalışmada *Actinobacteria* filumunun türlerinin Psoriasis'te daha az bulunduğu ortaya çıkarılmıştır. Yakın zamanda yapılmış olan çalışmalarda Psoriasis ile insan bağırsak mikrobiyotasının yanı sıra cilt mikrobiyotası ile ilgili de ilişki ortaya çıkarılmıştır ancak yapılmış olan çalışma sadece insan bağırsak mikrobiyotası ile sınırlandırılmıştır. Ancak unutulmamalıdır ki bağırsak mikrobiyotası ile cilt mikrobiyotası arasında ortak türler bulunmaktadır. Geçmişte yapılmış olan çalışmalarda *Tenericutes* filumunda olan bakterilerin Crohn hastalığında nispi azalma gösterdiği saptanmıştır ancak Psoriasis, Atopik dermatit ve Romatoid artrit ile henüz bir ilişkilendirme yapılmamıştır [32].

Mikrobiyota zenginleştirme analizi sonucu ortaya çıkan hastalıklardan biri egzemadır. Atopik dermatit egzemanın bir türüdür. Dolayısıyla ortak mikrobiyota çıkması olağandır. Crohn hastalığı bir inflamatuvar bağırsak hastalığıdır (IBD). Karın ağrısına, şiddetli diyare, yorgunluğa, kilo kaybına ve yetersiz beslenmeye yol açabilen bir hastalık olan Crohn hastalığı sindirim sisteminde iltihaplanmaya neden olabilir. İleal Crohn ise Crohn hastalığının bir formu olup ileum (ince bağırsağın alt kısmı) ve kolonda irritasyona ve iltihaba neden olur. Hem doğuştan gelen hem de adaptif immünitinin IBD'de kronik inflamasyonu tetiklemede ve sürdürmede önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Bu sebeple tedavisinde romatoid artrit, ankilozan spondilit ve psoriasis gibi diğer immün aracılı hastalıklarla benzer terapötik stratejileri kullanılmaktadır. Psoriasis'in, Crohn'slu hastalarda genel populasyona göre yaklaşık sekiz kat daha yüksek bir sıklıkta görüldüğü bilinmektedir. Ancak bunun sebebi daha çözümlenememiştir [33]. Yapılmış olan bu çalışmaya göre bu hastalıkların ortak yönünün insan bağırsak mikrobiyotasındaki ortak mikrobiyal türlerin düzensizliği olarak izah edilebilir. Romatoid artrit ve Psoriasis'in karaciğer fibrozisi ve siroz ile olan ilişkisinin bu hastalıklarda kullanılan ilaçlara bağlı olduğu söylenmektedir [34]. Ancak yapılan çalışmada da görüldüğü üzere bu ilişkinin

yalnızca kullanılan ilaçlar ile sınırlı kalmayıp bağırsak mikrobiyotasında olan benzer değişikliklerden de kaynaklanabileceği ortaya konmaktadır.

Yakın zamanda yapılmış olan çalışmalar mevcut çalışmada olduğu gibi *Firmicutes*, *Deltaproteobacteria*, *Bacteroidetes* ve *Actinobacteria* filumlarının mikrobiyal türlerinin bu hastalıklarda yoğun olduğu yönündedir ki bu çalışmalar mevcut analiz sonuçlarını doğrular niteliktedir [35].

Mikrobiyota tarafından türetilmiş karbon ve azot kaynakları patojenik bakteriler tarafından kendi büyümelerini arttırmak için besin maddeleri ve düzenleyici sinyaller olarak kullanılırlar. Bu bakteriler enflamasyonu sağlayarak bağırsak ortamını değiştirir ve çoğalmalarını sürdürürebilmek için solunum ve metal alımı özel sistemler kullanırlar. Mikrobiyota, patojenik türlerin kolonileşmesine karşı direnç geliştirebilir fakat hastalıklardan kaynaklı mikrobiyotadaki değişiklikler, patojenik bakteriler tarafından enfeksiyonun artışına sebebiyet verebilir [36]. Bu sebeple mikrobiyota, konakçı ve patojenik bakteriler arasındaki etkileşimlerin anlaşılması, hastalıklar için bir çözüm geliştirebilmek açısından önemlidir.

Yapılmış olan çalışma insan bağırsak mikrobiyotasının kompleks otoimmün hastalıklarda bir rolünün olduğunu göstermektedir. Bu çalışma ayrıca otoimmün bir hastalığın mekanizmasını anlayabilmek için sadece genler – proteinler, bunlar arasındaki etkileşimler ve sinyal yollarındaki görevleri değil bunların yanında metabolitler, mikrobiyota ve patojen grupların da detaylıca incelenip analiz edilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu konuda yapılmış olan çalışmalar veri yetersizliğinden de kaynaklı olarak az olmasına rağmen sekanslama teknolojilerindeki gelişmeler ile paralel olarak yakın zamanda bir artış beklenmektedir.

## Kaynakça

- [1] Ursell, L.K., Metcalf, J.L., Parfrey, L.W. Knight, R., 2012. Defining the human microbiome. *Nutrition reviews*, 70(suppl\_1), S38-S44.
- [2] Levy, M., Thaiss, C.A. Elinav, E., 2016. Metabolites: messengers between the microbiota and the immune system. *Genes & development*, 30(14), 1589-1597.
- [3] Li, B., Selmi, C., Tang, R., Gershwin, M.E. Ma, X., 2018. The microbiome and autoimmunity: a paradigm from the gut–liver axis. *Cellular & molecular immunology*. doi: 10.1038/cmi.2018.7.
- [4] Vaughn, A.R., Notay, M., Clark, A.K. Sivamani, R.K., 2017. Skin-gut axis: The relationship between intestinal bacteria and skin health. *World Journal of Dermatology*, 6(4), 52-58.



- [5] Rooks, M.G. Garrett, W.S., 2016. Gut microbiota, metabolites and host immunity. *Nature Reviews Immunology*, 16(6), 341.
- [6] Fraser, A.G. Marcotte, E.M., 2004. A probabilistic view of gene function. *Nature genetics*, 36(6), 559.
- [7] Beebe, K., Sampey, B., Watkins, S.M., Milburn, M. Eckhart, A.D., 2014. Understanding the apothecaries within: the necessity of a systematic approach for defining the chemical output of the human microbiome. *Clinical and translational science*, 7(1), 74-81.
- [8] Braun, P., Rietman, E. Vidal, M., 2008. Networking metabolites and diseases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(29), 9849-9850.
- [9] Perera, G. K., Di Meglio, P., Nestle, F. O. 2012. Psoriasis. *Annual Review of Pathology: Mechanisms of Disease*. 7:385 (2012), 422.
- [10] Orozco, G., Rueda, B. Martin, J., 2006. Genetic basis of rheumatoid arthritis. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 60(10), 656-662.
- [11] Gough S.C., Simmonds M.J. 2007. The HLA Region and Autoimmune Disease: Associations and Mechanisms of Action. *Curr Genomics*. 2007;8(7):453-65.
- [12] Hamilton, J.D., Suárez-Fariñas, M., Dhingra, N., Cardinale, I., Li, X., Kostic, A., Ming, J.E., Radin, A.R., Krueger, J.G., Graham, N., Yancopoulos, G.D., 2014. Dupilumab improves the molecular signature in skin of patients with moderate-to-severe atopic dermatitis. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 134(6), 1293-1300.
- [13] Bieber, T. 2010. Atopic Dermatitis. *Annuals of Dermatology*. 22(2), 125-137.
- [14] Barrett, T., Wilhite, S.E., Ledoux, P., Evangelista, C., Kim, I.F., Tomashevsky, M., Marshall, K.A., Phillippy, K.H., Sherman, P.M., Holko, M., Yefanov, A., 2012. NCBI GEO: archive for functional genomics data sets—update. *Nucleic acids research*, 41(D1), D991-D995.
- [15] Sevimoğlu, T. 2015. Using Systems Based Models To Uncover The Disease Network Of Psoriasis And Its Associations With Other Autoimmune-Related Diseases. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [16] Mardinoglu, A., Agren, R., Kampf, C., Asplund, A., Uhlen, M. Nielsen, J., 2014. Genome-scale metabolic modelling of hepatocytes reveals serine deficiency in patients with non-alcoholic fatty liver disease. *Nature Communications*, 5, 3083.
- [17] Agren, R., Liu, L., Shoaie, S., Vongsangnak, W., Nookaew, I. Nielsen, J., 2013. The RAVEN toolbox and its use for generating a genome-scale metabolic model for *Penicillium chrysogenum*. *PLoS computational biology*, 9(3), p.e1002980.
- [18] Garcia-Albornoz, M., Thankaswamy-Kosalai, S., Nilsson, A., Våremo, L., Nookaew, I. Nielsen, J., 2014. BioMet Toolbox 2.0: genome-wide analysis of metabolism and omics data. *Nucleic acids research*, 42(W1), W175-W181.
- [19] López-Ibáñez, J., Pazos, F. Chagoyen, M., 2016. MBROLE 2.0—functional enrichment of chemical compounds. *Nucleic acids research*, 44(W1), W201-W204.
- [20] Shannon, P., Markiel, A., Ozier, O., Baliga, N.S., Wang, J.T., Ramage, D., Amin, N., Schwikowski, B. Ideker, T., 2003. Cytoscape: a software environment for integrated models of biomolecular interaction networks. *Genome research*, 13(11), 2498-2504.
- [21] Sung, J., Kim, S., Cabatbat, J.J.T., Jang, S., Jin, Y.S., Jung, G.Y., Chia, N. Kim, P.J., 2017. Global metabolic interaction network of the human gut microbiota for context-specific community-scale analysis. *Nature communications*, 8, 15393.
- [22] Kanehisa, M., Furumichi, M., Tanabe, M., Sato, Y. and Morishima, K., 2016. KEGG: new perspectives on genomes, pathways, diseases and drugs. *Nucleic acids research*, 45(D1), D353-D361.
- [23] Ma, W., Huang, C., Zhou, Y., Li, J. Cui, Q., 2017. MicroPattern: a web-based tool for microbe set enrichment analysis and disease similarity calculation based on a list of microbes. *Scientific reports*, 7, 40200.
- [24] The Human Microbiome Project Consortium, 2012. Structure, function and diversity of the healthy human microbiome. *Nature volume 486*, pages 207–214 (14 June 2012).
- [25] Harden, J.L., Lewis, S.M., Lish, S.R., Suárez-Fariñas, M., Gareau, D., Lentini, T., Johnson-Huang, L.M., Krueger, J.G. Lowes, M.A., 2016. The tryptophan metabolism enzyme L-kynureninase is a novel inflammatory factor in psoriasis and other inflammatory diseases. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 137(6), 1830-1840.
- [26] Croom, E., 2012. Metabolism of xenobiotics of human environments. In *Progress in molecular biology and translational science*, 112, 31-88.
- [27] Anzenbacher, P. and Anzenbacherova, E., 2001. Cytochromes P450 and metabolism of xenobiotics. *Cellular and Molecular Life Sciences CMLS*, 58(5-6), 737-747.
- [28] Skelton, L.A., Boron, W.F. and Zhou, Y., 2010. Acid-base transport by the renal proximal tubule. *Journal of nephrology*, 23(0 16), p.S4.
- [29] Wilson, D.F., 2017. Oxidative phosphorylation: regulation and role in cellular and tissue metabolism. *The Journal of physiology*, 595(23), 7023-7038.

- [30] Yan, D., Issa, N., Afifi, L., Jeon, C., Chang, H.W. and Liao, W., 2017. The role of the skin and gut microbiome in psoriatic disease. *Current dermatology reports*, 6(2), 94-103.
- [31] Benhadou, F., Mintoff, D., Schnebert B., Thio, H. B., 2018. Psoriasis and Microbiota: A Systematic Review. *Diseases*. 6, 47.
- [32] Imhann, F., Vila, A.V., Bonder, M.J., Fu, J., Gevers, D., Visschedijk, M.C., Spekhorst, L.M., Alberts, R., Franke, L., Van Dullemen, H.M. Ter Steege, R.W., 2018. Interplay of host genetics and gut microbiota underlying the onset and clinical presentation of inflammatory bowel disease. *Gut*, 67(1), 108-119.
- [33] Fiorino G., Omodei P. D. 2015. Psoriasis and Inflammatory Bowel Disease: Two Sides of the Same Coin?, *Journal of Crohn's and Colitis*. 9(2015)(9), 697-698.
- [34] Lindsay, K., Fraser, A.D., Layton, A., Goodfield, M., Gruss, H. Gough, A., 2009. Liver fibrosis in patients with psoriasis and psoriatic arthritis on long-term, high cumulative dose methotrexate therapy. *Rheumatology*, 48(5), 569-572.
- [35] Negi, S., Singh, H. Mukhopadhyay, A., 2017. Gut bacterial peptides with autoimmunity potential as environmental trigger for late onset complex diseases: In-silico study. *PloS one*, 12(7), p.e0180518.
- [36] Bäumlér, A.J. and Sperandio, V., 2016. Interactions between the microbiota and pathogenic bacteria in the gut. *Nature*, 535(7610), 85.

## Doğal Lif Takviyeli Kompozitlerin Burkulma Davranışına Deniz Suyunun Etkisi

Ayşe ÖNDÜRÜCÜ<sup>1</sup>, Mustafa MUZOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0319-4256>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1761-1556>)

(Alınış / Received: 13.06.2018, Kabul / Accepted: 03.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 16.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Kompozit malzeme,  
Doğal lif,  
Burkulma davranışı,  
Deniz suyu,  
İstifleme dizilimi

**Özet:** Bu çalışmada, deniz suyunda bekletilen farklı istifleme dizilimine sahip doğal lif takviyeli cam elyaf kompozit numunelerin kritik burkulma yükleri deneysel olarak incelenmiştir. Deneylerin gerçekleştirilebilmesi için fiber olarak jüt ve cam kumaşlar, matris olarak da epoksi reçine kullanarak farklı konfigürasyonlarda kompozit malzemeler üretilmiştir. Takviye ve matris arası yapışma miktarının artırılması için jüt kumaşlara alkali işlem uygulanmıştır. Kompozit numuneler deniz suyunda ve oda koşullarında 2 ay (60 gün) boyunca bekletildikten sonra burkulma deneyine tabi tutulmuşlardır. Deneyler sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, doğal lif takviyeli kompozit numunelerin kritik burkulma yükleri belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışma sonucunda, deniz suyunun doğal kompozitlerin burkulma dayanımını olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Simetrik ve antisimetrik dizimli kompozitler karşılaştırıldığında, Akdeniz suyunda bekletilen antisimetrik  $(0_{2c}/90_{2i})_{as}$  dizimli numunelerde meydana gelen kritik burkulma yükünün,  $(0_{2c}/90_{2i})_s$  simetrik dizilime sahip numunelere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

## The Effect of Seawater on Buckling Behavior of Natural Fiber Reinforced Composites

### Keywords

Composite material,  
Natural fiber,  
Buckling behavior,  
Sea water,  
Stacking sequences

**Abstract:** In this study, the critical buckling loads of natural fiber reinforced glass fiber composite specimens with different stacking sequences kept in seawater were experimentally investigated. Jute and glass fabrics as fiber and epoxy resin as matrix were used to produce the composites in different configurations. Alkali treatment was applied to jute fabrics in order to increase the amount of adhesion between the reinforcement and the matrix. Composite specimens were subjected to buckling test kept in seawater and room conditions for two months (60 days). Critical buckling loads of natural fiber reinforced composite specimens were determined in the direction of the data obtained as a result of the tests. As a result of the experimental study, it was seen that sea water influenced the buckling strength of natural composites in the negative direction. When the symmetric and antisymmetric composites were compared, it was observed that the critical buckling stress in the specimens with antisymmetric  $(0_{2g}/90_{2i})_{us}$  kept in Mediterranean seawater was lower than those with symmetric sequence  $(0_{2g}/90_{2i})_s$ .

### 1. Giriş

Endüstriyel uygulamaların her geçen gün artması daha iyi özelliklere sahip malzeme gereksiniminin doğmasına neden olmuştur. Düşük maliyetli, uzun ömürlü, çevreye zarar vermeyen, dayanıklı ve geri dönüştürülebilir özellikte yeni ürünler elde etmek amacıyla yapılan çalışmaların önemli bir kısmı kompozit malzemeler üzerine olmaktadır. Kompozit

malzeme üretimindeki amaç, aynı veya farklı özelliklerdeki malzemelerin en iyi özelliklerini bir araya getirerek üstün özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturmaktır. Günümüzde malzeme bilimine verilen önem gittikçe artmaktadır. Mühendislik tasarım ve uygulamalarında doğal liflerin esas alındığı kompozitlerin araştırılması ve geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar son zamanlarda hız kazanmıştır [1-2].

Kompozit malzemelerin takviyelendirilmesinde, cam fiber veya karbon fiber gibi sentetik fiberlerin yerine jüt, sisal, keten vb. gibi doğal fiberlerin kullanımı her geçen gün artmaktadır. Çevresel kirliliğin artması sonucu biyolojik olarak parçalanabilirlik, geri dönüştürülebilirlik gibi özelliklerinden dolayı doğal lif takviyeli kompozitler tercih edilmektedir [3]. Doğal fiberler çevreye zarar vermemesi, düşük maliyeti, düşük yoğunluğu, yüksek dayanıklılığı, biyobozunabilir ve yenilenebilir kaynaklar olması, doğada bol miktarda bulunabilmesi ve takım aşınmasının azlığı gibi nedenlerden dolayı inşaat endüstrisi, taşımacılık endüstrisi vb. alanlarda oldukça geniş yer kaplamaktadır [4]. Tüm bu iyi özelliklerine rağmen doğal liflerin düşük ara yüzey yapışma özelliklerine sahip olması, doğal lif takviyeli kompozit malzemelerin cam lifi takviyeli kompozit malzemelere göre düşük mekanik özellikler sergilediğini göstermektedir [5]. Bunun önüne geçebilmek içinde yüzey modifikasyon işlemi yapmak gerekmektedir. Bu amaçla malzeme üretimine geçilmeden önce jüt kumaşlara alkali işlem, oksidasyon işlemi, plazma işlemi veya UV radyasyon işlemleri gibi yöntemlerden biri uygulanarak lif ve matris arasındaki yapışmayı artırıp, liflerin su emme kapasitesinin azaltılması sağlanmalıdır.

Mukavemet ve yapı elemanlarının tasarlanmasında üç temel karakteristik faktör vardır. Bunlar mukavemet, sertlik ve stabilitedir. Sistemdeki gerilmeler akma ve kopmada belirli bir değeri aşmışsa sistem emniyetsiz haldedir. Bu tip problemlere gerilme problemi denilmektedir. Burkulma olayında ise bir denge problemi söz konusudur. Eğer denge konumu kararlı değil ise sistemde oluşabilecek en ufak bir farklılık çok büyük şekil değişikliklerine sebep olur ve sistemin tekrar ilk konumuna gelmesi imkânsız hale gelir. Bu tür problemlere denge (stabilite) problemleri denilmektedir. Burkulmada, denge konumunu dengesiz konumuna getiren yüke kritik burkulma yükü adı verilmektedir.

Literatürde doğal lif takviyeli kompozitlerin üretim aşamasındaki yüzey modifikasyonu işlemleri, jütler ve kompozitlerin burkulma davranışlarının incelenmesiyle ilgili farklı çalışmalar mevcuttur: Seki ve Akşit, %5 oranındaki NaOH ile işlem yapılan jüt lifi takviyeli epoksi ve polyeşter kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir [3]. Mohanty vd., yüksek yoğunluklu jüt kompozitlerin viskoelastik ve mekanik özelliklerini deneysel yollarla araştırmışlardır [4]. Karabulut ve Aktaş, dokuma jüt kumaşların %0, %5, %10, %15 oranlarında NaOH ile yüzey modifikasyonu sonrasında polyeşter reçine ile tabakalı kompozit malzeme üretip mekanik özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir [5]. Ramesh vd. sisal-jüt-cam fiber takviyeli polyeşter kompozitlerin çekme, eğme ve darbe dayanımını araştırmışlardır. Ara yüzey özelliklerini, iç çatlakları ve kırılma yüzeylerinin iç yapılarını SEM kullanarak incelemişlerdir. Çalışma sonucunda sisal-jüt

fiberin cam fiber takviyeli polyeşter (GFRP) ile birleştirilmesinin kompozitin özelliklerini geliştirebileceğini ve cam elyaf takviyeli polimer kompozitler için alternatif bir malzeme olarak kullanılabilirliğini göstermiştir [6]. Liu ve Dai, jüt liflerinin alkali işlemde sonra pürüzlü bir yüzey oluşturduğunu ve jüt/polipropilen ara yüzeyindeki dayanıklılığın arttığını rapor etmişlerdir [7]. Bulut ve Erdoğan yapmış oldukları çalışmada, doğal lif takviyeli kompozit malzemelerde ara yüzey etkileşimini arttırmak için kullanılan iyileştirme yöntemlerini detaylı olarak incelemişlerdir [8]. Singh vd., farklı türlerdeki nem, ısı ve hava koşulları içinde bulunan jüt kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini araştıran bir çalışma yapmışlardır [9]. Akil vd., jüt-cam ve kenaf-cam hibrit polyeşter kompozitlere eğilme testleri uygulamışlardır. Akustik emisyon deneyleri ile mikro analizler yapmışlardır [10]. Boccardi vd., jüt esaslı kompozitlerin karakterizasyonunda kızılötesi termografinin etkisini incelemişlerdir [11]. Chaudhari vd., yaptıkları çalışmada, kimyasal işlem görmüş jüt-polyeşter kompozitlerin termo-mekanik özelliklerini incelemişlerdir [12].

Akbulut ve Sayman, merkezinde dikdörtgen şeklinde delik bulunan tabakalı kompozit plakaların burkulma yüklerini sonlu elemanlar metodu kullanarak araştırmışlardır [13]. Gençoğlu yapmış olduğu çalışmada, simetrik ve antisimetrik tabaka dizilimine sahip kompozit levhaların farklı oryantasyon açıları, delik geometrileri ve boyutları için nümerik burkulma analizlerini gerçekleştirmişlerdir [14]. Chakrabarti ve Sheikh, tabakalı kompozit plakaların burkulma davranışlarını ince plaka teorisini kullanarak incelemişlerdir [15]. Karakuzu vd., cam lifi - epoksi esaslı kompozit plakaların darbe davranışı üzerine deniz suyunun etkisini araştırmışlardır [16]. Zamri vd. tarafından yapılan çalışmada, oda sıcaklığında 3 haftalık periyot süresince damıtılmış su, deniz suyu ve asitli su koşullarına maruz kalan jüt/cam fiber takviyeli doymamış polyeşter hibrit kompozitlerin su emiliminin etkileri araştırılmıştır. Hibrit kompozitin su alım yüzde miktarının artmasıyla eğilme ve basma özelliklerinin azaldığı belirlenmiştir [17].

Kompozit malzemelerin kullanım alanları oldukça geniş olduğundan, farklı ortam koşullarına ve farklı sıcaklık değerlerine maruz kalabilmektedirler. Bu nedenle bu çalışmada, doğal lif takviyeli kompozit malzemelerin burkulma davranışı üzerine deniz suyunun etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışma için iki farklı fiber (E-cam ve jüt) ve matris olarak da epoksi reçinesi kullanılarak doğal lif takviyeli simetrik ve antisimetrik kompozit malzemeler imal edilmiştir. Kompozit numuneler 60 gün boyunca oda koşullarında kuru ortam ve deniz suyu olmak üzere iki farklı ortamda bekletilmişlerdir. Bekleme süreleri tamamlanır tamamlanmaz numuneler buldukları ortamdan alınarak hiç bekletilmeden burkulma deneyine tabii tutularak, deniz suyunun ve farklı

istifleme diziliminin doğal kompozitlerin burkulma davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır.

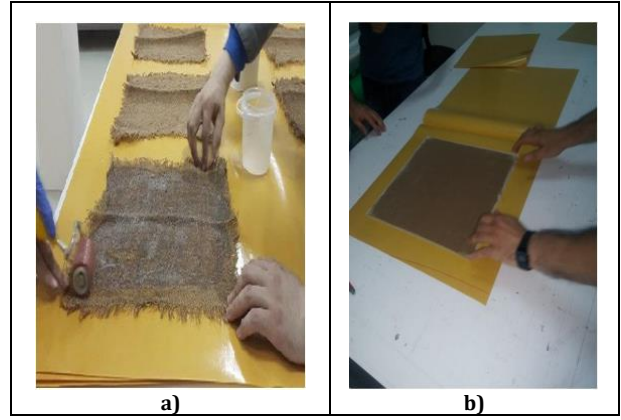
## 2. Materyal ve Metot

Kompozit malzeme üretimi için 100cmx100cm boyutlarında kesilen jüt kumaşlar, NaOH yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Modifikasyon işleminden önce kumaşlar yabancı materyallerden temizlenmek amacıyla su ile yıkanarak gölge bir alanda 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra jüt kumaşlar modifikasyon işlemi için %10'luk NaOH çözeltisi içerisinde 4 saat boyunca bekletilmiştir. Bu işlemin akabinde jüt kumaşlar derişimden arındırılmak için 12 saat boyunca güneş görmeyecek şekilde açık havada kurumaya bırakılmıştır. Modifikasyon işlemi ardından kompozit malzeme üretimine geçilmiştir. 8 tabakalı kompozit malzemeler klasik el yatırma yöntemiyle simetrik ( $0_{2c}/90_{2j}$ )<sub>s</sub> ve antisimetrik ( $0_{2c}/90_{2j}$ )<sub>as</sub> dizilim açlarına sahip olacak şekilde üretilmiştir. Kompozit malzemelerin üretiminde örgü jüt ve E-cam kumaş olmak üzere iki farklı fiber, matris malzemesi olarak da Araldite LY 1564 epoksi reçinesi ile %21 oranında sertleştirici Aradur3487 kullanılmıştır. Tablo 1'de doğal lif takviyeli kompozit üretiminde kullanılan fiberlerin mekanik özellikleri yer almaktadır.

**Tablo 1.** Kompozit üretiminde kullanılan fiberlerin mekanik özellikleri[18].

| Mekanik Özellikler             | Jüt     | E-cam |
|--------------------------------|---------|-------|
| Ağırlık (gr/m <sup>2</sup> )   | 320     | 300   |
| Çekme mukavemeti (MPa)         | 393-773 | 2306  |
| Elastisite modülü (GPa)        | 26,5    | 81,5  |
| Kopma uzaması (%)              | 1,5-1,8 | 2,97  |
| Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> ) | 1,3     | 2,5   |

El yatırma yönteminde ilk olarak kullanılacak kalıp silinerek, kumaşların kalıba yapışmasını engellemek için kalıba ayırıcılar sürülür. Sonra kumaşlara renk vermesi için kalıba renklendirilmiş bir reçine olan jelkot yani yüzey kaplama reçinesi sürülür. Üretimden önce kumaşlarda bulunabilecek nemin giderilmesi amacıyla kumaşlar etüvde 2 saat boyunca 60°C'de bekletilerek kurumaları sağlanır. Cam ve jüt kumaşlar istenilen boyutlarda kesilerek istenilen kombinasyonlara göre yerleştirilir. Kumaşların üzerine Araldite LY 1564 epoksi reçinesi ile %21 oranında Aradur 3487 sertleştirici karışımı sürülür. 8 tabakalı plakalar elde edilinceye kadar kumaşlar üst üste yerleştirilir. Reçine emdirilmiş kumaşlar 120°C sıcaklıkta, 8 MPa basınçta ısı ve zaman kontrollü hidrolik preste 2 saat boyunca kürtleme işlemine tabi tutulur. Kürtleme işlemi tamamlanan plakalar oda sıcaklığına ulaşmaya kadar tezgâh üzerinde soğumaya bırakılır. Daha sonra üretimi tamamlanan plakalar tezgâhtan alınarak kesme işlemi yapılır. Şekil 1'de kompozit malzemelerin üretim aşamaları görülmektedir.



**Şekil 1.** Doğal lif takviyeli kompozit malzemelerin üretimi

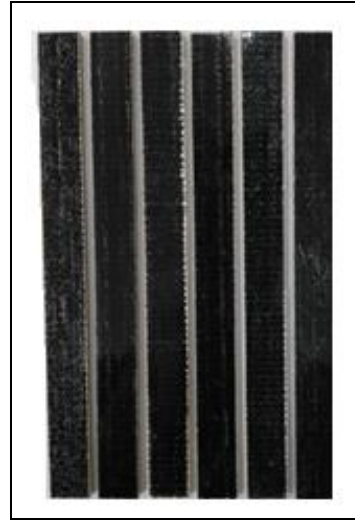
400mmx400mm ebatlarında ve 8 tabakalı olarak üretilen plakaların kalınlıkları  $4.40 \pm 0.10$ mm'dir. Üretimi yapılan doğal lif takviyeli kompozit plakalardan burkulma deneyinde kullanılmak üzere 20mmx200mm boyutlarında numuneler kesilmiştir. Kompozit numunelerin tabaka dizilim açıları Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Kompozit numunelerin tabaka dizilim açıları

| Grup Adı       | Malzeme Dizilim Açları             |
|----------------|------------------------------------|
| G <sub>1</sub> | ( $0_{2c}/90_{2j}$ ) <sub>s</sub>  |
| G <sub>2</sub> | ( $0_{2c}/90_{2j}$ ) <sub>as</sub> |

c: cam, j: jüt, s: simetrik, as: antisimetrik gösterimi ifade etmektedir

Şekil 2'de doğal lif takviyeli G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> konfigürasyonlarına ait kompozit burkulma deney numuneleri görülmektedir.



**Şekil 2.** Doğal lif takviyeli kompozit deney numuneleri

Doğal lif takviyeli kompozitlerin burkulma davranışı üzerine deniz suyunun etkisini araştırmak amacıyla G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> grubu kompozit numunelerin bir kısmı laboratuvar ortamında kapalı bir kap içinde 60 gün boyunca tuzluluk oranı %3,8 olan deniz suyunda (Akdeniz suyu) ve bir kısmı da 60 gün boyunca oda koşullarında bekletildikten sonra buldukları

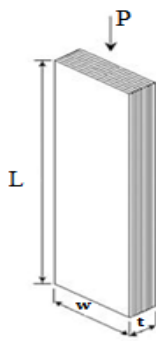
ortamlardan alınarak hiç zaman kaybetmeden burkulma deneyine tabii tutulmuşlardır.

Burkulma deneyleri, Şekil 3'te verilen Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Kompozit Araştırma ve Test Laboratuvarında bulunan 100 kN'luk Shimadzu AG-X çekme-basma üniversal test cihazının basma modu kullanılarak yapılmıştır. Burkulma deneyleri 2 mm/dk basma hızı ile gerçekleştirilmiştir. İki ucundan ankastre olarak mesnetlenmiş kompozit numunelerin üst kısmından düşey doğrultuda 100 kN'luk yük uygulanarak burkulma davranışları belirlenmiştir. Her bir konfigürasyon için üçer adet numune kullanılarak deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3. Shimadzu AG-X çekme-basma üniversal test cihazı

Şekil 4'te burkulma deneyinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4. Burkulma deneyi uygulamasının şematik gösterimi

Burkulma deneyinde kullanılacak doğal lif takviyeli kompozit numunelerin (L) uzunluğu 200mm, (w) genişliği 20mm'dir.

### 3. Bulgular

Deneylere başlamadan önce, kompozit numunelerin deniz suyunda bekletildiğinde ne kadar su absorbe ettiğini öğrenmek amacıyla nemlilik oranları

belirlenmiştir. Numunelerin yaş ve kuru ağırlıkları hassas bir terazide tartılarak, numunelerin nem tutma oranları aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir;

$$M(\%) = \frac{m_y - m_k}{m_k} * 100 \quad (1)$$

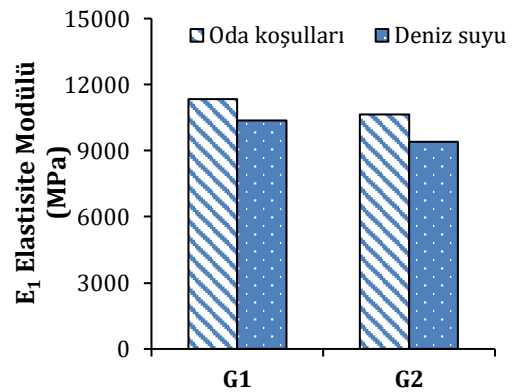
Burada;  $m_k$ : kuru haldeki ağırlığını,  $m_y$ : yaş haldeki ağırlığını; M: yüzde olarak nem tutma oranını göstermektedir. Tablo 3'te 60 gün boyunca deniz suyunda bekletilen G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> grubu numuneler için denklem (1) yardımıyla belirlenen nem tutma oranları verilmiştir. Tablodan, simetrik (0<sub>2c</sub>/90<sub>2j</sub>)<sub>s</sub> dizilime sahip G<sub>1</sub> grubu numunelerinin nem tutma oranının, antisimetrik (0<sub>2c</sub>/90<sub>2j</sub>)<sub>as</sub> dizilime sahip G<sub>2</sub> grubu numunelerine nazaran daha fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Deniz suyunda bekletilen kompozitlerin nem tutma oranları

| Grup adı       | Nem Tutma Oranları (%) |
|----------------|------------------------|
| G <sub>1</sub> | 12,88                  |
| G <sub>2</sub> | 5,83                   |

Deniz suyunda ve oda koşullarında bekletilen doğal kompozitlerin nem tutma oranları belirlendikten sonra her bir grup için elastisite modülü belirlenmiştir. ASTM D3039 standardına göre yapılan çekme testinde kullanılan doğal lif takviyeli kompozit numunelerin uzunluğu 200mm, genişliği 20mm'dir.

Deniz suyunun doğal kompozitlerin elastisite modülüne nasıl bir etkisi olduğunu belirlemek için deniz suyunda bekletilen numunelerin elastisite modülleri ile oda koşullarında bulunan numunelerin elastisite modülleri kıyaslanmıştır. Şekil 5'te deniz suyu ve oda koşullarında bekletilen G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> grubu numunelerin elastisite modülleri grafik halinde verilmiştir.



Şekil 5. G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> grubu kompozitlerin E<sub>1</sub> elastisite modülleri

Şekil 5'ten görüleceği üzere, deniz suyunda bekletilen kompozit numunelerin elastisite modüllerinde azalmalar meydana gelmiştir. Deniz suyunda bekletilen G<sub>1</sub> grubu numunelerin elastisite modülü, oda koşullarına göre %8,52 azalırken, G<sub>2</sub> grubu numunelerin elastisite modülü %11,55 oranında

azalmıştır. Deniz suyunun etkisi ile hem simetrik hem de antisimetrik kompozit numunelerin elastisite modülü değerinde düşüş meydana gelmiştir. Buradan hareketle doğal lif takviyeli kompozit malzemelerin simetrik ve antisimetrik dizilimine bakılmaksızın deniz suyunun kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etki oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar literatür ile de örtüşmektedir. Gu tarafından yapılan çalışmada da deniz suyu içerisinde bekletilen kompozit numunelerin mekanik özelliklerinde azalmalar olduğunu belirtmiştir [19]. Örcen ve Gür tarafından yapılan çalışmada, cam fiber takviyeli dokuma epoksi kompozit malzemelere çevre şartlarının etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, kompozit malzemeler deniz suyu içerisinde 3 ve 6 ay süre ile bekletilmiştir. En iyi mekanik özellik değerlerinin kuru haldeki numuneler için elde edildiği ve malzemelerin deniz suyu içerisinde kalma süreleri arttıkça mekanik özelliklerinde genel olarak azalmaların olduğu rapor edilmiştir [20]. Literatürdeki başka bir çalışmada da, fiber takviyeli kompozit malzemelerin farklı ortamlarda kullanımları için nemin, suyun ve deniz suyunun önemli bir etken olduğu ve bu faktörlerin malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir [21].

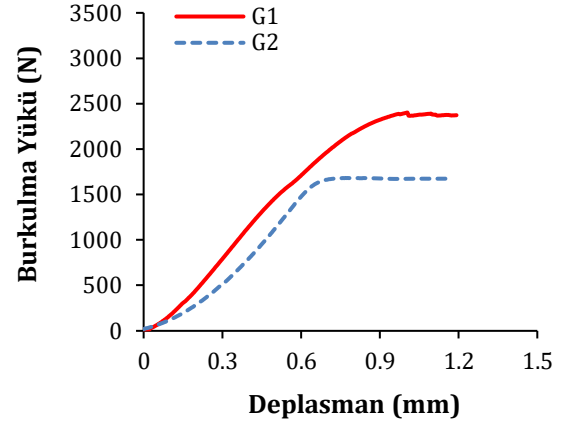
Şekil 5'ten oda koşullarında bekletilen simetrik  $G_1$  grubu numunelerin elastisite modülünün, antisimetrik  $G_2$  grubu numunelerin elastisite modülüne göre %6,35 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Deniz suyunda bekletilen simetrik  $G_1$  grubu numunelerin elastisite modülü ise antisimetrik  $G_2$  grubu numunelere göre %9,45 daha fazladır. Dolayısıyla antisimetrik dizilime sahip kompozitlerin simetrik dizilime sahip kompozitlere nazaran daha düşük dayanıma sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

### 3.1. Deneysel bulgular

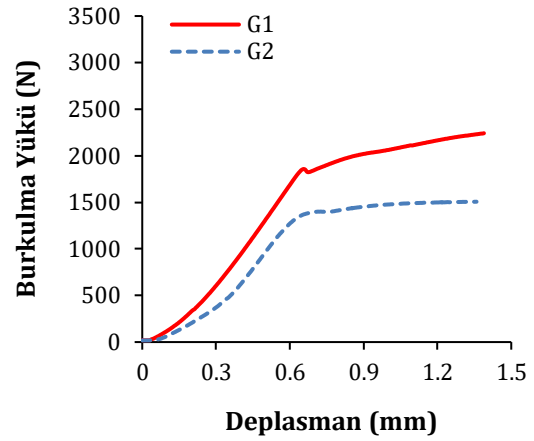
Şekil 6'da 60 gün boyunca oda koşullarında bekletilen  $(0_{2c}/90_{2i})_s$  ve  $(0_{2c}/90_{2i})_{as}$  dizilimine sahip kompozit numunelerin burkulma yükü-deplasman grafiği verilmiştir.

Şekil 7'de ise 60 gün boyunca deniz suyunda bekletilen  $(0_{2c}/90_{2i})_s$  ve  $(0_{2c}/90_{2i})_{as}$  dizilimine sahip kompozit numunelerin yük-deplasman grafiği görülmektedir.

Şekil 6 ve Şekil 7'den görüleceği üzere deniz suyunda bekletilen malzemelerin burkulma dayanımı oda koşullarında bekletilen numunelerin burkulma dayanımlarına nazaran daha düşüktür. Dolayısıyla deniz suyunun malzemeler üzerinde olumsuz etki oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni olarak fiber-matris arasında yerleşen deniz suyunun korozyon etkisi nedeniyle matris yapıda mikro bozunmalara ve fiber-matris arayüzeyinde zayıflamalara neden olduğu ve bunun sonucu olarak da kompozitin dayanımında düşüş meydana geldiği kanaatine varılmıştır.

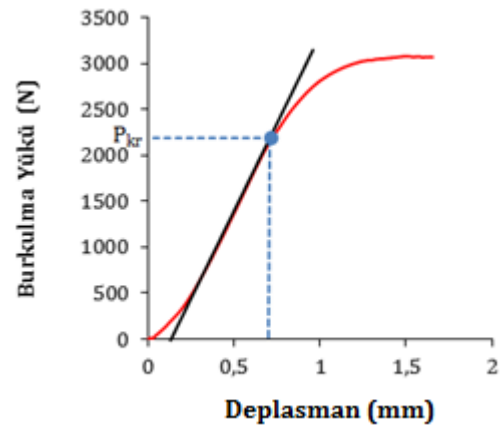


Şekil 6. 60 gün oda koşullarında bekletilen kompozitlerin yük-deplasman grafiği



Şekil 7. 60 gün deniz suyunda bekletilen kompozitlerin yük-deplasman grafiği

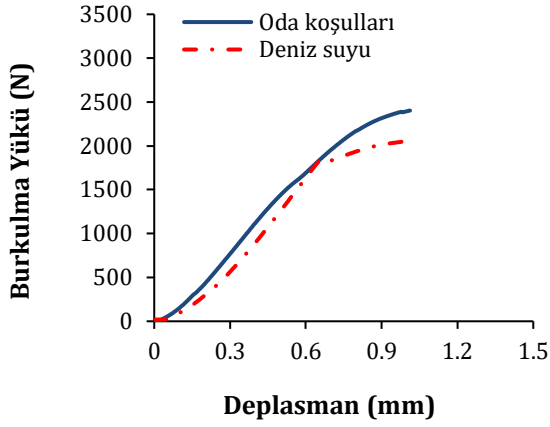
Şekil 8'de kritik burkulma yük noktasının belirlenme yöntemi gösterilmiştir. Bu grafikteki  $P_{kr}$ , kritik burkulma yükünü tanımlamaktadır. Şekle göre eğri üzerine çizilen teğetin kesişme noktası bize kritik burkulma yükü değerini vermektedir. Kritik burkulma yükü malzemenin deformasyona uğramadan taşıyabileceği yükü belirtmektedir.



Şekil 8. Kritik burkulma yükünün belirlenmesi

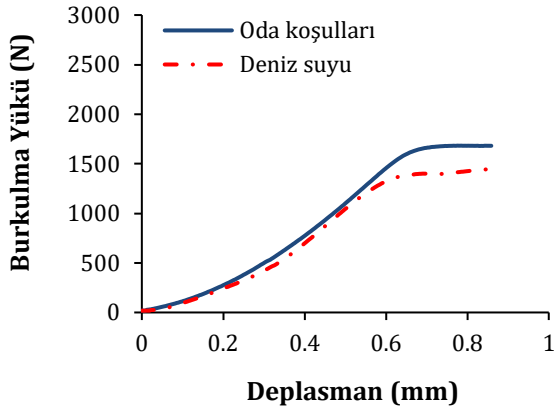
Şekil 9'da  $(0_{2c}/90_{2i})_s$  istifleme dizilimine sahip  $G_1$  grubu kompozit numunelerin farklı ortamlardaki burkulma yükü-deplasman grafiği verilmiştir.





Şekil 9. G1 grubu numunelerin burkulma yükü-deplasman grafiği

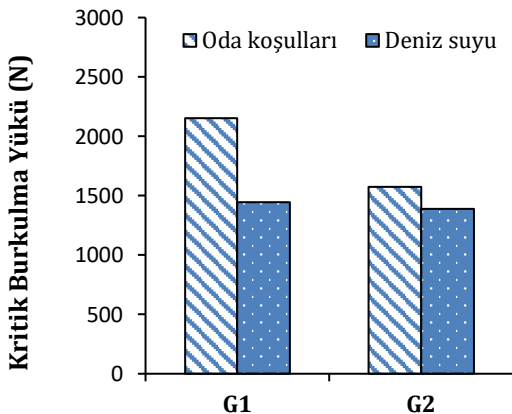
Şekil 10'da ( $0_{2c}/90_{2j}$ )<sub>as</sub> istifleme dizilimine sahip G<sub>2</sub> grubu kompozit numunelerin farklı ortamlardaki burkulma yükü-deplasman grafiği verilmiştir.



Şekil 10. G2 grubu numunelerin burkulma yükü-deplasman grafiği

Şekil 9 ve Şekil 10'dan deniz suyu ortamında bekletilen G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> numunelerinin burkulma dayanımlarının oda koşullarında bekletilen G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> numunelerinin burkulma dayanımlarına nazaran daha düşük olduğu görülmektedir.

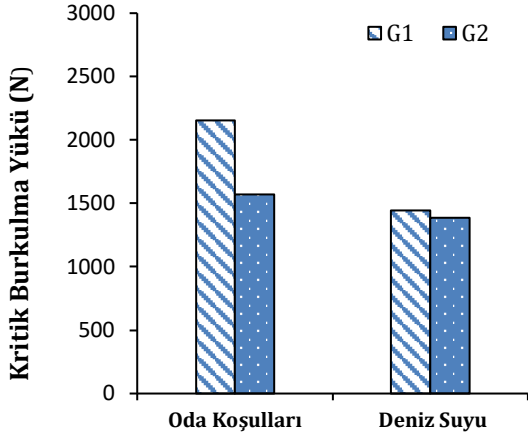
Şekil 11'de oda koşulları ve deniz suyu ortamında bekletilen G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> grubu numunelerinin kritik burkulma yükleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 11. Oda koşulları ve deniz suyu ortamında bekletilen kompozitlerin kritik burkulma yükleri

Şekil 11'den görüleceği üzere, deniz suyu ortamında bekletilen numunelerin kritik burkulma yükleri oda koşullarında bekletilen numunelerin kritik burkulma yüklerine göre daha düşüktür. G<sub>1</sub> grubu numunelerin kritik burkulma yükü değeri oda koşullarına göre % 33 oranında azalırken, G<sub>2</sub> grubu numunelerin kritik burkulma yükü değeri %11,65 oranında azalmıştır. Literatürdeki çalışmalar da bu sonuçlar ile örtüşmektedir. Karakuzu vd., cam lifi-epoksi esaslı kompozit plakaların darbe davranışı üzerine deniz suyunun etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, deniz suyu ortamındaki tuzun, darbe enerjisinin ve darbe ucu kütlelerinin kompozit plakaların darbe davranışına önemli etkisinin olduğunu belirtilmiştir [15]. Başka bir çalışmada, cam lifi-epoksi tabakalı kompozit numunelerin darbe davranışı üzerine deniz suyunun etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, numunelerin deniz suyu ortamında bekleme süresi arttıkça absorbe ettiği enerji miktarı azalmış ve dayanımında da azalmaların olduğu görülmüştür [22]. Aktaş ve Uzun, örgü cam fiber kompozitlerin yatak dayanımı üzerine deniz suyunun etkisini incelemişler ve deniz suyu ortamında bekletilen numunelerin yatak dayanımlarının önemli ölçüde azaldığını rapor etmişlerdir [23]. Kompozit malzemenin deniz suyu ortamında bekletilmesi sonucu fiber-matris arasına yerleşen tuzlu suyun korozif etkisi nedeniyle matriste mikro bozunmalar ve fiber-matris arayüzeyinde zayıflamalar olduğundan kompozitin burkulma dayanımında düşüş meydana geldiği kanaatine varılmıştır.

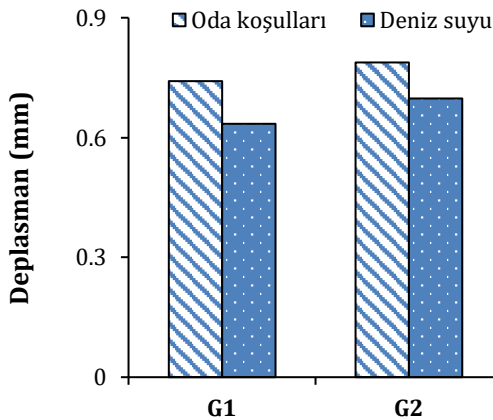
Şekil 12'de iki farklı ortamda bekletilen simetrik dizilimli G<sub>1</sub> ve antisimetrik dizilimli G<sub>2</sub> grubu numunelerinin kritik burkulma yükleri karşılaştırılmıştır [24]. Şekilden, her iki ortam için de simetrik dizilimli numunelerin kritik burkulma yükünün daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatür ile de uyum içindedir. Yeter vd., simetrik ve antisimetrik dizilime sahip hibrit kompozit plakaların burkulma davranışını nümerik olarak incelemişler ve simetrik dizilime sahip kompozit numunelerin antisimetrik dizilime sahip kompozit numunelere nazaran daha iyi burkulma davranışına sahip olduklarını belirtmişlerdir [25]. Erklığ ve Yeter tarafından yapılan çalışmada ise, simetrik ve antisimetrik dizilimli kompozit plakalarda uzunluğun ve kalınlığın burkulma davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucu olarak, farklı istifleme diziliminin kompozit plakaların kritik burkulma yüküne doğrudan etkisi olduğu belirtilmiştir [26].



**Şekil 12.** G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> grubu numunelerin kritik burkulma yükleri

Şekil 12'den, oda koşullarında bekletilen antisimetrik dizimli G<sub>2</sub> grubu numunelerin kritik burkulma yükünün, simetrik dizimli G<sub>1</sub> grubu numunelerin kritik burkulma yüküne göre %27 azaldığı görülmektedir. Şekilden, deniz suyunda bekletilen simetrik ve antisimetrik numunelerin kritik burkulma yükleri arasında çok fazla bir değişim gözükmemektedir. Deniz suyunda bekletilen antisimetrik dizimli G<sub>2</sub> grubu numunelerin kritik burkulma yükünün, simetrik dizimli G<sub>1</sub> grubu numunelere göre %3.75 oranında azaldığı görülmüştür. Literatürde yapılan bir çalışmada da benzer olarak; Rashdi vd., kompozit malzemeleri farklı ortamlara maruz bırakarak, oda koşulları ile nemli ortam koşullarını karşılaştırmışlardır. Çalışmanın sonucu olarak, nemli ortamda bekletilen malzemelerin çekme mukavemetinde düşüşler olduğu rapor edilmiştir [27].

Şekil 13'te iki farklı ortam koşulunda 60 gün boyunca bekletilerek burkulma deneyi uygulanan simetrik dizimli (G<sub>1</sub>) ve antisimetrik dizimli (G<sub>2</sub>) kompozit numunelerinde meydana gelen deplasman değerlerinin değişimi verilmiştir.

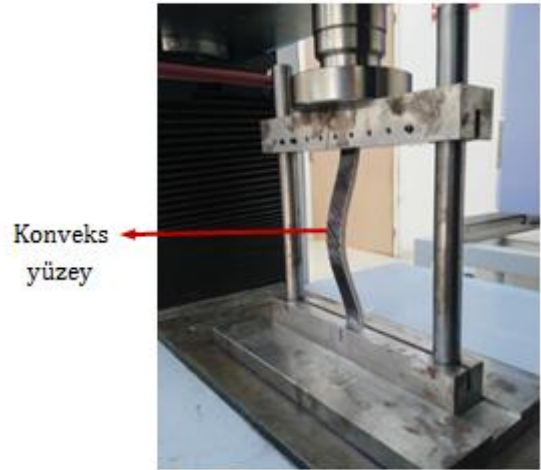


**Şekil 13.** Farklı ortamlarda bekletilmiş kompozitlerde meydana gelen deplasman değerleri

Şekil 13'ten görüldüğü üzere deplasman değerleri ortamlara göre değişmektedir. Oda koşullarında

bekletilen numunelerin deplasman değerleri, deniz suyunda bekletilen numunelerin deplasman değerlerine göre daha yüksektir. Simetrik G<sub>1</sub> grubu numunelerin oda koşullarındaki deplasman değeri, deniz suyuna göre %14,55 daha yüksektir. Antisimetrik G<sub>2</sub> grubunun oda koşullarındaki deplasman değerinin, deniz suyuna göre %11,42 daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun yanı sıra her iki ortam koşulunda da antisimetrik dizimli G<sub>2</sub> grubu kompozitlerin deplasman değerlerinin, simetrik G<sub>1</sub> grubu kompozitlerin deplasman değerlerine nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir.

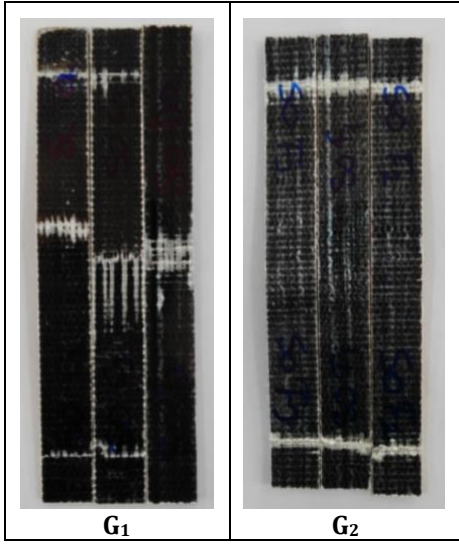
Doğal lif takviyeli kompozitlerin burkulma deneyi sonrası numunede oluşan deformasyon hali Şekil 14'te verilmiştir. İki ucu ankastre olarak mesnetlenmiş numune, yanal burkulmaya ve dönmeye karşı engellenmiştir. Bu mesnetlenme çeşidine göre numune sadece düşey yönde hareket edebilmekte ve düşey burkulmaya maruz kalmaktadır.



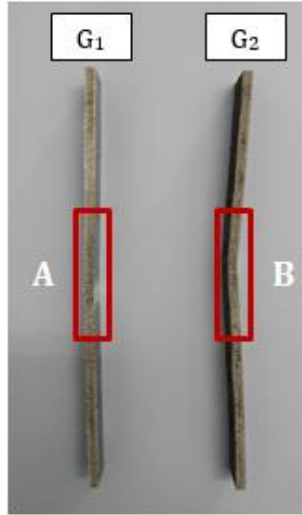
**Şekil 14.** Burkulmaya maruz kompozit numuneler

Numunenin burkulma yüküne maruz kalması sonucu Şekil 14'te görüldüğü üzere düşey doğrultuda eğilme oluşur. Eğilmenin olduğu numunenin konveks yüzeyinde, eğilmeden kaynaklanan çekme gerilmeleri ve çekme uzamaları en fazla olacağından bu yüzeyin en dış tabakasındaki lifler uzamaya maruz kalarak renk değişimine uğramışlardır (Şekil 15). Şekilden simetrik dizilime sahip G<sub>1</sub> grubu numunelerin burkulma deneyi sonrasında oluşan deformasyon bölgelerinde, kompozitin en dış tabakasındaki liflerin renk değişikliğine uğradığı (beyazladığı) görülmektedir. G<sub>2</sub> grubu kompozit numunelerin burkulma deneyi sonrası oluşan deformasyonları için ön görünüşüne bakarak yorum yapılamadığından numunelerin yan görünüşleri verilmiştir.

Şekil 16'da burkulma sonrası oluşan deformasyonların daha iyi görülebilmesi için simetrik G<sub>1</sub> grubu ve antisimetrik G<sub>2</sub> grubu numunelerin yan görünüşleri verilmiştir.



Şekil 15. Burkulma deneyi sonrası G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> grubu kompozit numuneler (deniz suyu - 60 gün)

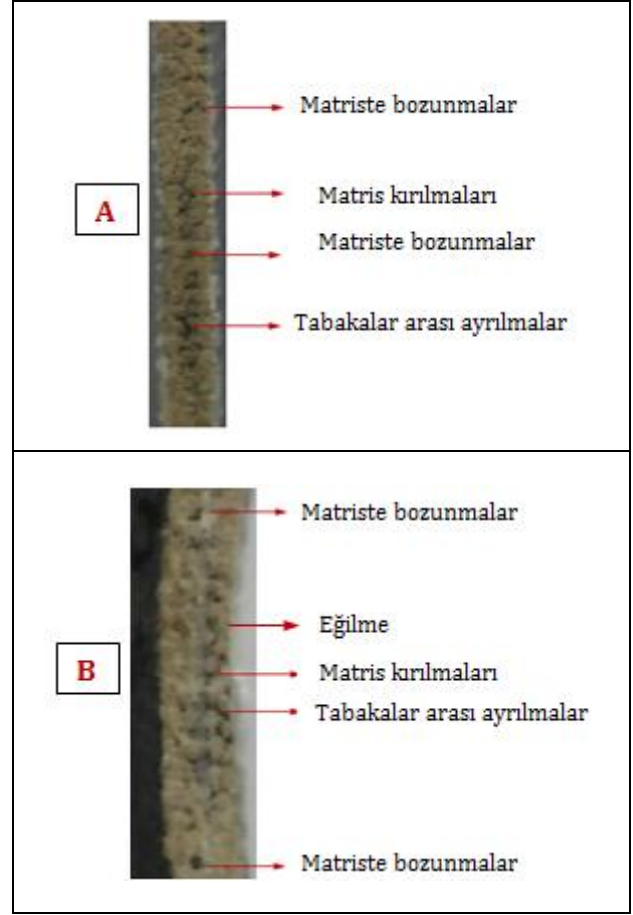


Şekil 16. Burkulma sonrası G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> numunelerinde meydana gelen deformasyonlar (deniz suyu - 60 gün)

Şekil 16'dan antisimetrik dizimli G<sub>2</sub> grubu numunesinin, simetrik dizimli G<sub>1</sub> grubu numunesine göre daha fazla deformasyona uğradığı, dolayısıyla bu numunede daha fazla eğilmenin meydana geldiği görülmektedir. G<sub>1</sub> grubu numunesinin kritik burkulma yükü G<sub>2</sub> grubu numunesinin kritik burkulma yükünden %27 daha büyüktür. Dolayısıyla G<sub>1</sub> numunesi daha fazla burkulma yükü taşıma kapasitesine sahiptir. Bu nedenle G<sub>1</sub> grubu, G<sub>2</sub> grubuna nazaran daha az deformasyona uğramıştır. Literatürde; karbon, S-cam ve aramid fiberlerinin farklı kombinasyonlarını içeren tabakalı hibrit kompozit plakaların burkulma davranışları araştırılmıştır. Çalışmanın sonucu olarak hibrit kompozit malzemelerin farklı fiber ve oryantasyon açılarının burkulma davranışlarını doğrudan etkilediği belirtilmiştir [28].

Şekil 17'de G<sub>1</sub> grubu numunesinin deformasyon bölgesinden A kesiti, G<sub>2</sub> grubu numunesinin deformasyon bölgesinden B kesiti alınarak bu

bölgelerde oluşan hasar modları ayrı ayrı gösterilmiştir.



Şekil 17. Deformasyon bölgesinden alınan A ve B kesitleri

Şekil 17'den görüldüğü üzere, A ve B kesit görüntülerinde G<sub>1</sub> ve G<sub>2</sub> grubu numunelerinin deformasyon bölgelerinde tabakalar arası ayrılmalar, matriste bozunmalar ve matris kırılmaları şeklinde hasar modları meydana gelmiştir. G<sub>2</sub> grubu numunesinin (B kesit görüntüsü) deformasyon bölgelerinde de tabakalar arası ayrılmalar, matriste bozunmalar ve matris kırılmaları yanında kalıcı eğilme deformasyonu oluştuğu görülmektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, doğal lif takviyeli kompozit malzemelerin burkulma dayanımları deneysel olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, simetrik ve antisimetrik istifleme dizimli doğal kompozitlerin burkulma davranışına deniz suyunun etkileri araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Deniz suyunda bekletilen doğal kompozitlerin elastisite modülü değerlerinde, oda koşullarında bekletilen numunelere göre azalmalar meydana gelmiştir.
- Simetrik G<sub>1</sub> grubu numunelerin elastisite modülü değerinin, antisimetrik G<sub>2</sub> grubu numunelerine göre daha fazla olduğu görülmüştür.

- Deniz suyunun ve farklı istifleme diziliminin doğal kompozit numunelerin kritik burkulma yüküne doğrudan etki ettiği görülmüştür.
- Deniz suyunda 60 gün bekletilen doğal kompozitlerin kritik burkulma yükleri, oda koşullarında bekletilen numunelerin kritik burkulma yüklerine nazaran daha düşüktür.
- Her iki ortam için de simetrik istifleme dizilime sahip  $G_1$  grubu numunelerin kritik burkulma yükü değerlerinin, antisimetrik dizimli  $G_2$  grubuna göre daha yüksek olduğu görülmüştür.
- Her iki ortam koşulu için de en yüksek kritik burkulma yükü değerleri, oda koşullarında bekletilen simetrik  $(0_{2c}/90_{2i})_s$  dizilime sahip  $G_1$  grubu kompozit numunelerde görülmüştür.
- Her iki ortam koşulu için de en düşük kritik burkulma yükü değerleri, deniz suyunda bekletilen antisimetrik  $(0_{2c}/90_{2i})_{as}$  dizilime sahip  $G_2$  grubu kompozit numunelerde görülmüştür.
- Deniz suyunda bekletilen antisimetrik dizimli  $G_2$  grubu kompozit numunesinin, simetrik dizimli  $G_1$  grubu kompozit numunesine göre daha fazla kalıcı deformasyona uğradığı görülmüştür.
- Deniz suyunda bekletilen numunelerin burkulma sonrası oluşan deformasyon bölgelerinde tabakalar arası ayrılmalar, matriste bozunmalar ve matris kırılmaları şeklinde hasar modları meydana gelmiştir.
- Nem ve tuzlu suyun doğal lif takviyeli kompozit malzemelerin burkulma dayanımını olumsuz yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.
- Deniz suyunda bekletilen numunelerde oda koşullarında bekletilen numunelere göre daha fazla eğilme oluşmuştur. Bunun nedeni olarak kompozit malzemenin deniz suyunda bekletilmesi neticesi su emmesi ve emilen suyun kompoziti yumuşatması sonucu kalıcı şekil değiştirmeye neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca deniz suyunun korozif etkisi nedeniyle fiber-matris arayüzeyinin bozunması ve fiberlerin aşınması sonucu kompozit malzemede daha fazla kalıcı hasara neden olduğu kanaatine varılmıştır.

Sonuç olarak; deniz suyunda bekletilen doğal lif takviyeli kompozitlerin burkulma dayanımı oda koşullarında bekletilen doğal lif takviyeli kompozit numunelere nazaran düşüktür. Kompozit malzemenin deniz suyunda bekletilmesi sonucu malzeme su emer ve emilen su neticesinde malzemede şişme ve kalıcı şekil değiştirmeler oluşur. Fiber-matris arasına yerleşen tuzlu suyun korozif etkisi nedeniyle matriste mikro bozunmalar ve fiber-matris arayüzeyinde zayıflamalar olduğundan

kompozitin dayanımında düşüş meydana geldiği kanaatine varılmıştır. Bu nedenle kompozit malzeme üretimi yapılırken kompoziti oluşturan matris ve fiberlerin seçimi malzemenin kullanılacağı ortam koşuluna uygun olacak şekilde yapılmalıdır. Malzemelerin hangi ortam koşullarına maruz kalacağı göz önünde bulundurularak uygun fiber istiflemesi belirlenerek ona göre üretim yapılmalıdır. Ayrıca maruz kalabileceği zorlanmalara (eğilme, burulma ve burkulma vb.) karşı dayanıklı, yük taşıma kapasiteleri fazla olan malzemelerin seçilmesi önerilir.

### Teşekkür

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 5060-YL1-17 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. SDÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığı'na katkılarından dolayı teşekkür ederiz. Ayrıca kompozit malzemelerin üretimini gerçekleştiren Fibermak firmasına ve burkulma deneylerinin yapıldığı Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'ne de teşekkürlerimizi sunarız.

### Kaynakça

- [1] Ku, H, Wang, H, Pattarachaiyakoop, N., Trada, M., 2011. A Review on the Tensile Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites. Composites: Part B, 42, 856-873.
- [2] Olusegun, D.S., Stephen, A., Timothy, A.A., 2012. Assessing Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Composites for Engineering Applications. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 11, 780-784.
- [3] Seki, Y., Akşit, A., 2015. Farklı Kimyasal Maddeler ile Modifiye Edilen Jüt Liflerinin Mekanik ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi, XIX. Ulusal Mekanik Kongresi, 854-862.
- [4] Mohanty, S., Verma S. K., Nayak S. K., 2006. Dynamic Mechanical and Thermal Properties of MAPE Treated Jute / HDPE Composite. Composites Science and Technology, 66, 538-547.
- [5] Karabulut, N., Aktaş, M., 2014. Jüt Lifi Takviyeli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Yüzey Modifikasyon İşlemiyle İyileştirilmesi, Mühendis ve Makina, 55 (649), 43-49.
- [6] Ramesh, M., Palanikumar, K., Hemachandra Reddy, K., 2013. Mechanical Property Evaluation of Sisal-Jute-Glass Fiber Reinforced Polymer Composites. Composites: Part B, 48, 1-9.
- [7] Liu, X.Y., Dai, G.C., 2007. Surface Modification and Micromechanical Properties of Jute Fiber Mat Reinforced Polypropylene Composites. Express Polymer Letters, 1(5), 299-307.
- [8] Bulut, Y., Erdoğan, U.H., 2011. Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye

- Materyali Olarak Kullanımı. *The Journal of Textiles and Engineers*, 82, 26-35.
- [9] Singh, B., Gupta, M., Verma, A., 2000. The Durability of Jute Fibre-Reinforced Phenolic Composites. *Composites Science and Technology*, 60, 581-589.
- [10] Akil, H.M., De Rosa, I.M., Santulli, C., Sarasini F., 2010. Flexural Behaviour of Pultruded Jute / Glass and Kenaf/Glass Hybrid Composites Monitored Using Acoustic Emission. *Materials Science and Engineering A* 527, 2942-2950.
- [11] Boccardi, S., Carlomagno, M.G., Meola, C., Russo, P., 2018. The Contribution of Infrared Thermography in the Characterization of Jute Based Composites. *Composite Structures*, 190, 119-126.
- [12] Chaudhari, V., Chandekar, H., Saboo, J., Mascarenhas, A., 2018. Studies on Thermo-Mechanical Properties of Chemically Treated Jute-Polyester Composite. *Materials Science and Engineering*, 330, 1-9.
- [13] Akbulut, H., Sayman, O., 2001. An Investigation on Buckling of Laminated Plates With Central Square Hole. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 20(13), 1112-1124.
- [14] Gençoğlu, M., 2011. Tabakalı Kompozit Levhalarda Burkulma Analizi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 159s, Elazığ.
- [15] Chakrabarti, A., Sheikh, H. A., 2006. Buckling of Composite Laminates Subjected to in-Plane Partial Edge Compression Using a Refined Plate Theory. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25, 1189-1204.
- [16] Karakuzu, R., Çalık, İ.C., Deniz, M.E., 2017. Tabakalı Kompozit Plakaların Darbe Davranışı Üzerine Deniz Suyu Etkisinin Araştırılması. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 7 (2/2), 1-12.
- [17] Zamri M.H., Akil, H.Md., Abu Bakar, A., Ishak, Z.A.M., Cheng, L.W., 2011. Effect of Water Absorption on Pultruded Jute/G
- [18] Fibermak Composites, 2017. Karbon Fiber Twill Kumaşlar Erişim tarihi: 25.04.2018. <http://www.fibermakcomposites.com/shop/karbon-fiber-kumas-carbon-fiber-fabric/karbon-fiber-twill-kumaslar>.
- [19] Gu, H., 2009. Behaviours of Glass Fiber-Unsaturated Polyester Composites Under Seawater Environment. *Materials and Design*, 30, 1337-1340.
- [20] Örcen, G., Gür, M., 2011. Cam Fiber Takviyeli Dokuma Epoksi Kompozit Prepreglerin Mekanik Özellikleri Üzerinde Çevre Şartlarının Etkisi. 18.Ulusal Mekanik Kongresi, Fırat Üniversitesi, 1-10, Elazığ.
- [21] Doğan, A., 2014. Farklı Çevresel Koşullara Maruz Kompozitlerin Mekanik Davranışları, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, İzmir.
- [22] Çalık, C. İ., 2010. Deniz Suyunun Tabakalı Kompozitlerin Darbe Davranışı Üzerindeki Etkisinin Araştırılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 50s, İzmir.
- [23] Aktaş, A., Uzun, İ., 2008. Seawater Effect on Pinned-Joint Glass Fibre Composite Materials. *Composite Structures*, 85, 59-63.
- [24] Muzoğlu, M., 2018. Farklı Ortam Koşullarında Bekletilen Doğal Lif Takviyeli Kompozitlerin Burkulma Davranışlarının Deneysel Olarak İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s, Isparta.
- [25] Yeter, E., Erklığ, A., Bulut, M., 2014. Hybridization Effects on the Buckling Behavior of Laminated Composite Plates. *Composite Structures*, 118, 19-27.
- [26] Erklığ, A., Yeter, E., 2012. The Effects of Cutouts on Buckling Behavior of Composite Plates. *Article in Science and Engineering of Composite Materials*, 323-330, Berlin.
- [27] Rashdi, A. A. A., Sapuan, S. M., Ahmad, M. M. H. M., Khalina, A. 2010. Combined Effects of Water Absorption due to Water Immersion, Soil Buried and Natural Weather on Mechanical Properties of Kenaf Fibre Unsaturated Polyester Composites (KFUPC). *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 5 (1), 11-17.
- [28] Yeter, E., 2013. Buckling Effect Investigation of Hybrid Laminated Composite Plate. Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 161s, Gaziantep.

## New Entropy Measures Based on Neutrosophic Set and Their Applications to Multi-Criteria Decision Making

Ali AYDOĞDU\*1, Rıdvan ŞAHİN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Beykent University, Science and Art Faculty, Department of Mathematics, 34485, İstanbul, Turkey  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9718-7611>)

<sup>2</sup>Gümüşhane University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Mathematical Engineering, 29100, Gümüşhane, Turkey  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7434-4269>)

(Alınış / Received: 05.07.2018, Kabul / Accepted: 14.01.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 16.04.2019)

### Keywords

Neutrosophic set,  
Single-valued neutrosophic set,  
Interval neutrosophic set,  
Entropy measure,  
Decision making

**Abstract:** Our aim in this work is to obtain two new entropy measures for single valued neutrosophic sets (SVNSs) and interval neutrosophic sets (INSs). Moreover, we give the essential properties of the proposed entropies. Finally, we introduce a numerical example to show that the entropy measures are more reliable and reasonable for representing the degree of uncertainty.

## Neutrosophic Küme Üzerinde Yeni Entropi Ölçüsü ve Çok Kriterli Karar Verme Uygulamaları

### Anahtar Kelimeler

Neutrosophic küme,  
Tek-değerli neutrosophic küme,  
Aralık-değerli neutrosophic küme,  
Entropi ölçüsü,  
Karar verme

**Özet:** Bu çalışmadaki amacımız, tek-değerli neutrosophic kümeler (SVNSs) ve aralık-değerli neutrosophic kümeler (INSs) için iki yeni entropi ölçüsü oluşturmaktır. Buna ek olarak, oluşturulan entropilerin temel özelliklerini gösterdik. Son olarak, oluşturulan entropi ölçülerinin belirsizlik derecesini temsil edebilmede daha makul ve güvenilir olduklarını gösteren bir sayısal örnek verdik.

### 1. Introduction

Neutrosophy is a branch of philosophy which associates the logical knowledge, set theory, philosophy and probability. Smarandache [1,2] introduced the neutrosophic sets (NSs). Unlike the fuzzy sets (FSs) and intuitionistic fuzzy sets (IFSs), an NS is formed that the truth-membership function (TMF), the indeterminacy-membership function (IMF) and the falsity-membership function (FMF). Although the combined uncertainty is dependent on the belongingness and non-belongingness degrees of existing sets, the uncertainty presented here is independent on the truth and falsity values. The structure of NSs is not convenient to implement real-life situations. Thus, Wang et al. [3,4] improved SVNSs and INSs, which are generalization of NSs.

Entropy measure is a very important concept for measuring fuzziness degree or uncertain information in fuzzy set theory. Therefore, it has attracted considerable attention during the recent years. In 1965, Zadeh [5] presented the entropy measure for FSs. De Luca and Termini [6] first gave axiomatic

structure to determine the fuzziness degree of fuzzy set and introduced the entropy of FS based on Shannon's function in [7]. Bustince and Burrillo [8] introduced the distance measure between IFSs and entropy for IFS. Szmıdt and Kacprzyk [9] proposed entropy for IFSs, which based on an extension of fuzzy entropy axioms of De Luca and Termini's [6] work. Ye [10] introduced entropy measure for interval valued intuitionistic fuzzy sets (IVIFS). Wei et al. [11] defined entropy measure for IVIFS. Majumdar and Samanta [12] gave the entropy measure for SVNSs and proposed its some properties. Aydoğdu [13,14] introduced similarity and entropy measure for SVNSs and INSs. Ye and Du [15] proposed distances, similarity and entropy measures for INSs. Ye [16-17] established multi-criteria decision-making (MCDM) method under SVNSs. Ye [18] introduced cross entropy for SVNSs and INSs and gave MCDM methods. Tian et al. [19] proposed MCDM method under INSs. Şahin [20] established a cross entropy measure of INSs and introduced MCDM methods under INSs. Peng and Dai [21-22] gave an analysis of neutrosophic-related research published from 1998 to 2017, and introduced distance measure and similarity measure

for SVNNSs and proposed MCDM methods. In this study, we define two new entropy measures for SVNNSs and INNSs, respectively. Then we apply the entropy measure of SVNNSs to solve an MCDM problem, which the attribute values are elements of SVNNSs. We introduce an example to show the convenience of the introduced method in its practical applications.

## 2. Material and Method

This section gives a brief outline of NSs, SVNNSs and INNSs.

**Definition 2.1.** [2] Let  $\mathcal{U}$  be a universal set, then a NS is defined as:

$$S = \{(y, t_S(y), i_S(y), f_S(y)) : y \in \mathcal{U}\},$$

which is typified by a TMF, an IMF and a FMF, respectively. Here the TMF, the IMF and the FMF are functions from  $\mathcal{U}$  to non-standard unit interval  $]^{-0}, 1^+[$ .

There is not any limitation on the sum of membership functions, so

$$^{-0} \leq \sup t_S(y) + \sup i_S(y) + \sup f_S(y) \leq 3^+$$

We now give definition of SVNNS.

**Definition 2.2.** [3] Let  $\mathcal{U}$  be a universal set, then a SVNNS  $S$  in  $\mathcal{U}$  is defined as:

$$S = \{(y, t_S(y), i_S(y), f_S(y)) : y \in \mathcal{U}\},$$

where  $t_S: \mathcal{U} \rightarrow [0,1]$ ,  $i_S: \mathcal{U} \rightarrow [0,1]$  and  $f_S: \mathcal{U} \rightarrow [0,1]$ .

The values  $t_S(y)$ ,  $i_S(y)$  and  $f_S(y)$  denote the truth-membership degree (TMD), the indeterminacy-membership degree (IMD) and the falsity-membership degree (FMD) of  $y$ , respectively, and the sum of the TMD, IMD and FMD is in the interval  $[0,3]$ .

The set  $\mathcal{G}$  is denoted set of all the SVNNSs in  $\mathcal{U}$ . We denote the single valued neutrosophic number (SVN) by  $S = \langle t_S, i_S, f_S \rangle$  for convenience.

**Definition 2.3.** Let  $S$  and  $T$  be two SVNNSs. The intersection of  $S$  and  $T$ , denoted by  $N = S \cap T$ , is defined by

$$\begin{aligned} t_N(y) &= \min\{t_S(y), t_T(y)\} \\ i_N(y) &= \min\{i_S(y), i_T(y)\} \\ f_N(y) &= \max\{f_S(y), f_T(y)\} \end{aligned}$$

for all  $y \in \mathcal{U}$ .

**Definition 2.4.** Let  $S$  and  $T$  be two SVNNSs. The union of  $S$  and  $T$  is a SVNNS  $U$ , denoted by  $U = S \cup T$ , is defined as

$$t_U(y) = \max\{t_S(y), t_T(y)\}$$

$$\begin{aligned} i_U(y) &= \max\{i_S(y), i_T(y)\} \\ f_U(y) &= \min\{f_S(y), f_T(y)\} \end{aligned}$$

for all  $y \in \mathcal{U}$ .

**Definition 2.5.** The complement of SVNNS  $S$  is denoted by  $S^c$  and is defined by

$$\begin{aligned} t_{S^c}(y) &= f_S(y) \\ i_{S^c}(y) &= 1 - i_S(y) \\ f_{S^c}(y) &= t_S(y) \end{aligned}$$

for all  $y \in \mathcal{U}$ .

**Definition 2.6.** Let  $S$  and  $T$  be two SVNNSs. Then  $S$  is contained the  $T$ , is denoted  $S \subseteq T$ , if and only if

$$\begin{aligned} t_S(y) &\leq t_T(y) \\ i_S(y) &\leq i_T(y) \\ f_S(y) &\geq f_T(y) \end{aligned}$$

for all  $y \in \mathcal{U}$ .

Wang et al. [4] introduced INNS, is characterized by a truth membership interval (TMI), an indeterminacy membership interval (IMI) and a false membership interval (FMI) neutrosophic set. It is used to deal with uncertainty in fields of scientific, engineering environment, etc.

**Definition 2.7.** [4] Let  $\mathcal{U}$  be universal set. The set of all closed subsets of  $[0,1]$  is denoted by  $\mathbf{I}$ . An INS  $N \in \mathcal{U}$  is characterized by a TMF  $t_N: \mathcal{U} \rightarrow \mathbf{I}$ , a IMF  $i_N: \mathcal{U} \rightarrow \mathbf{I}$  and a FMF  $f_N: \mathcal{U} \rightarrow \mathbf{I}$ , with the form

$$N = \{(y, t_N(y), i_N(y), f_N(y)) : y \in \mathcal{U}\}.$$

Let  $t_N(y) = [t_N^l(y), t_N^u(y)]$ ,  $i_N(y) = [i_N^l(y), i_N^u(y)]$  and  $f_N(y) = [f_N^l(y), f_N^u(y)]$ , then INS  $N$  is

$$\{(y, [t_N^l(y), t_N^u(y)], [i_N^l(y), i_N^u(y)], [f_N^l(y), f_N^u(y)]) : y \in \mathcal{U}\}$$

with,  $0 \leq \sup t_N^u(y) + \sup i_N^u(y) + \sup f_N^u(y) \leq 3$  for all  $y \in \mathcal{U}$ . It is clear that an INS is NS.

**Definition 2.8.** [4] Let  $N$  and  $M$  be two INNS. The intersection of  $N$  and  $M$  is INS  $K$ , denoted by  $K = N \cap M$ , is defined as

$$\begin{aligned} t_K^l(y) &= \min\{t_N^l(y), t_M^l(y)\} \\ t_K^u(y) &= \min\{t_N^u(y), t_M^u(y)\} \\ i_K^l(y) &= \max\{i_N^l(y), i_M^l(y)\} \\ i_K^u(y) &= \max\{i_N^u(y), i_M^u(y)\} \\ f_K^l(y) &= \max\{f_N^l(y), f_M^l(y)\} \\ f_K^u(y) &= \max\{f_N^u(y), f_M^u(y)\} \end{aligned}$$

for all  $y \in \mathcal{U}$ .



**Definition 2.9.** [4] Let  $N$  and  $M$  be two INSs. The union of  $N$  and  $M$  is an INS  $U$ , is written by  $U = N \cup M$ , is defined as follow

$$\begin{aligned} t_U^l(y) &= \max\{t_N^l(y), t_M^l(y)\} \\ t_U^u(y) &= \max\{t_N^u(y), t_M^u(y)\} \\ i_U^l(y) &= \min\{i_N^l(y), i_M^l(y)\} \\ i_U^u(y) &= \min\{i_N^u(y), i_M^u(y)\} \\ f_U^l(y) &= \min\{f_N^l(y), f_M^l(y)\} \\ f_U^u(y) &= \min\{f_N^u(y), f_M^u(y)\} \end{aligned}$$

for all  $y \in \mathfrak{U}$ .

**Definition 2.10.** [4] Let  $N$  be INS. Denote by  $N^c$  the complement of  $N$  and the INS  $N^c$  is defined by

$$\begin{aligned} t_{N^c}(y) &= f_N(y) \\ f_{N^c}(y) &= t_N(y) \\ i_{N^c}^l(y) &= 1 - i_N^u(y) \\ i_{N^c}^u(y) &= 1 - i_N^l(y) \end{aligned}$$

for all  $y \in \mathfrak{U}$ .

**Definition 2.11.** [4] An INS  $M$  contain in the other INS  $N$ , is denoted by  $N \subseteq M$ , if and only if

$$\begin{aligned} t_N^l(y) &\leq t_M^l(y); t_N^u(y) \leq t_M^u(y) \\ i_N^l(y) &\geq i_M^l(y); i_N^u(y) \geq i_M^u(y) \\ f_N^l(y) &\geq f_M^l(y); f_N^u(y) \geq f_M^u(y) \end{aligned}$$

for all  $y \in \mathfrak{U}$ .

### 3. Results

**Definition 3.1.** [12] Let  $\mathcal{G}$  be all SVNNSs on  $\mathfrak{U}$  and  $S \in \mathcal{G}$ . An entropy on SVNNSs is a function  $E_{\mathcal{G}}: \mathcal{G} \rightarrow [0,1]$  which satisfying:

- i.  $E_{\mathcal{G}}(S) = 0$  if  $S$  is crisp set
- ii.  $E_{\mathcal{G}}(S) = 1$  if  $(t_S(y), i_S(y), f_S(y)) = (0.5, 0.5, 0.5)$  for all  $y \in \mathfrak{U}$
- iii.  $E_{\mathcal{G}}(S) \geq E_{\mathcal{G}}(T)$  if  $S \subset T$ , i.e.,  $t_S(y) \leq t_T(y)$ ,  $f_S(y) \geq f_T(y)$ ,  $i_S(y) \leq i_T(y)$  for all  $y \in \mathfrak{U}$
- iv.  $E_{\mathcal{G}}(S) = E_{\mathcal{G}}(S^c)$  for all  $S \in \mathcal{G}$ .

**Definition 3.2.** Let  $S$  be a SVNNS. Then the entropy of  $S$  is,

$$E_{\mathcal{G}}(S) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{2 - |t_S(y_i) - f_S(y_i)| - |i_S(y_i) - i_{S^c}(y_i)|}{2 + |t_S(y_i) - f_S(y_i)| + |i_S(y_i) - i_{S^c}(y_i)|}$$

for all  $y_i \in \mathfrak{U}$ .

**Theorem 3.3.** The SVN entropy of  $E_{\mathcal{G}}(S)$  is an entropy measure for SVNNSs.

**Proof:** We show that the  $E_{\mathcal{G}}(S)$  satisfies the conditions  $i - vi$  in Definition 3.1.

i. When  $S$  is a crisp set, i.e.,  $t_S(y_i) = 0, i_S(y_i) = 0, f_S(y_i) = 1$  or  $t_S(y_i) = 1, i_S(y_i) = 0, f_S(y_i) = 0$ , for all  $y_i \in \mathfrak{U}$ . It is clear that  $E_{\mathcal{G}}(S) = 0$ .

ii. Let  $(t_S(y), i_S(y), f_S(y)) = (0.5, 0.5, 0.5)$ . Then

$$\begin{aligned} E_{\mathcal{G}}(S) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{2 - |0.5 - 0.5| - |0.5 - 0.5|}{2 + |0.5 - 0.5| + |0.5 - 0.5|} \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 1 \\ &= 1. \end{aligned}$$

iii. If  $S \subset T$ , then  $t_S(y) \leq t_T(y), f_S(y) \geq f_T(y)$  and  $i_S(y) \leq i_T(y)$  for all  $y \in \mathfrak{U}$ . So  $t_S(y_i) - f_S(y_i) \leq t_T(y_i) - f_T(y_i)$  and  $i_S(y) - i_{S^c}(y_i) \leq i_T(y) - i_{T^c}(y_i)$ . Since  $|t_S(y_i) - f_S(y_i)| + |i_S(y_i) - i_{S^c}(y_i)| \leq |t_T(y_i) - f_T(y_i)| + |i_T(y_i) - i_{T^c}(y_i)|$ ,  $E_{\mathcal{G}}(S) \geq E_{\mathcal{G}}(T)$ .

iv. Since  $t_{S^c}(y) = f_S(y), i_{S^c}(y) = 1 - i_S(y)$  and  $f_{S^c}(y) = t_S(y)$ , it is clear that  $E_{\mathcal{G}}(S) = E_{\mathcal{G}}(S^c)$ .

The proof is completed.

In many practical situations, one should be considered the weight of each element  $y \in \mathfrak{U}$ . For instance, the considered attribute has generally different importance in MADM problems. Herewith its is appointed with different weights. Assume that the weights  $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)^T$  with  $\omega_j \in [0,1]$ ,  $\sum_{i=1}^n \omega_i = 1$ . Then weighted entropy measure is defined as follows:

$$\begin{aligned} E_{\omega_{\mathcal{G}}}(S) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \omega_i \left( \frac{2 - |t_S(y_i) - f_S(y_i)| - |i_S(y_i) - i_{S^c}(y_i)|}{2 + |t_S(y_i) - f_S(y_i)| + |i_S(y_i) - i_{S^c}(y_i)|} \right). \end{aligned}$$

**Definition 3.4.** Let  $\mathcal{J}$  be all INSs on  $\mathfrak{U}$  and  $N \in \mathcal{J}$ . is a function  $E_{\mathcal{J}}: \mathcal{J} \rightarrow [0,1]$  is an entropy on INSs which satisfying:

- i.  $E_{\mathcal{J}}(N) = 0$  if  $N$  is crisp set
- ii.  $E_{\mathcal{J}}(N) = 1$  if  $[t_N^l(y), t_N^u(y)] = [f_N^l(y), f_N^u(y)]$  and  $[i_N^l(y), i_N^u(y)] = [i_{N^c}^l(y), i_{N^c}^u(y)]$  for all  $y \in \mathfrak{U}$
- iii.  $E_{\mathcal{J}}(N) = E_{\mathcal{J}}(N^c)$  for all  $N \in \mathcal{J}$ .
- iv.  $E_{\mathcal{J}}(N) \geq E_{\mathcal{J}}(M)$  if  $N \subseteq M$  when  $t_N^l(y) + i_N^u(y) < 1$  and  $i_M^l(y) + i_M^u(y) < 1$ , for all  $y \in \mathfrak{U}$ .

**Definition 3.5.** Let  $N$  be an INS. Then the entropy of  $N$  is,

$$\begin{aligned} E_{\mathcal{J}}(N) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{4 - |t_N^l(y_i) - f_N^l(y_i)| - |t_N^u(y_i) - f_N^u(y_i)|}{4 + |t_N^l(y_i) - f_N^l(y_i)| + |t_N^u(y_i) - f_N^u(y_i)|} \right\} \end{aligned}$$

$$\frac{-|i_N^l(y_i) - i_{N^c}^l(y_i)| - |i_N^u(y_i) - i_{N^c}^u(y_i)|}{+|i_N^l(y_i) - i_{N^c}^l(y_i)| + |i_N^u(y_i) - i_{N^c}^u(y_i)|}$$

for all  $y_i \in \mathfrak{U}$ .

**Theorem 3.6.** The entropy of  $E_j(N)$  is an entropy measure for IVN sets.

**Proof:** We show that the  $E_j(N)$  satisfies the conditions  $i - vi$  in Definition 3.4.

- i. When  $N$  is a crisp set, i.e.,  $t_N^l(y_i) = t_N^u(y_i) = 0$ ,  $i_N^l(y_i) = i_N^u(y_i) = 0$ ,  $f_N^l(y_i) = f_N^u(y_i) = 1$  or  $t_N^l(y_i) = t_N^u(y_i) = 1$ ,  $i_N^l(y_i) = i_N^u(y_i) = 0$ ,  $f_N^l(y_i) = f_N^u(y_i) = 0$ , for all  $y_i \in \mathfrak{U}$ . It is clear that  $E_j(N) = 0$ .
- ii. Set  $[t_N^l(y_i), t_N^u(y_i)] = [f_N^l(y_i), f_N^u(y_i)] = [a, b]$  and  $[i_N^l(y_i), i_N^u(y_i)] = [i_{N^c}^l(y_i), i_{N^c}^u(y_i)] = [c, d]$  for all  $y_i \in \mathfrak{U}$ . Then

$$\begin{aligned} E_j(N) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{4 - |a - a| - |b - b| - |c - c| - |d - d|}{4 + |a - a| + |b - b| + |c - c| + |d - d|} \right\} \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{4}{4} = 1. \end{aligned}$$

iii. Since

$$\begin{aligned} t_{N^c}(y_i) &= f_N(y_i) \\ f_{N^c}(y_i) &= t_N(y_i) \\ i_{N^c}^l(y_i) &= 1 - i_N^u(y_i) \\ i_{N^c}^u(y_i) &= 1 - i_N^l(y_i) \end{aligned}$$

for all  $y_i \in \mathfrak{U}$ , it is clear that  $E_j(N) = E_j(N^c)$ .

iv. If  $N \subseteq M$ , then

$$\begin{aligned} t_N^l(y_i) &\leq t_M^l(y_i); \quad t_N^u(y_i) \leq t_M^u(y_i) \\ i_N^l(y_i) &\geq i_M^l(y_i); \quad i_N^u(y_i) \geq i_M^u(y_i) \\ f_N^l(y_i) &\geq f_M^l(y_i); \quad f_N^u(y_i) \geq f_M^u(y_i) \end{aligned}$$

for all  $y_i \in \mathfrak{U}$ . So

$$\begin{aligned} |t_N^l(y_i) - f_N^l(y_i)| &\leq |t_M^l(y_i) - f_M^l(y_i)| \\ |t_N^u(y_i) - f_N^u(y_i)| &\leq |t_M^u(y_i) - f_M^u(y_i)| \end{aligned}$$

and,  $i_N^l(y) + i_N^u(y) < 1$  and  $i_M^l(y) + i_M^u(y) < 1$ ,

$$\begin{aligned} |i_N^l(y_i) - i_{N^c}^l(y_i)| &\leq |i_M^l(y_i) - i_{M^c}^l(y_i)| \\ |i_N^u(y_i) - i_{N^c}^u(y_i)| &\leq |i_M^u(y_i) - i_{M^c}^u(y_i)| \end{aligned}$$

for all  $y_i \in \mathfrak{U}$ , then  $E_j(N) \geq E_j(M)$ .

The proof is completed.

Similarly, the weighted entropy measure for INs is defined as follows:

$$\begin{aligned} E_{\omega_j}(N) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \omega_i \left\{ \frac{4 - |t_N^l(y_i) - f_N^l(y_i)| - |t_N^u(y_i) - f_N^u(y_i)|}{4 + |t_N^l(y_i) - f_N^l(y_i)| + |t_N^u(y_i) - f_N^u(y_i)|} \right. \\ &\quad \left. - \frac{|i_N^l(y_i) - i_{N^c}^l(y_i)| - |i_N^u(y_i) - i_{N^c}^u(y_i)|}{+|i_N^l(y_i) - i_{N^c}^l(y_i)| + |i_N^u(y_i) - i_{N^c}^u(y_i)|} \right\} \end{aligned}$$

where  $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)^T$  with  $\omega_j \in [0,1]$ ,  $\sum_{i=1}^n \omega_i = 1$ .

Here, we propose a method for multi-criteria decision method under SVN and IN environment.

Firstly, we apply our proposed entropy measure to MCDM with SVN information. The set of alternatives is denoted by  $S = \{S_1, S_2, \dots, S_m\}$ , and the set of attributes is denoted by  $\mathcal{A} = \{\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_n\}$ . Let  $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)^T$  be the probable weighting vector of the attribute  $\mathcal{A}_j$  where  $\omega_j \geq 0$ ,  $\sum_{j=1}^n \omega_j = 1$ ,  $1 \leq j \leq n$ . Assume that  $A = [a_{ij}]_{m \times n}$  is the decision matrix, where  $a_{ij} = (t_{ij}, i_{ij}, f_{ij})$  is characterized by SVN variable for an alternative  $S_i$  with respect to a criterion  $\mathcal{A}_j$ , and  $0 \leq t_{ij} \leq 1$ ,  $0 \leq i_{ij} \leq 1$ ,  $0 \leq f_{ij} \leq 1$ ,  $t_{ij} + i_{ij} + f_{ij} \leq 3$ .

We now improve an approach for the decision maker to determine the perfect choice with SVN information. It is carried out the following steps to get best choice:

**Step1.** The entropy values are computed corresponding to each alternative  $S_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) by using the proposed entropy measure

**Step 2.** The alternatives are put in order according to the values of the entropy measures.

**Step 3.** The best alternative is selected in accordance with the value of entropy.

**Step4.** End.

**Example 3.7.** Suppose that a food & beverage company that wants to select the best accounting software. There are four possible alternatives in which to choose the software program:  $S_1, S_2, S_3$  and  $S_4$ . The food & beverage company must give a decision according to the three attributes:  $\mathcal{A}_1$  is the price;  $\mathcal{A}_2$  is the security, and  $\mathcal{A}_3$  is the efficiency. Suppose that  $\omega = (0.40, 0.25, 0.35)$  is weight vector of the attribute for TMD, the IMD and the FMD, respectively. The possible alternatives are computed with respect to these attributes. Decision makers provide the alternatives in the form of SVN according to the attributes  $\mathcal{A}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ). The SVN decision matrix  $A$  is obtained as follow:

$$A = \begin{pmatrix} \{0.6, 0.2, 0.1\} & \{0.3, 0.1, 0.3\} & \{0.1, 0.3, 0.4\} \\ \{0.2, 0.3, 0.2\} & \{0.4, 0.1, 0.2\} & \{0.4, 0.3, 0.2\} \\ \{0.6, 0.0, 0.2\} & \{0.4, 0.3, 0.1\} & \{0.4, 0.2, 0.3\} \\ \{0.4, 0.2, 0.3\} & \{0.5, 0.1, 0.2\} & \{0.3, 0.3, 0.4\} \end{pmatrix}$$

If one needs to select the best alternative(s), one carry out the following steps:

**Step 1.** The weighted entropy measures of the alternatives are computed by the use of the entropy measure:

$$E_{\omega_G}(S_1) = 0.131, \quad E_{\omega_G}(S_2) = 0.179, \\ E_{\omega_G}(S_3) = 0.120, \quad E_{\omega_G}(S_4) = 0.158.$$

**Step 2.** According to the values of entropy measure, the alternatives are ordered as  $S_2 > S_4 > S_1 > S_3$ .

**Step 3.** The third alternative  $S_3$  is the appropriate choosing with respect to the entropy values.

Secondly, we apply our proposed entropy measure to MCDM with IN information. The set of alternatives is denoted by  $N = \{N_1, N_2, \dots, N_m\}$ , and the set of attributes is denoted by  $\mathcal{B} = \{\mathcal{B}_1, \mathcal{B}_2, \dots, \mathcal{B}_n\}$ . Let  $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)^T$  be the probable weighting vector of the attribute  $\mathcal{B}_j$  where  $\omega_j \geq 0, \sum_{j=1}^n \omega_j = 1, 1 \leq j \leq n$ . Assume that  $B = [b_{ij}]_{m \times n}$  is the decision matrix, where  $b_{ij} = ([t_{ij}^l, t_{ij}^u], [i_{ij}^l, i_{ij}^u], [f_{ij}^l, f_{ij}^u])$  is characterized by IN variable for an alternative  $N_i$  with respect to a criterion  $\mathcal{B}_j$ , and  $0 \leq t_{ij}^u + i_{ij}^u + f_{ij}^u \leq 3, t_{ij}^l \geq 0, i_{ij}^l \geq 0, f_{ij}^l \geq 0$ .

We now improve an approach for the decision maker to determine the perfect choice with IN information. It is carried out the following steps to get best choice:

**Step1.** The entropy values are computed corresponding to each alternative  $N_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) by using the proposed entropy measure

**Step 2.** The alternatives are put in order according to the values of the entropy measures.

**Step 3.** The best alternative is selected in accordance with the value of entropy.

**Step4.** End.

**Example 3.8.** Suppose that a machine factory that wants to select the best selection of plot location. There are four possible alternatives in which to choose the location:  $N_1, N_2, N_3$  and  $N_4$ . The machine factory must give a decision according to the three attributes:  $\mathcal{B}_1$  is the proximity to markets;  $\mathcal{B}_2$  is the proximity to suppliers, and  $\mathcal{B}_3$  is the proximity to competitors. Suppose that  $\omega = (0.25, 0.35, 0.40)$  is weight vector of the attribute for TMD, the IMD and the FMD, respectively. The possible alternatives are computed with respect to these attributes. Decision makers provide the alternatives in the form of IN according to the attributes  $\mathcal{B}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ). The IN decision matrix  $D$  is obtained as follow:

$$\begin{bmatrix} \langle [0.4, 0.8], [0.1, 0.3], [0.1, 0.2] \rangle & \langle [0.2, 0.4], [0.2, 0.5], [0.1, 0.5] \rangle \\ \langle [0.1, 0.3], [0.2, 0.4], [0.2, 0.4] \rangle & \langle [0.2, 0.5], [0.1, 0.2], [0.3, 0.8] \rangle \\ \langle [0.3, 0.5], [0.1, 0.2], [0.2, 0.3] \rangle & \langle [0.1, 0.4], [0.2, 0.7], [0.1, 0.2] \rangle \\ \langle [0.1, 0.5], [0.1, 0.3], [0.1, 0.5] \rangle & \langle [0.3, 0.9], [0.0, 0.2], [0.1, 0.3] \rangle \\ & \langle [0.0, 0.2], [0.1, 0.5], [0.3, 0.5] \rangle \\ & \langle [0.3, 0.4], [0.0, 0.5], [0.1, 0.3] \rangle \\ & \langle [0.3, 0.5], [0.3, 0.4], [0.3, 0.6] \rangle \\ & \langle [0.1, 0.5], [0.2, 0.4], [0.1, 0.7] \rangle \end{bmatrix}$$

If one needs to select the best alternative(s), one carry out the following steps:

**Step 1.** The weighted entropy measures of the alternatives are computed by the use of the entropy measure:

$$E_{\omega_J}(N_1) = 0.187, \quad E_{\omega_J}(N_2) = 0.163, \\ E_{\omega_J}(N_3) = 0.176, \quad E_{\omega_J}(N_4) = 0.148.$$

**Step 2.** According to the values of entropy measure, the alternatives are ordered as  $N_1 > N_3 > N_2 > N_4$ .

**Step 3.** The third alternative  $N_4$  is the appropriate choosing with respect to the entropy values

#### 4. Discussion and Conclusion

In this study, we define the entropy measures for SVNSSs and INSSs. A MCDM method is improved to illustrate the proposed entropy measure. Finally, the investment problem is solved.

#### References

- [1] Smarandache, F. 1998. A unifying field in logics. neutrosophy: Neutrosophic probability, set and logic, American Research Press, Rehoboth, 157p.
- [2] Smarandache, F. 2005. A generalization of the intuitionistic fuzzy set. International journal of Pure and Applied Mathematics, 24(2005), 287-297.
- [3] Wang, H., Smarandache, F., Zhang Y.Q., Sunderraman, R. 2005. Single valued neutrosophic sets, in Proc. of 10th Int. Conf. on Fuzzy Theory and Technology, July 21-26, Salt Lake City, Utah.
- [4] Wang, H., Smarandache, F., Zhang Y.Q., Sunderraman, R. 2005. Interval neutrosophic sets and logic: Theory and applications in computing', Hexis, Phoenix, AZ, 99p.
- [5] Zadeh, L.A . 1965. Fuzzy sets. Information and Control, 8(1965), 338-356.
- [6] De Luca, A., Termini, S. 1972. A definition of nonprobabilistic entropy in the setting of fuzzy sets theory. Information and Control, 20(1972), 301-312.
- [7] Shannon, C.E., 1948. A mathematical theory of communication. Bell system technical journal, 27(3), 379-423.

- [8] Burillo, P. Bustince, H., 1996. Entropy on intuitionistic fuzzy sets and on interval-valued fuzzy sets. *Fuzzy sets and systems*, 78(3), 305-316.
- [9] Szmidt, E. Kacprzyk, J., 2001. Entropy for intuitionistic fuzzy sets. *Fuzzy sets and systems*, 118(3), 467-477.
- [10] Ye, J., 2010. Multicriteria fuzzy decision-making method using entropy weights-based correlation coefficients of interval-valued intuitionistic fuzzy sets. *Applied Mathematical Modelling*, 34(12), 3864-3870.
- [11] Wei, C.P., Wang, P., Zhang, Y.Z., 2011. Entropy, similarity measure of interval-valued intuitionistic fuzzy sets and their applications. *Information Sciences*, 181(19), 4273-4286.
- [12] Majumdar, P., Samanta, S.K., 2014. On similarity and entropy of neutrosophic sets. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 26(3), pp.1245-1252.
- [13] Aydoğdu, A. 2015. On Similarity and Entropy of Single Valued Neutrosophic Sets. *General Mathematics Notes*, 29 (1) (2015), 67-74.
- [14] Aydoğdu, A. 2015. On Entropy and Similarity Measure of Interval Valued Neutrosophic Sets. *Neutrosophic Sets and Systems*, 9(2015), 47-49.
- [15] Ye, J., Du, S., 2017. Some distances, similarity and entropy measures for interval-valued neutrosophic sets and their relationship. *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, pp.1-9.
- [16] Ye J. 2013. Multicriteria decision-making method using the the correlation coefficient under single-valued neutrosophic environment. *International Journal of General Systems*, 42(49) (2013), 386-394.
- [17] Ye, J., 2014. Single valued neutrosophic cross-entropy for multicriteria decision making problems. *Applied Mathematical Modelling*, 38(3), pp.1170-1175.
- [18] Ye, J., 2015. Improved cross entropy measures of single valued neutrosophic sets and interval neutrosophic sets and their multicriteria decision making methods. *Cybernetics and Information Technologies*, 15(4), 13-26.
- [19] Tian, Z.P., Zhang, H.Y., Wang, J., Wang, J.Q. and Chen, X.H., 2016. Multi-criteria decision-making method based on a cross-entropy with interval neutrosophic sets. *International Journal of Systems Science*, 47(15), 3598-3608.
- [20] Şahin, R., 2017. Cross-entropy measure on interval neutrosophic sets and its applications in multicriteria decision making. *Neural Computing and Applications*, 28(5), pp.1177-1187.
- [21] Peng X., Dai J. 2018. A bibliometric analysis of neutrosophic set: Two decades review from 1998 to 2017, *Artificial Intelligence Review*, doi: 10.1007/s10462-018-9652-0.
- [22] Peng X., Dai J. 2018. Approaches to single-valued neutrosophic MADM based on MABAC, TOPSIS and new similarity measure with score function, *Neural Computing and Applications*, 29 (10) (2018), 939-954.

## Assessment of Aflatoxin M<sub>1</sub> Concentrations During Production and Long Storage of Salted (Tuzlu) Yogurt

Zehra ALBAY\*<sup>1</sup>, Bedia ŞİMŞEK<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Süleyman Demirel University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, 32260, Isparta, Turkey

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5090-8151>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7497-1542>)

(Alınış / Received: 10.07.2018, Kabul / Accepted: 29.01.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 17.04.2019)

### Keywords

Aflatoxin M<sub>1</sub>,  
HPLC,  
Salted (tuzlu) yogurt,  
Stability,  
Storage

**Abstract:** In this survey, it was aimed to determine the concentration of aflatoxin M<sub>1</sub> (AFM<sub>1</sub>) in milk during the production and storage of salted (tuzlu) yogurt using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Salted (tuzlu) yogurt was produced artificially from contaminated milk with AFM<sub>1</sub> at two different levels (0.05 µg/l and 0.1 µg/l). Yogurt and strained yogurt production caused losses of AFM<sub>1</sub> about 65%, 70.25% and 73.75%, 81.12% respectively, in milk contaminated with 0.05 µg/l AFM<sub>1</sub>, and 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub>. Also, it was determined that the storage process of the salted (tuzlu) yogurt (90 days) decreases the AFM<sub>1</sub> content of the salted (tuzlu) yogurt by 0.019 and 0.027 µg/l (0.05 µg/l and 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub> respectively). Difference among dates in storage period was found to be statistically significant (P<0.01). Salted (tuzlu) yogurt has long shelf life and high heat processing, and AFM<sub>1</sub> is not completely lost in both levels.

## Tuzlu Yoğurdun Üretimi ve Uzun Süre Depolanması Sırasında Aflatoksin M<sub>1</sub> Konsantrasyonundaki Değişiklikler

### Anahtar Kelimeler

Aflatoksin M<sub>1</sub>,  
HPLC,  
Tuzlu yoğurt,  
Stabilite,  
Depolama

**Özet:** Bu çalışmada, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak tuzlu yoğurdun üretimi ve depolanması sırasında sütteki aflatoksin M<sub>1</sub> (AFM<sub>1</sub>) konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapay yolla iki farklı düzeyde (0.05 µg/l ve 0.1 µg/l) aflatoksin M<sub>1</sub> (AFM<sub>1</sub>) ile kontamine edilmiş sütlerden tuzlu yoğurt üretilmiştir. 0.05 µg/l AFM<sub>1</sub> ve 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub> ile kontamine edilmiş sütlerden yoğurt ve süzme yoğurt üretimi sırasıyla % 65, % 70.25 ve % 73.75, % 81.12 düzeyinde AFM<sub>1</sub> kaybına neden olmuştur. Ayrıca tuzlu yoğurda uygulanan depolama işleminin (90 gün), tuzlu yoğurdun AFM<sub>1</sub> içeriğini sırasıyla 0.019 ve 0.027 µg/l değerlerine azalttığı tespit edilmiştir (0.05 µg/l ve 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub>). Depolama periyodundaki zamanlar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0.01). Tuzlu yoğurt uzun raf ömrüne ve yüksek ısıya sahiptir ve AFM<sub>1</sub> her iki seviyede de tamamen kaybolmamıştır.

### 1. Introduction

Aflatoxins are synthesized, especially by the *Aspergillus parasiticus*, *Aspergillus nomius* and *Aspergillus flavus* species [1,2], and rarely by other *Aspergillus*, *Penicillium* and *Rhizopus* species [3,4]. Up to now, almost 19 different toxic differentiation of aflatoxins have been declared [5]. *A. parasiticus* produces both B and G aflatoxins, while *Aspergillus flavus* only produces B aflatoxins [6]. International agency for research on cancer (IARC) categorized AFB<sub>1</sub> as Group I of carcinogen and AFM<sub>1</sub> as Group 2B of carcinogenic compounds [1,7].

AFB<sub>1</sub> is thought to be the most potent toxic aflatoxin and metabolically produces the monohydroxy derivative AFM<sub>1</sub> [8,9,10]. AFM<sub>1</sub> is almost as acutely toxic as AFB<sub>1</sub>, while its mutagenic and carcinogenic potential seems to be lower [11,12,13]. Aflatoxins metabolized to the 8-9-epoxide connect macromolecules and cause cancer, hepatopathy and immunosuppression [9,14].

The United States Food and Drug Administration has defined a limit of 500 ng/l for AFM<sub>1</sub> in milk and dairy products [15], while the European Commission has defined a limit of 50 ng/l for AFM<sub>1</sub> in these products

[16]. The Turkish Food Codex legal limits for AFM<sub>1</sub> in milk is 0.05 µg/kg [17]. Aflatoxins cause cancer, slow down child development, suppress the immune system, and may cause death [18]. Therefore, it is significant to assessment of aflatoxin M<sub>1</sub> concentrations in milk and dairy products since it poses a potential health hazard.

The most significant problem caused by milk and dairy products in terms of AFM<sub>1</sub> is that it is stable against heat process such as UHT, sterilization and pasteurization. This is the reason why AFM<sub>1</sub> does not decrease in amount during the manufacture of dairy products [19]. Salted (tuzlu) yogurt, which is prepared by heating (second pasteurized at 90°C) of strained yogurt, is a traditional milk product that has a high amount of dry matter and long shelf-life [20,21]. 1-5% of salt is added into the salted (tuzlu) yogurt during the heating process to eliminate microbial development, and to decrease water activity [22,23,24].

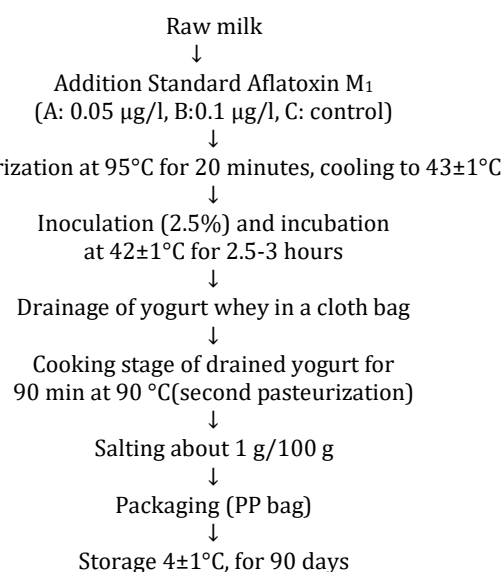
The aim of this study was to investigate the dispersion and stability of AFM<sub>1</sub> during the manufacture and the storage of salted (tuzlu) yogurt. In this study, by adding AFM<sub>1</sub> in two doses (0.05 µg/l and 0.1 µg/l) into the milk used for producing salted (tuzlu) yogurt, the effects of straining, heat treatments (applied to milk and strained yogurt) and storage on the change of the initial concentration of AFM<sub>1</sub> were investigated. The changes in the AFM<sub>1</sub> content during manufacturing and storage were determined by the immunoaffinity column, High Pressure Liquid Chromatographic method.

## 2. Material and Method

### 2.1. Experimental design and preparation of salted (tuzlu) yogurt samples

During the manufacturing of the salted (tuzlu) yogurt, a total of 24 liters of raw cow milk was used. The milk was divided into three equal 8 liter measurements. A standard aflatoxin M<sub>1</sub> (Sigma-Aldrich, CAS 6795-23-9; C17H1207; FW 238.3; Co., 3050 Spruce Street, MO 63103, St Louis, USA) was spiked to raw milk at the levels of 0.05 µg/l (A) and 0.1 µg/l (B). The last measurement of milk was taken as the control group (C) and no aflatoxin M<sub>1</sub> was added. After the samples were pasteurized at 95°C for 20 min, the 3 groups of milk were cooled to 43±1°C [23]. The yogurt culture was inoculated into the milk (2.5%) (YO-MIX, Real 500 and 600 series, DANISCO), and the samples were incubated at 42±1°C for 2.5-3 hours at pH 4.7. The yogurt samples were cooled by keeping them at room temperature for 15 min. Then, whey of the yogurt was drained. The strained yogurt was pasteurized at 90°C for 90 min (second pasteurization). At this point, salt was added about 1 g/100 g to sample A and B. The samples were cooled to 20°C. The salted (tuzlu) yogurt samples were placed into plastic-

originated vacuum bags [25]. The samples were then transferred into a refrigerator, and stored at 4°C for 90 days (Figure 1). The samples were analyzed at storage days 1, 30, 60, and 90, at 4°C. All the analyses were replicated three times.



**Figure 1.** Schematic diagram of the manufacture of salted (tuzlu) yogurt

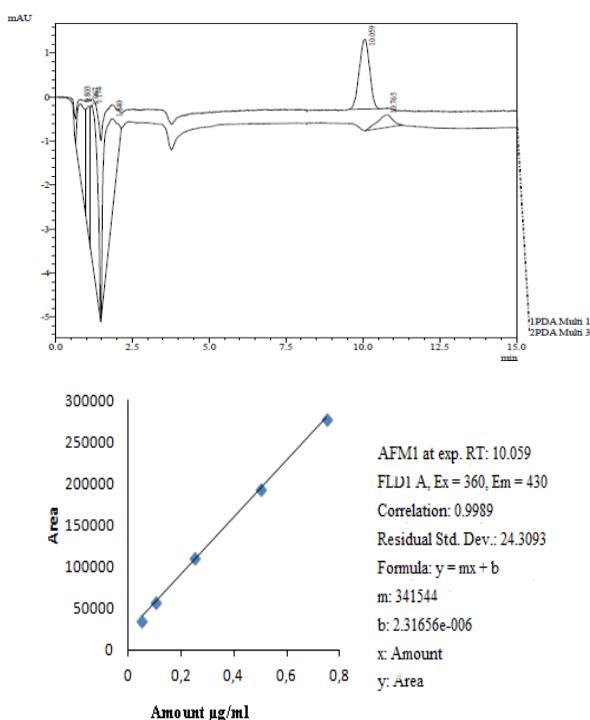
### 2.2. Aflatoxin M<sub>1</sub> analyses

The aflatoxin M<sub>1</sub> analysis was realized by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and using an immuno-affinity column (Afla M<sub>1</sub> HPLC, Vicam, USA) [26]. The AFM<sub>1</sub> standard was supplied from the Sigma company (Sigma-Aldrich, CAS 6795-23-9; C17H1207; FW 238.3; Co., 3050 Spruce Street, MO 63103, St Louis, USA), and prepared according to Anonymous [26]. The aflatoxin M<sub>1</sub> concentrations of samples was determined in Shimadzu HPLC system. C18 Lichrospher column (25x4.6 mm, 5 µm, Waters Spherisorb ODS-2, Germany) were used as analytical columns. The chromatographic separation composition was carried out using a fluorescence detector (an excitation wavelength of 360 nm and an emission wavelength of 430 nm) with a mobile phase (at a flow rate of 1 ml / min) containing acetonitrile: water (25:75, v / v). Under these circumstances the AFM<sub>1</sub> was eluted from the column at around 5 minutes.

The pure aflatoxin M<sub>1</sub> standard in a crystal form was dissolved in chloroform to prepare the stock solution. A series of calibration solutions were prepared at different concentrations (µg /ml) AFM<sub>1</sub> using the prepared stock solution (Figure 2). Calibration curves are arranged by plotting the peak area for each calibration solution against the mass of injected AFM<sub>1</sub>. The detection limit of AFM<sub>1</sub> was 0.01 µg/kg. Their AFM<sub>1</sub> contents were calculated and the recovery of the AFM<sub>1</sub> was found to be 99.72%. The analytical results were not corrected for the recovery (Figure 2).

**Sample preparation:** The milk samples were heated to 37°C, and then filtered through Whatman No 4 filter paper [27]. The filtered milk (50 ml) was passed through an immuno-affinity column (3 ml/min). After, 1.25 ml methanol: acetonitrile (20:30) was collected in a vial by passing it through a column. 100 µl of prepared vial content was injected into the HPLC.

This process was conducted by modifying the method given by Govaris et al. [25], and Martins and Martins [28]. The yogurt samples were homogenized by stirring, and a 20 g sample was weighed. Chloroform (75 ml), saturated NaCl solution (1 ml) and diatome soil (5 g) were homogenized at a high speed for 2-3 minutes. Hexane (50 ml), distilled water (30 ml) and methanol (1 ml) were added into the evaporated sample. The bottom phase was passed through an immunoaffinity column (3 ml/min). 100 µl of prepared vial content was injected into the HPLC.



**Figure 2.** Chromatograms of AFM<sub>1</sub> and the calibration curve of AFM<sub>1</sub>

### 2.3. Statistical analyses

The obtained data were evaluated by the variance (ANOVA). The Tukey Tukey's multiple range test in the general linear model of the SPSS statistical package (SPSS 15.0 SPSS Ltd. Working UK) test was applied to see the difference between the samples. The differences between the averages were regarded significant at  $P < 0.05$  and  $P < 0.01$ .

### 3. Results

It was determined that there was 0.047 and 0.098 µg AFM<sub>1</sub> per liter of pasteurized milk respectively (Table

1). In this study, it was found that 0.05 µg/l AFM<sub>1</sub> (A) and 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub> (B) added to the milk decreased to 0.020 µg and to 0.034 µg through the yogurt production. AFM<sub>1</sub> was not detected in the sample C (Control). After the filtration of yogurt serum, the AFM<sub>1</sub> content of the strained yogurt samples (A and B) was found to be 0.030 µg and 0.043 µg, respectively. AFM<sub>1</sub> was determined as 0.005 µg and 0.012 µg in the serum of yogurt. To emphasize the AFM<sub>1</sub> losses, the total AFM<sub>1</sub> content of the raw milk contaminated with AFM<sub>1</sub> was considered as 100%. The total aflatoxin M<sub>1</sub> losses in the products produced from this contaminated milk were shown in Table 1. In this study, it was determined that the AFM<sub>1</sub> content in the strained yogurt was higher than yogurt samples, due to an increase of the dry matter.

In fermentation of yogurt, pH decreases, organic acids and some other fermentation by-products (such as volatile fatty acids, amino acids, peptides or aldehydes) occur. These compounds formed in yogurt and decreased pH may cause a reduction in the amount of AFM<sub>1</sub> [29]. In addition, it is reported that the lactic acid bacteria used in fermentation reduce the amount of AFM<sub>1</sub>. In a recent study, AFM<sub>1</sub> binding ability of lactic acid bacteria (*Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus helveticus* and *Lactococcus lactis*) and *Saccharomyces cerevisiae* strain were investigated in milk samples containing AFM<sub>1</sub> at concentrations of 0.05 µg/l and 0.1 µg/l. As a result of these research, *Lactobacillus helveticus* and *Saccharomyces cerevisiae* strains were found to be 100% bound to AFM<sub>1</sub>. In addition, it was determined that *Lactobacillus helveticus* had higher binding potential than other lactic acid bacteria [30]. Some researchers reported levels of AFM<sub>1</sub> in four milk samples ranging from 53.7 to 123.8 ng/kg were found to exceed the EU MRL of 50 ng/kg, whereas levels of AFM<sub>1</sub> in 214 samples of processed UHT milk ranged from 2.29 to 21.4 ng/kg were found to all below the LOQ value [31]. In another recent study from China also reports AFM<sub>1</sub> content of UHT milk samples in 2014 and 2015 found to be 88.6% and 59.6%, respectively [32]. AFM<sub>1</sub> in the milk is comparatively stable, and it is not exterminated by pasteurization or heat treatments, therefore causes a serious health risk [10].

Nadira et al. [33] declared that 4/53 of dairy product samples had the contamination level greater than the European Commission (EC) limit (>50 ng/l). Iqbal and Asi [34] reported that AFM<sub>1</sub> was detected in 61% of yogurt samples. Approximately 47% of these yogurt samples were found above the EU recommended limit. A recent study in Iran also reported that the rate of cow milk and cheese samples exceeding the EU limit were 35.9% and 10%, respectively and also explained that there is a relationship between the season and aflatoxin M<sub>1</sub> content [35]. The reason for the decrease of the AFM<sub>1</sub> content after production of the yogurt could be based on a low pH, by-products of fermentation or lactic



acid bacteria and organic acids. The change in the structure of the casein during the yogurt production and the by-products occurring after the fermentation

such as aldehydes, amino acids and volatile fatty acids may play a role in the degradation of AFM<sub>1</sub>.

**Table 1.** Effect of manufacture period on the AFM<sub>1</sub> levels of pasteurized milk, yogurt, strained yogurt produced from 0.05 and 0.1g/kg AFM<sub>1</sub> contaminated milk (n=3)

| Samples          | Sample amount (kg) | Concentrations of AFM <sub>1</sub> (µg/l) |               | Total AFM <sub>1</sub> (µg) |       | AFM <sub>1</sub> content during manufacture (%)* |       |
|------------------|--------------------|---|---------------|-----------------------------|-------|--|-------|
|                  |                    | A   | B             | A                           | B     | A  | B     |
| Raw milk         | 8.0                | 0.05 ± 0.001                              | 0.1 ± 0.001   | 0.4                         | 0.8   | 100  | 100   |
| Pasteurized milk | 8.0                | 0.047 ± 0.003                             | 0.098 ± 0.001 | 0.376                       | 0.784 | 94   | 98    |
| Yogurt           | 7.0                | 0.020 ± 0.003                             | 0.034 ± 0.013 | 0.140                       | 0.238 | 35   | 29.75 |
| Strained yogurt  | 3.5                | 0.030 ± 0.007                             | 0.043 ± 0.001 | 0.105                       | 0.151 | 26.25  | 18.88 |
| Serum            | 3.5                | 0.005±0.001                               | 0.012± 0.001  | 0.017                       | 0.042 | 4.25   | 5.25  |

A: 0.05 µg/l AFM<sub>1</sub> added salted (tuzlu) yogurt, B: 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub> added salted (tuzlu) yogurt. \* The total AFM<sub>1</sub> content of 0.05 and 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub> added milks to be 100%.

**Table 2.** Effect of storage period on the AFM<sub>1</sub> levels of salted (tuzlu) yogurt produced from 0.05 and 0.1g/kg AFM<sub>1</sub> contaminated milk (n=3)

| Salted (tuzlu) yogurt samples* | Concentrations of AFM <sub>1</sub> (µg/l) |                             | Total AFM <sub>1</sub> (µg) |       | AFM <sub>1</sub> content during manufacture (%)** |      |
|--------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-------|---|------|
|                                | A   | B                           | A                           | B     | A   | B    |
| 1 <sup>st</sup> day            | 0.025 ± 0.002 <sup>a</sup>                | 0.044 ± 0.002 <sup>a</sup>  | 0.045                       | 0.078 | 11.25   | 9.75 |
| 30 <sup>th</sup> day           | 0.026 ± 0.000 <sup>ab</sup>               | 0.034 ± 0.006 <sup>ab</sup> | 0.046                       | 0.061 | 11.5  | 7.63 |
| 60 <sup>th</sup> day           | 0.022 ± 0.003 <sup>ab</sup>               | 0.027 ± 0.006 <sup>ab</sup> | 0.039                       | 0.048 | 9.75  | 6    |
| 90 <sup>th</sup> day           | 0.019 ± 0.003 <sup>b</sup>                | 0.027 ± 0.003 <sup>b</sup>  | 0.034                       | 0.048 | 8.5   | 6    |

A: 0.05 µg/l AFM<sub>1</sub> added salted (tuzlu) yogurt, B: 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub> added salted (tuzlu) yogurt. a, b: Difference among dates in storage period has been found to be statistically significant (P<0.01). \* The amount of salted (tuzlu) yogurt samples are 1.78 kg. \*\* The total AFM<sub>1</sub> content of 0.05 and 0.1 µg/l AFM<sub>1</sub> added milks to be 100%.

A decrease in the aflatoxin concentration has also been defined in some acidified milk [36]. Hassanin [37] reported lactic acid that develops in yogurt during fermentation could cause the degradation of AFM<sub>1</sub>. The AFM<sub>1</sub> levels of yogurt samples were found to be 0.043 and 0.075 µg/l, respectively and these AFM<sub>1</sub> values become 0.052 and 0.088 µg/l after filtration have been reported by Govaris et al. [25].

It was determined that AFM<sub>1</sub> content became 0.026 µg at 30<sup>th</sup> day and 0.022 µg on the 60<sup>th</sup> day in salted (tuzlu) yogurt (A). Also, the AFM<sub>1</sub> content of the sample A was reported to decrease to 0.019 µg in 90 days of storage. It was found that the AFM<sub>1</sub> content of salted (tuzlu) yogurt (B) was 0.034 µg/l, 0.027 µg/l, 0.027 µg/l on the 30<sup>th</sup>, 60<sup>th</sup>, 90<sup>th</sup> day, respectively. The difference among samples was found to be significant statistically (P<0.01) (Table 2).

Iha et al. [38] decated that the effects on AFM<sub>1</sub> of yogurt production and storage were minimal and total AFM<sub>1</sub> mass in milk was reduced by 6% in yogurt. Another research that aflatoxin M<sub>1</sub> in yogurt was reduced to around 59% of the level in milk during refrigerated storage at 4°C [37]. During the production and storage of yoghurt, changes in aflatoxin M<sub>1</sub> levels may be caused by factors such as the pH, the concentrations of aflatoxin M<sub>1</sub> in the milk [39]. The other most important reason for that decrease may be second pasteurized and salting of strained yogurt during salted (tuzlu) yogurt manufacturing.

Motawee [40] reported that the losses of AFM<sub>1</sub> were 20.5%, 21.4%, 22% for cheese curd prepared with 6%, 8%, and 10% salt. However, the salt ratio (about 1%) of salted (tuzlu) yogurt is lower than cheese curd. It is believed that the effect on amount of AFM<sub>1</sub> of salt ratio is very little.

#### 4. Discussion and Conclusion

In this study, two different levels of AFM<sub>1</sub> (0.05 µg/l and 0.1 µg/l) were added in to milk during the manufacturing process of salted (tuzlu) yogurt. It was found to decrease the initial amount in both two concentration levels in all of the samples. This indicates that the production phases of the salted (tuzlu) yogurt and the 90 day storage decreased the initial AFM<sub>1</sub> contents. The factors that are effective in the reduction of AFM<sub>1</sub> are on the following; pasteurizing the milk, the filtering of the yogurt serum, the pasteurizing of the yogurt. However, even though some processes such as heat treatment (first pasteurization at 95°C for 20 min in milk and second pasteurization at 90°C for 90 min in strained yogurt), salt addition (about 1 g/100 g) in the production of salted (tuzlu) yogurt and 90 days of storage had been carried out, none of the samples had been completely removed from the AFM<sub>1</sub>. According to these findings, contamination should be prevented for the safe consumption of milk and milk products.

#### Acknowledgment

This research was supported by Suleyman Demirel University, Project No: 2303 YL-10.

## References

- [1] Abdolgader, R.E., Mohamed, S.E., Agoub, A.A., Bosallum, S.T., Hasan, S.M. 2017. A study the occurrence of aflatoxin M<sub>1</sub> in raw and sterilized milk in EljabalAlakder region of Libya. *International Journal of Science and Research Methodology, Human*, 5(3), 1-8.
- [2] Ortiz, M.V., Moreno, M.C., Camarillo, E.H., Velasco, S.R., Callejas, F.R. 2017. Unreported aflatoxins and hydroxylate metabolites in artisanal Oaxaca cheese from Veracruz, Mexico. *Biochem Anal Biochem*, 6(2), 322.
- [3] Prandini, A., Tansini, G., Sigolo, S., Filippi, L., Laporta, M., Piva, G. 2009. On the occurrence of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk and dairy products. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 984-991.
- [4] Wang, H., Zhou, X.J., Liu, Y.Q., Yang, H.M., Guo, Q.L. 2010. Determination of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk by triple quadrupole liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants-Part A*, 27, 1261-1265.
- [5] Hussein, H.S., Brasel, J.M. 2001. Toxicity, metabolism and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology*, 167, 101-134.
- [6] Kocasarı, F.S., Tascı, F., Mor, F. 2012. Survey of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk and dairy products consumed in Burdur, Turkey. *International Journal of Dairy Technology*, 65, 365-371.
- [7] Marin, V.R., Moreno, M.C., Villasenor M.C.G., Hernandez, E.A.G., Mendoza, A.G. 2018. Presence of aflatoxin carcinogens in fresh and mature cheeses. *Pharm Anal Acta*, 9(3), 581.
- [8] Camarillo, E.H., Moreno, M.C., Olvera, V.J.R., Ortiz, M.V., Cervantes, M.A.S., Roudot, A.C., Jimenes, G.C.R. 2016. Quantifying the levels of the mutagenic, carcinogenic hydroxylated aflatoxins (AFM<sub>1</sub> and AFM<sub>2</sub>) in artisanal Oaxaca-Type cheeses from the City of Veracruz, Mexico. *J MicrobBiochemTechnol*, 8(6), 491-497.
- [9] Yoon, B.R., Hong, S.Y., Cho, S.M., Lee, K.R., Kim, M., Chung, S.H. 2016. Aflatoxin M<sub>1</sub> levels in dairy products from South Korea determined by high performance liquid chromatography with fluorescens detection. *Journal of Food and Nutrition Research*, 55(2), 171-180.
- [10] Ketney, O., Santini, A., Oancea, S. 2017. Recent aflatoxin survey data in milk and milk product: A review. *International Journal of Dairy Technology*, 70, 1-12.
- [11] JECFA, 2001. Aflatoxin M, In 'Safety evaluation of specific mycotoxins' prepared by the fifty-sixth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 6-15 February, Geneva.
- [12] Alkan, Y., Gonulalan, Z. 2006. An investigation on aflatoxin M<sub>1</sub> levels, moisture content and acidity values in white cheeses retailed in Amasya province. *Journal of Health Science*, 15(2), 91-98.
- [13] Baskaya, R., Aydin, A., Yıldız, A., Bostan, K. 2006. Aflatoxin M<sub>1</sub> levels of some cheese varieties in Turkey. *Medycyna Wet.*, 62(7), 778-780.
- [14] Beasley, V.R. 2011. Pathophysiology and clinical manifestations of mycotoxin and phycotoxin poisonings. *Egyptian Journal of Natural Toxins*, 8, 104-133.
- [15] FDA, 1996. CPG Sec. 527.400 Whole milk, low fat milk, skim milk-aflatoxin M<sub>1</sub> (CPG 7106.210). In *FDA Compliance Policy Guides*, FDA, Washington.
- [16] EC, 2006. Commission Regulation No 1881/2006 of 19 December 2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of The European Communities*, 36(4), 5-24.
- [17] TFC, 2008. Republic of Turkey Ministry of Food, Agriculture and Livestock, Turkish Food Codex Regulation on Contaminants. *Official Gazette*, 29.12.2011/28157 (3. iterated), Ankara, Turkey.
- [18] Cotty, P.J., Garcia, R.J. 2007. Influences of climate on aflatoxin producing fungi and aflatoxin contamination. *International Journal of Food Microbiology*, 119, 109-115.
- [19] Aygun, O., Essiz, D., Durmaz, H., Yarsan, E., Altintas, L. 2009. Aflatoxin M<sub>1</sub> levels in Surk samples, a traditional Turkish cheese from Southern Turkey. *Bull Environ Contam Toxicol*, 83, 164-167.
- [20] Guler, Z. 2007a. Minerals in local goat milk, its strained yogurt and salted yogurt (tuzluyoğurt). *Small Ruminant Research*, 71, 130-137.
- [21] Guler, Z. Park, Y.W., 2009. Evaluation of chemical and color index characteristics of goat milk, its yogurt and salted yogurt. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 11, 37-39.
- [22] Evrendilek, G.A. 2007. Survival of *Escherichia coli* O157:H7 in yogurt drink, plain yogurt and salted (tuzlu) yogurt: effects of storage time, temperature, background flora and product characteristics. *International Journal of Dairy Technology*, 60(2), 118-122.
- [23] Guler, Z. 2007b. Changes in salted yogurt during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 235-245.
- [24] TFC, 2009. Republic of Turkey Ministry of Food, Agriculture and Livestock, Turkish Food Codex, Communique on Fermented Milk Products. *Official Gazette*, 16.02.2009/27143, Ankara, Turkey.

- [25] Govaris, A., Roussi, V., Koidis, P.A., Botsoglou, N.A. 2002. Distribution and stability of aflatoxin M<sub>1</sub> during production and storage of yogurt. *Food Additives and Contaminants*, 19(11), 1043-1050.
- [26] Anonymous, 1999. Rhone Diagnostics Technologies IAC-HPLC. AB Komisyonu Merkez Araştırma Birimi. Ispra, Italy.
- [27] Gurbay, A., Aydin, S., Girgin, G., Engin, A.B., Sahin, G. 2006. Assessment of aflatoxin M<sub>1</sub> levels in milk in Ankara, Turkey. *Food Control*, 17, 1-4.
- [28] Martins, M.L., Martins, H.M. 2004. Aflatoxin M<sub>1</sub> in yogurt in Portugal. *International Journal of Food Microbiology*, 91, 315-317.
- [29] Montaseri, H., Arjmandtalab, S., Dehghanzadeh, G., Karami, S., Razmjoo, M.M., Sayadi, M., Oryan, A. 2014. Effect of production and storage of probiotic yogurt on aflatoxin M<sub>1</sub> residue. *Journal of Food Quality and Hazards Control*, 1, 7-14.
- [30] Ismail, A., Levin, R.E., Riaz, M., Akhtar, S., Gong, Y.Y., de-Oliveira, C.A.F. 2017. Effect of different microbial concentrations on binding of aflatoxin M<sub>1</sub> and stability testing. *Food Control, Part B*, 73, 492-496.
- [31] Bilandzic, N., Tankovic, S., Jelusic, V., Varenina, I., Kolavonic, B.S., Luburic, D.B., Cvetnic, Z. 2016. Aflatoxin M<sub>1</sub> in raw and UHT cow milk collected Bosnia and Herzegovina Croatia. *Food Control*, 68, 352-357.
- [32] Li, S., Min, L., Wang, P., Zhang, Y., Zheng, N., Wang, J. 2017. Occurrence of aflatoxin M<sub>1</sub> in pasteurized and UHT milks in China in 2014-2015. *Food Control*, 78, 94-99.
- [33] Nadira, A.F., Rosita, J., Norhaizan, M.E., Redzwan, S.M. 2017. Screening of aflatoxin M<sub>1</sub> occurrence in selected milk and dairy products in Terengganu, Malaysia. *Food Control*, 73, 209-214.
- [34] Iqbal, S.Z., Asi, M.R. 2013. Assessment of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk and milk products from Punjab, Pakistan. *Food Control*, 30, 235-239.
- [35] Bahrami, Z., Shahbazi, Y., Nikousefat, Z. 2016. Aflatoxin M<sub>1</sub> in milk and traditional dairy products from west part of Iran: occurrence and seasonal variation with an emphasis on risk assessment of human exposure. *Food Control*, 62, 250-256.
- [36] Maryamma, K.L., Rajan, A., Gangadharan, B., Ismail, P.K., Valsala, K.V., Manomohan, C.B. 1990. Reduction of aflatoxin in milk by fermentation into curd. *Journal of Veterinary Animal Science*, 21, 102-107.
- [37] Hassanin, N.I. 1994. Stability of aflatoxin M<sub>1</sub> during manufacture and storage of yogurt, yogurt-cheese and acidified milk. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65, 31-34.
- [38] Iha, M.H., Barbosa, C.B., Okada, I.A., Trucksess, M.W. 2013. Aflatoxin M<sub>1</sub> in milk and distribution and stability of aflatoxin M<sub>1</sub> during production and storage of yoghurt and cheese. *Food Control*, 29, 1-6.
- [39] Elsanhoty, R.M., Salam, S.A., Ramadan, M.F., Badr, F.H. 2014. Detoxification of aflatoxin M<sub>1</sub> in yogurt using probiotics and lactic acid bacteria. *Food Control*, 43, 129-134.
- [40] Motawee, M.M. 2013. Reduction of aflatoxin M<sub>1</sub> content during manufacture and storage of egyptiandomaiti cheese. *International Journal of Veterinary Medicine: Research & Reports*. Vol. 2013, Article ID 207299.

## Bazı Ticari Kitler Kullanılarak Et Ürünlerindeki Tavuk ve Sığır Eti Miktarının Belirlenmesi

Muhammet KAYA\*<sup>1</sup>, Ayşegül ARIKAN ASAN<sup>2</sup>, Şafak BAŞIAÇIK KARAKOÇ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, 26160, Eskişehir  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6474-121X>)

<sup>2</sup>TOB, Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, 16036, Bursa  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2664-4635>)

<sup>3</sup>TOB, Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü, 06170, Ankara  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9707-4097>)

(Alınış / Received: 10.07.2018, Kabul / Accepted: 04.03.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 17.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Et ürünleri,  
Sığır eti,  
Tavuk eti,  
Miktar tayini,  
Real time PCR

**Özet:** Hayvansal gıda kaynakları insan beslenmesinde hayati önem taşımaktadır. Dengeli bir diyet, yeterli ve kaliteli gıda maddeleri içermelidir. Uygun etiketleme insan sağlığı için önemli olduğu kadar et endüstrisinde adil ticaret için de önemlidir. DNA, fiziksel ve kimyasal gıda işleme tekniklerinden etkilenmediği için, et ürünlerini oluşturan içeriğin kaynağı olan türleri ve oranlarını belirlemek amacıyla DNA tabanlı kitler üretilmiştir. Çalışmamızın amacı, ticari kitlerin Türkiye'deki et ürünleri tebliğine uygunluğunu incelemek ve et ürünlerindeki tavuk ve sığır eti miktarını belirlemesini araştırmaktır. Çalışmamızda et ürünlerindeki tavuk ve sığır eti miktarının belirlemek için TaqMan prob kullanan Real Time PCR kitleri kullanılmıştır. Çalışma sonunda incelenen kitlerin RT-PCR reaksiyonlarının eğim ve korelasyon katsayısı kriterleri uygun bulunmuş ancak et ürünlerindeki çeşitli oranlardaki tavuk ve sığır etlerinin kantitatif tayinleri yeterli bulunmamıştır.

## Determination The Proportion of Chicken and Beef In Meat Products Using Some Commercial Kits

### Keywords

Meat products,  
Beef,  
Chicken meat,  
Quantitation,  
Real time PCR

**Abstract:** Animal food sources are vital to human nutrition. A balanced diet should contain adequate and high-quality food items. Proper labeling is important for human health as well as for fair trade in meat industry. Since DNA is not affected by physical and chemical food processing techniques, DNA-based kits are produced to determine species and their proportions in meat products. The aim of our study was to examine the suitability of commercially available kits for Turkey notified meat products and to investigate proportion of chicken and beef in meat products. Real Time PCR kits using TaqMan probe were used to determine the amount of chicken and beef in meat products. As a result of the study, the slope and correlation coefficient criteria of the RT-PCR reactions of the kit were appropriate, but sensitivity of quantitative determinations of different chicken and beef meat products were not sufficient.

### 1. Giriş

İnsan beslenmesinde hayvansal besin kaynakları çok önemlidir. Dengeli bir diyet için yeterli ve kaliteli yiyecekler kullanılmalıdır. Metabolik bazı özellikleri (alerjik vb.) ve dini inançları gereği belirli gıdaların tüketimine özen gösteren insanlar için doğru ve yeterli etiketleme çok önemlidir. Uygun etiketleme sadece sağlık açısından değil, aynı zamanda et

endüstrisinde adil ticarete yardımcı olmaktadır. Üreticiler bazı et türlerinin ucuz olmasından dolayı ürünün içerisine, etikette belirtilen türlerden farklı et ve/veya et ürünleri, etikette belirtilen orandan daha az miktarda et tipleri ilave ederek tağşiş yapmaktadırlar. Türkiye'de kırmızı ette olduğu gibi bazı et ürünlerinin pahalı olduğu durumlarda tağşiş yapılması daha da önem kazanmaktadır.

Et ve et ürünleri içerisindeki türlerin tespiti DNA'ya dayalı yöntemlerden oligonükleotit prob [1], PCR (Polymerase Chain Reaction - Polimeraz Zincir Reaksiyonu) [2], çoklu PCR [2], PCR-RFLP (Restriction Fragment Length Polymorphism - Kesilmiş Parça Uzunluğu Polimorfizmi) [3, 4], dizi analizi [5], RT (Real Time- Gerçek Zamanlı) PCR [6, 7, 8], mikroçip [9] ve proteine dayalı yöntemlerden olan HP-LC (High Performance Liquid Chromatography - Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) [10], iso-elektroforetik teknik [11], ELISA (Enzyme linked immunosorbent assays - Enzime Bağlı Bağışıklık Analizi) [12], NIR (Near infrared hyperspectral imaging - Yakın kızıl ötesi hiperspektral görüntüleme) [13], FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy - Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) [14] gibi teknikler kullanılarak yapılmaktadır. DNA'nın çoğu koşulda proteine kıyasla daha kararlı olmasından dolayı proteine dayalı yöntemlere göre DNA'ya dayalı yöntemler daha çok tercih edilmektedir [15, 16].

Et ürünlerinde türün tanımlanması önemli olmakla beraber karışım üründe bir et türünün ne oranda katıldığına tespitinin yapılması da etiketlere uygunluk açısından önemlidir. Proteine dayalı tekniklerden olan ELISA [17, 18] ve HPLC [19] yöntemleri kullanarak karışım ürünlerdeki miktarlar belirlenebilmesine rağmen et ürünlerindeki karışımların miktarlarını belirlemek için yapılan çalışmalar genellikle DNA'ya dayalı yöntemlerden Taq-Man prob kullanarak yapılan RT-PCR yöntemi tercih edilmektedir [20]. Literatürde miktar tayini çalışmalarında hayvan türü ve genel için tek kopya genler veya genomdaki tekrar dizilerinin kullanıldığı bildirilmiştir [21]. Bunlardan bazıları Mitochondrial tRNA [22], Mitochondrial rRNA [23], Mitochondrial cytochrome b [7, 24], Transferrin [25], Myostatin [26] ve Mitochondrial D-loop [27] dizileri hedeflenerek RT-PCR ile miktar tayini çalışmaları yürütülmüştür.

RT-PCR yöntemi kullanılarak yapılan miktar tayini analizlerinde türe ve hayvana özgü DNA dizilerini çoğaltıp miktarını tespit edebilmek için iki PCR sistemine ve onlara ait standart eğrilere ihtiyaç duyulmaktadır. Standart eğriler genellikle  $DNA_{tür}/DNA_{genel}$  olarak hazırlanmış miktarı bilinen DNA karışımlarından yapılmaktadır [20]. RT-PCR çalışmalarında elde edilen standart eğriler için kabul kriterleri tespit edilmiştir. Bunlar; PCR verimi ( $R^2$ )  $\geq 0,98$ , PCR slope değeri;  $-3,1 \geq \text{eğim} \geq -3,6$  ve çalışmada kullanılan paraleller arası RSD  $\leq \% 30$  olmasıdır [28].

Karışım et ürünlerindeki oranların belirlenmesi ve tüketicilerin korunmasına yönelik olarak bazı firmaların et ürünlerindeki miktarları belirleyebilen ticari kitleri piyasada bulunmaktadır. Araştırmamızda piyasadaki bazı ticari kitler kullanılarak et ve et ürünleri numunelerinde et türünün (tavuk ve sığır) ağırlıkça yüzde miktarının belirlenebilme olasılığı araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmamız Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı'nda (UGRL) yürütülmüştür. Araştırmamız için ticari bir işletmeye farklı oranlarda tavuk-sığır eti karışımı içeren sucuk yaptırılmıştır. Bu örneklerin bazıları sadece kas dokusu içerirken (Tablo-1; 1-6), bazıları ise diğer dokuları içermektedir (Tablo-1; 7-10). Örneklerin içerik oranları ve kodları Tablo 1'de verilmiştir. Ayrıca %100 sığır eti ve %50 sığır + %50 tavuk eti örnekleri laboratuvar ortamında hazırlanarak bazı çalışmalarda analiz edilmiştir.

**Tablo1.** Analizler için kullanılan örnekler ve içerikleri

| Kod | % Sığır (kg/kg) | % Tavuk (kg/kg) | % Tavuk karaciğer (kg/kg) | % Tavuk taşlık (kg/kg) | % Tavuk derisi (kg/kg) | % Sığır Dalak (kg/kg) |
|-----|-----------------|-----------------|---------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| 1   | 100             | 0               | 0                         | 0                      | 0                      | 0                     |
| 2   | 90              | 10              | 0                         | 0                      | 0                      | 0                     |
| 3   | 80              | 20              | 0                         | 0                      | 0                      | 0                     |
| 4   | 70              | 30              | 0                         | 0                      | 0                      | 0                     |
| 5   | 60              | 40              | 0                         | 0                      | 0                      | 0                     |
| 6   | 0               | 100             | 0                         | 0                      | 0                      | 0                     |
| 7   | 70              | 10              | 5                         | 5                      | 5                      | 5                     |
| 8   | 55              | 15              | 8                         | 10                     | 7                      | 5                     |
| 9   | 45              | 20              | 8                         | 15                     | 10                     | 2                     |
| 10  | 40              | 25              | 10                        | 15                     | 3                      | 7                     |

### 2.2. DNA Saflaştırma

Ticari kit ile (R-Biofarm-SureFood PREP Animal, Kat. No: S1003) her numunedan ikişer adet (A ve B) DNA ekstraksiyonu yapıldı. Saflaştırılan DNA örnekleri temizleme kolonları (Eurofins-GeneScan DNA Cleaning Columns, Kat. No: 5224700305) kullanılarak olası PCR inhibitör maddelerinden arındırılmıştır. Elde edilen DNA'ların saflıkları ve miktarları spektrofotometre (Thermo Scientifici NanoDrop 1000) ile ölçülerek miktarları PCR analizine alınmadan önce 50 ng/ $\mu$ l olarak ayarlanmıştır.

### 2.3. RT-PCR Çalışmaları

PCR analizlerinde tavuk eti miktar tayini için; ticari R-Biofarm SureFood Animal Quant Chicken (Kat. No: S1014) kit, sığır miktar tayini için; R-Biofarm SureFood Animal Quant Beef (Kat. No: S1010) ve GeneScan DNAAnimal BosQuant kitleri kullanılmıştır. RT-PCR analizlerinde ticari kitlerin talimatlarına uyulmuş, her çalışmada her kite özgü amplifikasyon kontrol (no template kontrol) ve pozitif kontrol kullanılmıştır. RT-PCR çalışmalarında her bir örnekten dört paralel kullanılmıştır (Her bir örnekten iki adet ekstraksiyon yapılarak cihaza her biri ikişer kez yüklenmiştir). Örnek sonuçlarının %hata değeri (bias) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [28].

$$\% \text{ Hata} = \left( \frac{\text{Bulunan değer} - \text{Gerçek değer}}{\text{Gerçek değer}} \right) \times 100 \quad (1)$$

### 2.3.1. SureFood Animal Quant Chicken

Et ve et ürünlerinde tavuk DNA'sının hayvan DNA'sına oranı (DNA/DNA) olarak tespit edilmektedir. Kitin LOD (Limit of Detection- Tespit eşik değeri)  $\leq 5$  kopya, LOQ (Limit of Quantitation-Miktar tayini sınırı) %0,1 olarak (DNA konsantrasyonuna bağlı olarak eğer 50000 referans gen varsa) bildirilmiştir. Kit iki RT-PCR sistemine özgü (Gallus-tavuk geni ve Ref-hayvan geni) çalışmaktadır. Her iki sistem için ayrı standart eğri çizilmektedir. Standart eğri için kullanılan kalibrantlar tek bir standarttan seri dilüsyonlar halinde (1/10) hazırlanmaktadır. Numuneler kullanım öncesi TE (Tris-EDTA) tampon ile 1/10 seyreltilmektedir. Bilinmeyen numunelerin Ct'lerine göre bu eğrilerden kopya sayıları elde edilmektedir. Numunelerin değerleri hesaplanırken düzeltme faktörü (Pozitif kontrol temel alınarak) (k değeri)'de kullanılmaktadır.

### 2.3.2. SureFood Animal Quant Beef

Et ve et ürünlerinde sığır DNA'sının hayvan DNA'sına oranı (ağırlık/ağırlık) olarak tespit edilmektedir. Kitin LOD  $\leq 5$  kopya, LOQ %0,04 olarak (DNA konsantrasyonuna bağlı olarak eğer 50000 referans gen varsa) bildirilmiştir. Kit iki RT-PCR sistemine özgü (Bos-sığır geni ve Ref-hayvan geni) çalışmaktadır. Her iki sistem için ayrı standart eğri çizilmektedir. Standart eğri için kullanılan kalibrantlar tek bir standarttan seri dilüsyonlar halinde (1/10) hazırlanmaktadır. Numuneler kullanım öncesi TE tampon ile 1/10 seyreltilmektedir. Bilinmeyen numunelerin Ct'lerine göre bu eğrilerden kopya sayıları elde edilmektedir. Numunelerin değerleri hesaplanırken düzeltme faktörü (Pozitif kontrol temel alınarak) (k değeri)'de kullanılmaktadır.

### 2.3.3. GeneScan DNAnimal BOSQuant

Et ve et ürünlerinde sığır DNA'sının hayvan DNA'sına oranı tespit edilmektedir. İki sistem (Bovine-sığır geni ve Animal-hayvan geni) çalışılmaktadır. Kitin LOD 1 kopya, LOQ 10 kopya olarak bildirilmiştir. Her iki sistem için ayrı standart eğri çizilmektedir. Standart eğri için kullanılan kalibrantlar ayrı ayrı hazır olarak kitte bulunmaktadır. Bilinmeyen numunelerin Ct'lerine göre bu eğrilerden kopya sayıları elde edilmektedir. Her bir numune DNAsı 1/5 ve 1/ 20 seyreltilerek RT-PCR'da kullanılmaktadır. Her ekstrakt ve dilüsyonların % sığır miktarları hesaplandıktan sonra bu dört paralelin sonucunun ortalamaları alınarak sonuç hesaplanmaktadır.

## 3. Bulgular

RT-PCR analizlerinde ticari kitlerin talimatlarına uyulmuş, her çalışmada her kite özgü amplifikasyon kontrol (no template kontrol) ve pozitif kontrol kullanılmıştır. Her bir örnekten iki adet DNA

ekstraksiyonu yapılarak, RT-PCR çalışmalarında cihaza her bir ekstraksiyon örneği ikişer kez verilerek toplamda bir örnekten dört paralel kullanılmıştır. Kitlerin talimatlarında dört paralelin ortalaması sonuç olarak verilir denirken araştırmamızda sonuçları daha net göstermesi için ortalama değerler alınmadan her bir paralel için ayrı ayrı gösterilmiştir.

### 3.1. Tavuk eti miktar tayini sonuçları

Ticari kitin talimatlarına uygun olarak hazırlanan kalibrantlar ile yapılan RT-PCR çalışmalarından elde edilen standart eğrilerin değerleri Tablo 2'de, çalışma sonuçları ve tespit edilen numune değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde özellikle bazı örnekler için paraleller arası amplifikasyon eğrilerinde büyük farklılıklar görülmüştür (Cihaz çıktıkları verilmemiştir). RT-PCR çalışmalarındaki büyüme eğrilerine dayanarak uygun olmayan paraleller çıkarılmıştır. Numunelerin % değerleri hesaplanırken pozitif kontrol dikkate alınarak düzeltme faktörü (k değeri) kullanılmıştır.

**Tablo 2.** Surefood tavuk miktar tayini standart eğri değerleri

|             | Gallus sistemi |        | Ref sistemi    |        |
|-------------|----------------|--------|----------------|--------|
|             | R <sup>2</sup> | Eğim   | R <sup>2</sup> | Eğim   |
| I. Çalışma  | 1,000          | -3,324 | 0,998          | -3,297 |
| II. Çalışma | 1,000          | -3,225 | 0,999          | -3,512 |

**Tablo 3.** Surefood tavuk miktar tayini sonuçları

| Kod | Gerçek değer | % Tavuk (K değeri ile düzeltilmiş sonuçlar) |        |                 |        |
|-----|--------------|---|--------|-----------------|--------|
|     |              | I. Çalışma                                  |        | II. Çalışma     |        |
|     |              | % Tavuk Miktarı                             | % hata | % Tavuk Miktarı | % hata |
| PC  | 100          | 100   | 0,00   | 100,00          | 0,00   |
| 1A  | 0            | 2,3318                                      |        | 2,38            |        |
| 1B  | 0            | 20,89                                       |        | 24,79           |        |
| 2A  | 10           | 23,789                                      | 137,89 | 34,80           | 247,96 |
| 2B  | 10           | 24,721                                      | 147,21 | 29,67           | 196,75 |
| 3A  | 20           | 28,713                                      | 43,57  | 35,66           | 78,30  |
| 3B  | 20           | 20,476                                      | 2,38   | 30,03           | 50,17  |
| 4A  | 30           | 49,61                                       | 65,37  | 74,77           | 149,23 |
| 4B  | 30           | 62,453                                      | 108,18 | 79,91           | 166,38 |
| 5A  | 40           | 67,877                                      | 69,69  | 99,95           | 149,88 |
| 5B  | 40           | 88,052                                      | 120,13 | 119,96          | 199,90 |
| 6A  | 100          | 148,31                                      | 48,31  | 254,39          | 154,39 |
| 6B  | 100          | 132,41                                      | 32,41  | 215,81          | 115,81 |
| 7A  | 25           | 51,812                                      | 107,25 | 68,61           | 174,45 |
| 7B  | 25           | 49,765                                      | 99,06  | 72,55           | 190,18 |
| 8A  | 40           | 58,781                                      | 46,95  | 95,96           | 139,90 |
| 8B  | 40           |   |        | 107,08          | 167,69 |
| 9A  | 53           | 84,354                                      | 59,16  | 137,73          | 159,87 |
| 9B  | 53           | 74,278                                      | 40,15  | 154,12          | 190,80 |
| 10A | 53           | 81,582                                      | 53,93  | 131,22          | 147,59 |
| 10B | 53           | 79,669                                      | 50,32  | 134,83          | 154,39 |

## 3.2. Sığır Eti Miktar Tayini Sonuçları

### 3.2.1 Surefood Kiti Sığır Miktar Tayini

Ticari kitin talimatlarına uygun olarak hazırlanan kalibrantlar ile yapılan RT-PCR çalışmalarından elde edilen standart eğrilerin değerleri Tablo 4'de, çalışma sonuçları ve bulunan miktarlar Tablo 5'de verilmiştir.

Numunelerin % değerleri hesaplanırken pozitif kontrol dikkate alınarak düzeltme faktörü (k değeri) kullanılmıştır. %100 tavuk içeren sucuk numunesinin %0,14-0,33 civarında sığır eti içerdiği tespit edilmiştir. Bazı numunelerde (2, 4 ve 5) ekstraktlar arası bulunan sonuçlar arasındaki fark yüksek çıkmıştır. %100 sığır eti içeren sucuk sonuçları kabul sınırları içinde olmasına karşın farklı dokular içeren örneklerin sonuçları normal değerlerden oldukça düşük tespit edilmiştir.

**Tablo 4.** Surefood sığır miktar tayini standart eğri değerleri

|             | Bos sistemi    |        | Ref sistemi    |        |
|-------------|----------------|--------|----------------|--------|
|             | R <sup>2</sup> | Eğim   | R <sup>2</sup> | Eğim   |
| I. Çalışma  | 0,994          | -3,448 | 0,999          | -3,335 |
| II. Çalışma | 0,997          | -3,557 | 0,997          | -3,452 |

**Tablo 5.** Surefood sığır miktar tayini sonuçları

| Kod | Gerçek değer | % Sığır (K değeri ile düzeltilmiş sonuç) |        |         |        |
|-----|--------------|--|--------|---------|--------|
|     |              | I.                                       |        | II.     |        |
|     |              | Çalışma                                  | % hata | Çalışma | % hata |
| PC  | 100          | 100,00                                   | 0,00   | 100,00  | 0,00   |
| 1A  | 100          | 67,45                                    | -32,55 | 86,64   | -13,36 |
| 1B  |              | 58,08                                    | -41,92 | 79,20   | -20,80 |
| 2A  | 90           | 25,96                                    | -71,15 | 40,84   | -54,62 |
| 2B  |              | 88,71                                    | -1,43  | 106,32  | 18,13  |
| 3A  | 80           | 66,39                                    | -17,01 | 93,34   | 16,68  |
| 3B  |              | 93,28                                    | 16,59  | 117,83  | 47,29  |
| 4A  | 70           | 64,64                                    | -7,65  | 76,09   | 8,70   |
| 4B  |              | 17,28                                    | -75,31 | 31,22   | -55,40 |
| 5A  | 60           | 30,30                                    | -49,50 | 36,90   | -38,51 |
| 5B  |              | 21,47                                    | -64,21 | 53,63   | -10,62 |
| 6A  | 0            | 0,19                                     |        | 0,33    |        |
| 6B  |              | 0,14                                     |        | 0,27    |        |
| 7A  | 75           | 25,92                                    | -65,44 | 40,21   | -46,38 |
| 7B  |              | 30,15                                    | -59,80 | 48,04   | -35,94 |
| 8A  | 60           | 19,00                                    | -68,34 | 24,33   | -59,45 |
| 9A  |              | 10,45                                    | -77,77 | 14,13   | -69,93 |
| 9B  | 47           | 13,92                                    | -70,39 | 20,25   | -56,92 |
| 10A |              | 27,56                                    | -41,36 | 30,91   | -34,24 |
| 10B | 47           | 20,25                                    | -56,92 | 29,45   | -37,34 |

### 3.2.2 Genescan Kiti Sığır Miktar Tayini

Ticari kitin talimatlarına uygun olarak hazırlanan kalibrantlar ile yapılan RT-PCR çalışmalarından elde edilen standart eğrilerin değerleri Tablo 6'de, çalışma sonuçları ve bulunan miktarlar Tablo 7'de verilmiştir. Genescan sığır kit ile yapılan ilk çalışmada (I. Çalışma) yalnızca iki numune çalışılmıştır. Bu ilk çalışmada standart eğri istenildiği gibi çıkmıştır (Tablo 6). İkinci çalışmada standart eğri istenildiği gibi çıktığı ve pozitif kontrolde gerçek değere çok yakın bulunduğu halde numune paralelleri arasında uyum görülmediğinden PCR inhibitörlerinin varlığı araştırılmıştır. Çalışma numunelerinin PCR inhibitörü içerip/içermediklerini belirlemek için ¼, 1/16, 1/64 ve 1/256 seyrelterek RT-PCR yapılmıştır, seyreltilen paraleller arasında 2 Ct fark görüldüğünden numunelerde PCR inhibitörü olmadığı saptanmıştır [28] (Cihaz çıktıları verilmemiştir). Bu nedenle bir sonraki çalışma (III. çalışma) numuneler 1/64 ve 1/256 seyreltilerek yapılmıştır. Tablo 7'de verildiği

üzere I. çalışma hatalara bakıldığında oldukça düşük hata değerleri çıktığı görülmektedir. Seyreltmeler ve ekstraktlar arası farklar az ve gerçek değerlere oldukça yakın bulunmuştur. III. çalışmaya bakıldığında artık seyreltmeler arası döngü farkları beklenildiği gibi çıktığından aynı numuneye ait hem ekstraktlar hem de seyreltmeler birbirine yakın çıkmıştır. Ancak numune sonuçlarının % hatalarının yüksek olduğu görülmüştür. Gerçek değerlerinden oldukça düşük sonuçlar elde edilmiştir. %100 sığır eti ile yapılan sucuk %30-40 civarında (yalnızca birisi %90) tespit edilmiştir. Ayrıca karışım ürün olmayan sadece %100 sığır etinden laboratuvarımızda hazırlanan numune ise %47-66 olarak bulunurken, %50 tavuk eti ile karıştırılmış sığır eti numunesi ise %24-28 arasında tespit edilmiştir.

**Tablo 6.** Genescan sığır miktar tayini standart eğri değerleri

|              | Bovine Sistemi |        | Hayvan Sistemi |        |
|--------------|----------------|--------|----------------|--------|
|              | R <sup>2</sup> | Eğim   | R <sup>2</sup> | Eğim   |
| I. Çalışma   | 0,991          | -3,187 | 0,997          | -3,26  |
| II. Çalışma  | 0,998          | -3,345 | 0,999          | -3,396 |
| III. Çalışma | 0,992          | -3,079 | 0,994          | -3,192 |

### 4. Tartışma ve Sonuç

Karışım et ürünlerindeki oranların belirlenmesi ve tüketicilerin korunmasına yönelik etiketlere uygunluğunun ticari kitler yardımı ile incelendiği çalışmamızda hazırladığımız sucuk numunelerinde et türünün (tavuk ve sığır) ağırlıkça yüzde miktarının belirlenebilme olasılığı araştırılmıştır. Ticari kitler kullanarak karışım et örneklerindeki miktarları belirlemek için yapılan RT-PCR çalışmalarının standart eğrilerine ait değerler ilgili tablolarda verilmiş, bu değerler kabul kriterlerinin sınırları içinde bulunmuştur [28]. Standart eğriler kullanılarak karışımı oluşturan türlerin miktarları hesaplanarak sonuçlar ilgili tablolarda gösterilmiştir. Araştırmamızda kullanılan Surefood tavuk ve sığır eti miktarı belirleme kitleri sonuçları hesaplarken kit içerisinde bulunan ve oranı bilinen pozitif kontrol yardımı numunelerin sonucunu düzelterek vermektedir. GeneScan sığır eti miktar tayini kiti ise düzeltme faktörü kullanılmakta paralellerin ortalamasını direk sonuç olarak vermektedir.

Çalışmada kullanılan ticari kitler örneklerden elde edilen DNA'larda PCR inhibitörlerin etkisini azaltmak veya gidermek için numunelerin seyreltilerek RT-PCR'da kullanılmasını önermektedirler. Örnekleri Surefood ticari kitleri 1/10, GeneScan kiti ise 1/5 ve 1/20 seyreltilerek RT-PCR kullanılmasını ve paralellerin ortalamaları alınarak sonuçların verilmesini önermektedir. Yapılan çalışmada PCR inhibitörleri gidermek için örnek DNA'ları ticari temizleme kitleri ile işlemden geçirildikten sonra PCR inhibitör testi yapılmıştır. Literatürde [28] önerilen seyreltme testi sonucunda örneklerde inhibitörün bulunmadığı tespit edilmiştir.



**Tablo 7.** Genescan kiti sığır miktar tayini sonuçları

| Kod | Gerçek Seyreltme I. |       |         | II.    |         |        | Seyreltme Oranı | III. Çalışma |         |
|-----|---------------------|-------|---------|--------|---------|--------|-----------------|--------------|---------|
|     | Değer               | Oranı | Çalışma | % hata | Çalışma | % hata |                 | Çalışma      | % hata  |
| PC  | 1                   |       | 1,25    | 24,98  | 1,11    | 11,15  |                 | 2,53         | -152,83 |
| 1A  | 100                 | 1/5   | 79,99   | -20,01 | 7,84    | -92,16 | 1/64            | 90,87        | 9,13    |
|     |                     | 1/20  | 78,89   | -21,11 | 75,95   | -24,05 | 1/256           | 34,44        | 65,56   |
| 1B  | 100                 | 1/5   | 78,55   | -21,45 | 1,37    | -98,63 | 1/64            | 30,80        | 69,20   |
|     |                     | 1/20  | 86,55   | -13,45 | 34,57   | -65,43 | 1/256           | 44,80        | 55,20   |
| 2A  | 90                  |       |         |        |         |        | 1/64            | 31,53        | 64,97   |
|     |                     |       |         |        |         |        | 1/256           | 26,66        | 70,38   |
| 2B  | 90                  |       |         |        |         |        | 1/64            | 34,30        | 61,88   |
|     |                     |       |         |        |         |        | 1/256           | 37,01        | 58,87   |
| 4A  | 70                  | 1/5   | 63,22   | -9,68  |         |        | 1/64            | 27,76        | 60,34   |
|     |                     | 1/20  | 68,21   | -2,55  |         |        | 1/256           | 27,01        | 61,41   |
| 4B  | 70                  | 1/5   | 88,50   | 26,42  |         |        | 1/64            | 35,26        | 49,63   |
|     |                     | 1/20  | 70,11   | 0,15   |         |        | 1/256           | 28,05        | 59,93   |
| 5A  | 60                  | 1/5   |         |        | 10,32   | -82,79 | 1/64            | 13,27        | 77,88   |
|     |                     | 1/20  |         |        | 48,76   | -18,73 | 1/256           | 23,84        | 60,26   |
| 5B  | 60                  | 1/5   |         |        | 9,51    | -84,15 | 1/64            | 17,95        | 70,09   |
|     |                     | 1/20  |         |        | 43,12   | -28,14 | 1/256           | 15,81        | 73,64   |
| 6A  | 0                   | 1/5   | 0,02    |        |         |        | 1/64            | 0,03         |         |
|     |                     | 1/20  | 0,08    |        |         |        | 1/256           | 0,08         |         |
| 6B  | 0                   |       |         |        |         |        | 1/64            | 0,11         |         |
|     |                     |       |         |        |         |        | 1/256           | 0,17         |         |
| 7A  | 75                  |       |         |        |         |        | 1/64            | 27,41        | 63,46   |
|     |                     |       |         |        |         |        | 1/256           | 27,64        | 63,14   |
| 7B  | 75                  |       |         |        |         |        | 1/64            | 22,19        | 70,41   |
|     |                     |       |         |        |         |        | 1/256           | 41,45        | 44,73   |
| 9A  | 47                  |       |         |        |         |        | 1/64            | 11,24        | 76,10   |
|     |                     |       |         |        |         |        | 1/256           | 7,08         | 84,95   |
| 9B  | 47                  |       |         |        |         |        | 1/64            | 6,98         | 85,15   |
|     |                     |       |         |        |         |        | 1/256           | 4,25         | 90,95   |

Yapılan çalışmalar sonucunda analiz değerleri incelendiğinde (Tablo 3, 5 ve 7) kullanılan üç ticari kitin (SureFood Animal Quant Chicken, SureFood Animal Quant Beef ve GeneScan DNAnimal BOSQuant) RT-PCR çalışmaları sonucunda negatif çıkması beklenen numunelerde düşük oranlarda pozitiflik saptanmıştır. Bu durum sucuk imalatı sırasında bir bulaşma olabileceği gibi negatif bir numune çalışılan ticari kitin yanlış pozitif sonuç verebileceği dikkate alınmalıdır.

Tavuk eti miktarı belirleme kiti ile hesaplanan sonuçların hataları, sığır eti belirleme kitleriyle hesaplanan sonuçların hatalarının 2-3 katı olmuştur. Karışım et ürünlerindeki et içeriklerini ağırlık/ağırlık olarak belirleyen DNA veya proteine dayalı yöntemlerle ilgili bazı problemler bildirilmektedir [20]. Hazırlanan sucuk numuneleri piyasadaki diğer et ürünleri gibi ağırlık/ağırlık olarak hazırlanmış numunelerdir. Kullanılan kitler DNA/DNA oranını saptamaktadırlar. Halbuki hazırlanan sucuk numuneleri ve et numuneleri ağırlıkça yüzdelerdir. Bu nedenle farklı dokuların katıldığı karışım örneklerin miktarları doğru olarak ölçülememektedir. Araştırmamızda tavuk % DNA sonuçları ağırlıkça yüzdeden fazla bulunmaktayken, sığır % DNA sonuçları ağırlıkça yüzdeden düşük olarak (değerinin yaklaşık yarısı kadar) tespit edilmiştir. Araştırmamızda da görüldüğü üzere DNA/DNA hazırlanmış teknikler kullanarak

ağırlık/ağırlık şeklinde hazırlanan numunelerin içerik oranlarını doğru olarak belirlemek mümkün olmamaktadır. Literatürde bildirilen çalışmaların çoğunluğu ve kullanılan kitler ağırlık/ağırlık kantifikasyonu yapmaktadır. Bazı araştırmacılar ise ağırlık/ağırlık kantifikasyonu yerine genomdaki tek kopya genleri kullanarak hazırlanan genom/genom kantifikasyonunun daha doğru sonuçlar vereceğini söylemektedirler [20].

Karışım etlerdeki oranların belirlenmesi ve hilelerin açığa çıkarılmasındaki temel problemler karışımdaki doku kompozisyonunun, örneğe ve ete uygulanan işlemlerin bilinmemesidir. DNA temelli yöntemler örneklerin bileşimini tam yansıtamamaktadır. Sucuk, yağlı ve yağsız et, yağ ve bağ dokusuna kadar değişen farklı doku materyalleri içerir. Bu farklı dokular, farklı DNA konsantrasyonları sergilerler. Bu nedenle karışımlardaki etin başlangıç ağırlığı, DNA izolasyonundan sonra alınan türe özgü DNA oranını tam yansıtamamaktadır. Araştırmamızda tavuğun farklı dokularından elde edilen DNA miktarı göstermiştir ki tavuk iç organlarından elde edilen DNA miktarı kas dokusundan elde edilen DNA miktarından daha fazladır (örneğin, karaciğerden elde edilen DNA miktarı göğüs kasından elde edilen DNA miktarından 25 kat fazla-Cihaz çıktıları verilmemiştir). Bu durum bazı dokular için yanıltıcı olmakta ve yanlış sonuçlara yol açabilmektedir. Bazı araştırmacılar bu soruna çözüm olarak araştırılacak

örneklerle uygun olarak hazırlanmış kalibrantlar ile doğru sonuçlar alınabileceğini belirtmişlerdir [29]. Bu durum ise pratikte her zaman mümkün değildir.

Araştırmamızda kullandığımız kitlerin hedeflediği DNA dizisi bildirilmemekle beraber literatürde kullanılan çalışmaların çoğunluğu genomda bulunan çoklu tekrar dizilerini hedefleyerek RT-PCR çalışmalarını yürüttüğü görülmektedir [16, 20]. Her bir hayvan hücresi sadece bir genomik DNA içerirken birden fazla mitokondri ve dolayısıyla birden çok mitokondriyal DNA içerebilir. Mitokondriyal DNA'nın miktarı dokudan dokuya değişir [30]. Bu nedenle PCR kantifikasyonu ve ağırlıkça yüzdeye çevrilmesi, dokuların ne olduğunu bilmeden çok zordur ve pratikte mümkün değildir. Bu nedenle mitokondriyal DNA'nın kullanılması kantifikasyon için önerilmemektedir. RT-PCR az sayıdaki gen kopyasını doğru olarak belirleyebilen bir yöntem olduğundan kalitatif analizlerde yoğun olarak kullanılmaktadır. Karışımdaki türlerin belirlenmesi ve tanımlanması için genelde çok kopyalı hedef diziler üzerinden yapılırken, kantifikasyon ölçümleri elde etmek için tek kopyalı genler hedeflenmesi önerilmektedir [20, 29].

Araştırmamızda kullanılan tür ve doku farklılıkları, DNA'nın ekstrakte edilebilirliği, DNA degradasyonu, mitokondriyal dağılımı, su ve yağ içeriği gibi sebepler nedeniyle DNA yüzdesi ile ağırlıkça yüzde birbiriyle uyumlu sonuçlar vermemiştir. Tavuk % DNA sonuçları ağırlıkça yüzdeden fazla bulunmaktayken, sığır % DNA sonuçları ağırlıkça yüzdeden düşük bulunmuştur. Bunun sebebi tavuktan gelen DNA'nın daha fazla olması olabilir. Sadece kas içeren örneklerde bile % kg/kg değerleri doğru olarak bu kitlerle saptanamamıştır. Ayrıca et ürünleri et dışında da DNA ya da protein içermeyen maddeler içerebilir. Bu nedenle bu analizlerde et türünün tüm ürüne oranı değil de sadece toplam etin içerisindeki orandır [26].

Yaptığımız çalışma sonucunda DNA/DNA oranını uygulayan ticari kitler kullanarak karışım et ürünlerindeki ağırlık/ağırlık şeklinde hazırlanan numunelerin içerik miktarlarını doğru olarak yansıtmayacağı ve et karışım ürünlerde doğru bir değerlendirme yapılamayacağı ortaya konulmuştur. Yetkili yasal organ olan Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliğini değiştirerek karışım et ürünlerinin piyasaya sunulmasını yasaklayarak konulan kuralların denetlenebilir olmasını sağlamıştır [31].

#### Kaynakça

- [1] Hunt, D.J., Parkes, H.C., and Lumley, I.D. 1997. Identification of the species of origin of raw and cooked meat products using oligonucleotide probes. *Food Chemistry*, 60, 437-442.
- [2] Matsunaga, T., Chikuni, K., Tanabe, R., Muroya, S., Shibata, K., Yamada, J., and Shinmura, Y. 1999. A

quick and simple method for the identification of meat species and meat products by PCR assay. *Meat Science*, 51, 143-148.

- [3] Girish, P.S., Anjaneyulu, A.S., Viswas, K.N., Shivakumar, B.M., Anand, M., Patel, M., and Sharma, B. 2005. Meat species identification by polymerase chain reaction-restriction fragment length polymorphism (PCR-RFLP) of mitochondrial 12S rRNA gene. *Meat Science*, 70, 107-112.
- [4] Haider, N., Nabulsi, I., and Al-Safadi, B. 2012. Identification of meat species by PCR-RFLP of the mitochondrial COI gene. *Meat Science*, 90, 490-493.
- [5] Imaizumi, K., Akutsu, T., Miyasaka, S., and Yoshino, M. 2007. Development of species identification tests targeting the 16S ribosomal RNA coding region in mitochondrial DNA. *International Journal of Legal Medicine*, 121, 184-191.
- [6] Dooley, J.J., Paine, K.E., Garrett, S.D., and Brown, H.M. 2004. Detection of meat species using TaqMan real-time PCR assays. *Meat Science*, 68, 431-438.
- [7] Zhang, C.-L., Fowler, M.R., Scott, N.W., Lawson, G., and Slater, A. 2007. A TaqMan real-time PCR system for the identification and quantification of bovine DNA in meats, milks and cheeses. *Food Control*, 18, 1149-1158.
- [8] Kesmen, Z., Yetiman, A.E., Sahin, F., and Yetim, H. 2012. Detection of chicken and turkey meat in meat mixtures by using real-time PCR assays. *Journal of Food Science*, 77, C167-173.
- [9] Özpınar, H., Tezmen, G., Gökçe, İ., and Tekiner, İ.H. 2013. Detection of Animal Species in Some Meat and Meat Products by Comparatively Using DNA Microarray and Real Time PCR Methods. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 19, 245-252.
- [10] Chou, C.C., Lin, S.P., Lee, K.M., Hsu, C.T., Vickroy, T.W., and Zen, J.M. 2007. Fast differentiation of meats from fifteen animal species by liquid chromatography with electrochemical detection using copper nanoparticle plated electrodes. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 846, 230-239.
- [11] Hans-Jacob, S., Knut, K., and Ivar, H.K. 1998. Identification of animal species in ground meat mixtures by multivariate analysis of isoelectric focusing protein profiles. *Electrophoresis*, 19, 3103-3109.
- [12] González-Córdova, A.F., Calderón de la Barca, A.M., Cota, M., and Vallejo-Córdova, B. 1998. Detección inmunoquímica de la adulteración de chorizo de cerdo con proteínas de soja: Immunochemical detection of fraudulent

- adulteration of pork chorizo (sausage) with soy protein. *Food Science and Technology International*, 4, 257-262.
- [13] Kamruzzaman, M., Sun, D.W., ElMasry, G., and Allen, P. 2013. Fast detection and visualization of minced lamb meat adulteration using NIR hyperspectral imaging and multivariate image analysis. *Talanta*, 103, 130-136.
- [14] Rohman, A., Sismindari, Erwanto, Y., and Che Man, Y.B. 2011. Analysis of pork adulteration in beef meatball using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Meat Science*, 88, 91-95.
- [15] Ballin, N.Z. 2010. Authentication of meat and meat products. *Meat Science*, 86, 577-587.
- [16] Rahmati, S., Julkapli, N.M., Yehye, W.A., and Basirun, W.J. 2016. Identification of meat origin in food products—A review. *Food Control*, 68, 379-390.
- [17] Chen, F.-C., Hsieh, Y.-H.P., and Bridgman, R.C. 2002. Monoclonal antibodies against troponin I for the detection of rendered muscle tissues in animal feedstuffs. *Meat Science*, 62, 405-412.
- [18] Ayaz, Y., Ayaz, N.D., and Erol, I. 2006. Detection of Species In Meat And Meat Products Using Enzyme-Linked Immunosorbent Assay. *Journal of Muscle Foods*, 17, 214-220.
- [19] Aristoy, M.C., and Toldra, F., 2004. Histidine dipeptides HPLC-based test for the detection of mammalian origin proteins in feeds for ruminants. *Meat Science*, 67, 211-217.
- [20] Ballin, N.Z., Vogensen, F.K., and Karlsson, A.H. 2009. Species determination - Can we detect and quantify meat adulteration? *Meat Science*, 83, 165-174.
- [21] Ballin, N.Z., Vogensen, F.K., and Karlsson, A.H. 2012. PCR amplification of repetitive sequences as a possible approach in relative species quantification. *Meat Science*, 90, 438-443.
- [22] Lahiff, S., Glennon, M., Lyng, J., Smith, T., Shilton, N., and Maher, M. 2002. Real-Time Polymerase Chain Reaction Detection of Bovine DNA in Meat and Bone Meal Samples. *Journal of Food Protection*, 65, 1158-1165.
- [23] Rodriguez, M.A., Garcia, T., Gonzalez, I., Hernandez, P.E., and Martin, R. 2005. TaqMan real-time PCR for the detection and quantitation of pork in meat mixtures. *Meat Science*, 70, 113-120.
- [24] Tanabe, S., Hase, M., Yano, T., Sato, M., Fujimura, T., and Akiyama, H. 2007. A real-time quantitative PCR detection method for pork, chicken, beef, mutton, and horseflesh in foods. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 71, 3131-3135.
- [25] Hird, H.J., Hold, G.L., Chisholm, J., Reece, P., Russell, V.J., Brown, J., Goodier, R., and MacArthur, R. 2004. Development of a method for the quantification of haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) in commercial products using real-time PCR. *European Food Research and Technology*, 220, 633-637.
- [26] Laube, I., Zagon, J., and Broll, H. 2007. Quantitative determination of commercially relevant species in foods by real-time PCR. *International Journal of Food Science & Technology*, 42, 336-341.
- [27] Kim, M., Yoo, I., Lee, S.Y., Hong, Y., and Kim, H.Y. 2016. Quantitative detection of pork in commercial meat products by TaqMan(R) real-time PCR assay targeting the mitochondrial D-loop region. *Food chemistry*, 210, 102-106.
- [28] Lipp, M., Shillito, R., Giroux, R., Spiegelhalter, F., Charlton, S., Pinero, D., and Song, P. 2005. Polymerase Chain Reaction Technology as Analytical Tool in Agricultural Biotechnology. *Journal of AOAC International*, 88, 136-155.
- [29] Eugster, A., Ruf, J., Rentsch, J., Hübner, P., and Köppel, R. 2007. Quantification of beef and pork fraction in sausages by real-time PCR analysis: results of an interlaboratory trial. *European Food Research and Technology*, 227, 17-20.
- [30] Widmaier, E.P., Raff, H., and Strang, K.T. 2014. *Vanders Human Physiology: The Mechanisms of Body Function*. McGraw-Hill. New York, USA. 706s.
- [31] Anonymous. 2012. *Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği*. TC Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Ankara.

## $f(R)$ Gravitasyon Teorisinde Toz Bulutlu Konformal Düz Uzay-Zamanlar

Doğukan Taşer

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çan Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, 17400, Çanakkale,  
Türkiye  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8622-6830>)

(Alınış / Received: 11.07.2018, Kabul / Accepted: 29.01.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 17.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

$f(R)$  gravitasyon teorisi,  
Toz madde,  
Konformal uzay-zaman

**Özet:** Bu çalışmada, toz bulutu bulunan konformal düz uzay-zamanlar  $f(R)$  gravitasyon teorisi çerçevesinde incelenmiştir. Toz bulutu varlığında konformal düz uzay-zamanların alan denklemleri ve tam çözümleri herhangi bir yaklaşım ve kısıtlayıcı metod kullanılmadan elde edilmiştir.  $f(R)$  gravitasyon teorisi çerçevesinde konformal düz uzay-zamanların sabit enerji yoğunluklu toz bulutu varlığına izin verdiği gösterilmiştir. Teorinin dinamik yapısını karakterize eden  $f(R)$  fonksiyonu oluşturulan model için alan denklemlerinin çözümlerinden elde edilmiştir. Oluşturulan model için elde edilen  $f(R)$  fonksiyonu ile teoride farklı koşul ve durumları ifade etmek için kullanılan uygulanabilir  $f(R)$  fonksiyonları karşılaştırılmıştır. Metrik potansiyelin radyal koordinata göre değişimi grafik yardımıyla irdelenmiş ve çözümlerin sınır durumları incelenmiştir. Son olarak, elde edilen sonuçlar fiziksel ve geometrik açıdan irdelenerek tartışılmıştır.

## Conformally Flat Space-Time with Dust Matter in $f(R)$ Gravity

### Keywords

$f(R)$  gravitation theory,  
Dust matter,  
Conformal space-time

**Abstract:** In this study, conformally flat space-times filled with dust matter is investigated in framework of  $f(R)$  gravitation theory. Exact solutions and field equations of conformally flat space-time in the presence of dust matter are obtained without using any restrictive method and approximation. It is shown that conformally flat space-times in framework of  $f(R)$  gravitation theory permit to dust matter with constant energy density.  $f(R)$  function which characterise dynamic structure of theory is obtained from solutions of field equations for constructed model. Obtained  $f(R)$  function for constructed model and viable  $f(R)$  functions, which are used to express various conditions and situations in theory, are compared. Change of the metric potential with respect to radial coordinate is examined by the help of graphic and limiting cases of the solutions are investigated. Finally, obtained results are discussed in the terms of physical and geometric aspects.

### 1. Giriş

1990'ların başından itibaren, teknolojideki büyük sıçrayış ile paralel olarak gözlemsel kozmolojideki gelişmeler de büyük bir hız ile artış göstermiştir. Gözlemsel kozmolojide gerçekleşen bu gelişmeler ile bağlantılı olarak, evrenin evrimi süresince göstermiş olduğu davranış hakkındaki bilgilerimiz de değişime uğramıştır. Süpernova Tip-Ia gözlemleri [1,2,3], kozmik mikrodalga fon ışınımı deneyleri [4,5], X-ışını deneyleri [6] ve büyük ölçekli yapı ölçümleri [7] gibi gözlemsel deneyler ve ölçümler günümüz evreninin artan bir ivme ile genişlediğine işaret etmektedir [8]. Bu nedenle, evrenin ivmeli olarak genişlemesinin ardındaki itmeye neden olan mekanizma kozmolojik

açından en çok efor sarf edilen ve teorik olarak tatmin edici bir biçimde ifade edilemeyen en popüler konulardan bir tanesidir. Kozmolojik açıdan bakıldığında, günümüz evreninin artan bir ivme ile genişlemesini açıklamak için teorik olarak iki farklı tutum sergilenmektedir. Bunlardan ilki Genel Relativite alan denklemlerinde itici etkiye sahip bir egzotik madde formu tanımlamaktır. Bu egzotik madde formu genel olarak "karanlık enerji" olarak adlandırılır [9]. Kozmik mikrodalga fon ışınımı deneyleri ve Süpernova gözlemleri bilinen evrenin %76 oranında karanlık enerjiden, %21 oranında karanlık maddeden ve %4 oranında baryonik maddeden oluştuğuna işaret etmektedir [9]. Literatürde, evrenin artan bir ivme ile genişlemesini

açıklamak ve karanlık enerjinin yapısını ve kaynağını keşfetmek için quintessence madde [10], hayalet enerji [11], takyon [12], k-essence madde [13] ve Chaplygin gaz [14] gibi kozmolojik karanlık enerji modelleri önerilerek detaylı olarak çalışılmıştır. Bununla birlikte, alan denklemlerinde karanlık enerjiyi simgelemek için kullanılan diğer bir yaklaşım ise durum denklemi (EoS) veya kozmolojik sabit kullanımıdır [15]. Bütün bu kozmolojik öneri ve modellemelere rağmen evrendeki bu dominant karakterin kökeni ve çalışma mekanizması gizemini koruyan konuların başında gelmektedir. Günümüz evreninin davranışını ifade etmek için kullanılan ikinci tutum ise Genel Relativite teorisinin geometri kısmının modifiye edilmesidir. Genel Relativite teorisinin geometri kısmının modifikasyonları, herhangi bir karanlık enerji modeline ihtiyaç duymadan evrenin bugünkü ivmeli genişlemesini açıklamak ve evrenin dinamik yapısını anlamak için başarılı bir yöntem olarak düşünülmektedir. Bu nedenle son zamanlarda çok fazla ilgi görmektedir. Modifiye teoriler Einstein-Hilbert eyleminde Ricci skalerinin yerine keyfi bir fonksiyonun tanımlanmasıyla elde edilir. Son zamanlarda popüler olarak kullanılan modifiye gravitasyon teorileri  $f(R)$  teori [16],  $f(T)$  teori [17],  $f(R,T)$  teori [18] ve  $f(G)$  teori [19] olarak sıralanabilir.

Yukarıda bahsedildiği gibi, Genel Relativite teorisinin bilinen en popüler modifikasyonlarından bir tanesi  $f(R)$  gravitasyon teorisidir. Genel Relativite teorisinde, Einstein-Hilbert etkisinde geometrik kısmın Lagrangian yoğunluğu Ricci skaleri ile tanımlanırken,  $f(R)$  gravitasyon teorisinde geometrik kısmın Lagrangian yoğunluğu Ricci skalerine bağlı lineer bir fonksiyon olan  $f(R)$  fonksiyonu ile tanımlanır [18].  $f(R)$  gravitasyon teorisi kendi içinde birçok uygulanabilir  $f(R)$  fonksiyonu içermektedir. Bu nedenle evrenin evrimi sırasında gösterdiği dönemler uygulanabilir  $f(R)$  fonksiyonları aracılığıyla tek bir teori altında incelenebilir. Nojiri ve Odintsov (2007) [20] evrenin geçiş dönemi olarak adlandırılan ve evrenin genişleme hızındaki artışın farklılık gösterdiği bu dönemde,  $f(R)$  gravitasyon teorisinin evrenin genişleme hızının zamanla küçülerek arttığını daha sonrasında ise genişleme hızının büyüyerek arttığını göstermişlerdir. Nojiri ve Odintsov (2008) [21] farklı uygulanabilir  $f(R)$  fonksiyonları aracılığıyla teorisinin evrenin enflasyon dönemi ile günümüz ivmeli genişlemesinin bir arada açıklanmasına uygun olduğunu göstermişlerdir. Bu özelliklerinin yanı sıra,  $f(R)$  gravitasyon teorisi karanlık enerjiye alternatif bir gravitasyonel etkiye alan denklemlerinde sahip olduğu için dikkatleri üzerine çeken bir teoridir. Bu kapsamda, Carroll ve ark. [22] evrenin günümüz ivmeli genişlemesini herhangi bir itici madde formuna ihtiyaç duymadan  $f(R)$  gravitasyon teorisinde açıklamıştır. Ayrıca,  $f(R)$  gravitasyon teorisi yüksek enerji fiziğinde de, Hiyerarşi Probleminin incelenmesi, gravitasyon ile Büyük Birleşim Kuramının birleşimi, gravitasyon

dalgalarının tespiti ve tekillik problemi gibi bazı ilgi çeken konuların araştırılmasında da dikkate alınmaktadır [23,24].

Genel relativite teorisinde uzay-zamanı ifade etmek için kullanılan  $g^{ik}$  metrik potansiyeli 4-boyutlu uzay-zamanda simetri özelliğinden dolayı on tane bileşenden oluşmaktadır. Herhangi bir kısıtlama yapmadan fiziksel olarak anlamlı çözümler bulmak oldukça önemlidir. Bu nedenle belirli gravitasyonel alanlar için konformal olan uzay-zaman modellerinin fiziksel özelliklerinin araştırılması büyük bir ilgi görmektedir [25]. Bunlardan bir tanesi de konformal düz uzay-zamanlardır. Konformal düz uzay-zamanlarda lineer bağımsız metrik potansiyeli sayısı bire düşmektedir. Schwarzschild iç çözümü ve Lemâitre kozmolojik evreni gibi fiziksel olarak önemli birçok konformal düz uzay-zaman modeli bulunmaktadır [25]. Reddy [26] statik küresel simetrik konformal düz uzay-zamanı Brans-Dicke ve Sen-Dunn gravitasyon teorilerinde incelemiştir. Her iki teori içinde düz bir uzay-zaman tanımlayan vakum çözümleri elde etmişlerdir. Reddy ve ark. [27] vakum durumunda konformal düz küresel simetrik statik uzay-zamanı Self-Creation Kozmolojide incelemiştir. Elde ettikleri çözümleri Brans-Dicke teorideki çözümler ile karşılaştırarak farklılıklarını göstermişlerdir. Yadav ve Prasad [28] ideal akışkan varlığında statik olmayan konformal düz uzay-zamanı Einstein-Cartan teorisi kapsamında incelemiştir. Elde edilen çözümlerin kinematik özelliklerini araştırmışlardır. Khadekar ve Nagpure [29] ideal akışkan varlığında yüksek boyutlu statik konformal düz uzay-zamanı Lyra teoride incelemiştir. Elde edilen çözümlerin Einstein-Cartan teoride yapılan çözümlerle benzerliğini tartışmışlardır. Pradhan ve Pandey [25] statik konformal düz uzay-zamanı kozmolojik sabitli Einstein alan denklemlerini hem yüklü ideal akışkan hem de bulk viskoz akışkan varlığında incelemiştir. Her iki çözüm için de, kozmolojik sabitin hem pozitif hem de zamanla azalan bir fonksiyon olduğunu göstermişlerdir. Abebe ve ark. [30] konformal düz ışın yayan yıldızları Lie simetri kullanarak araştırmışlardır. Sınır koşulları için yeni bir tam çözüm sınıfı elde etmişlerdir. Evriminin şu anki sürecinde evren küresel simetrik ve madde dağılımı homojen ve izotropiktir. Birçok kozmolojik model tanımlanırken evrenin madde dağılımı ideal akışkan veya basıncsız bir dağılım olan toz madde ile tanımlanır. Sharif ve Kausar [31]  $f(R)$  gravitasyon teorisi çerçevesinde küresel simetrik toz bulutu alan denklemlerini ve Landau-Lifshitz enerji-momentum dağılımını incelemiştir. Ricci eğrilik skalerinin sabit olduğu durumda alan denklemlerinin çözümlerini elde etmişlerdir. Shamir ve Raza [32] silindirik uzay-zamanda toz bulutu dağılımını  $f(R)$  teori kapsamında incelemiştir. Yaptıkları çalışmada Ricci eğrilik skalerinin sabit olduğu durumda toz maddenin enerji yoğunluğunun sabit olduğunu, Ricci eğrilik skalerinin sabit olmadığı durumda toz maddenin enerji yoğunluğunun radyal

koordinata bağlı olarak farklı seçimler altında azalan veya artan bir fonksiyon olduğunu göstermişlerdir. Shamir ve ark. [33]  $f(R)$  gravitasyon teorisinde toz maddenin gravitasyonel çöküşünü incelemişlerdir. Yıldızın iç bölgesinde Friedmann-Robertson-Walker metriğini göz önünde bulundururken, yıldızın dış bölgesinde Schwarzschild metriğini dikkate almışlardır. Sabit eğrilik skaleri durumunda çözümler elde etmişler ve belirli koşullar kullanarak gravitasyonel kütleli bulmuşlardır.

Bilindiği gibi alan denklemlerinin tam çözümü madde ve geometri arasındaki ilişkiyi anlamak için oldukça önemlidir. Bu bağlamda,  $f(R)$  gravitasyon teorisinde herhangi bir yaklaşım veya kısıtlama kullanmadan alan denklemleri çözümü elde etmek teorisinde lineer bir  $f(R)$  fonksiyonu tanımlandığı için hem Genel Relativite teorisine göre daha zordur hem de daha değerlidir. Bu çalışmanın amacı  $f(R)$  gravitasyon teorisinde konformal düz uzay-zamanlarda toz bulutu dağılımının geometrik ve fiziksel davranışını herhangi bir kısıtlama kullanmaksızın elde etmektir. Ayrıca önerilen model için  $f(R)$  fonksiyonunun yapısını elde ederek uygulanabilir  $f(R)$  modelleri ile ilişkisinin araştırılmasıdır.

Bu çalışma aşağıdaki gibi düzenlenmiştir: 2. Bölümde  $f(R)$  gravitasyon teorisinin alan denklemleri tekrar hatırlanmıştır. 3. Bölümde, konformal düz uzay-zamanlarda bulunan toz bulutunun alan denklemleri  $f(R)$  gravitasyon teorisinde çerçevesinde elde edilmiştir ve önerilen model için alan denklemlerinin tam çözümleri elde edilmiştir. 4. Bölümde ise modele ait fiziksel ve geometrik sonuçlar tartışılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Genel Relativite teorisinin modifikasyonu olan  $f(R)$  gravitasyon teorisinde, Ricci skaleri geometrik olarak Einstein-Hilbert eyleminde önemli bir role sahiptir. Teoride Einstein-Hilbert eylemi Ricci skalerinin lineer bir fonksiyonu olan,  $f(R)$  fonksiyonu aracılığı ile karakterize edilir [16].  $f(R)$  gravitasyon teorisine için Einstein-Hilbert eylemi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$S = S_g + S_m(g_{ik}, \psi) = \int \sqrt{-g} d^4x \left( \frac{f(R)}{2} + S_m \right). \quad (1)$$

Burada  $f(R)$ , Ricci skalerine bağlı bir fonksiyondur.  $S_m$  kozmik maddenin Lagrangian yoğunluğunu ifade eder.  $\psi$  ise kozmik madde alanını ifade eder [16]. (1) denkleminin varyasyonu alınarak,  $f(R)$  gravitasyon teorisinin alan denklemleri aşağıdaki gibi elde edilir:

$$f_R R_{ik} - \frac{1}{2} f g_{ik} - \left( \nabla_i \nabla_k - g_{ik} \square \right) f_R = T_{ik}^{(m)}. \quad (2)$$

Burada  $f_R \equiv \frac{df}{dR}$  ve  $\square$  simgesi d'Alambertian operatörüdür [16]. (2) denklemleri ile verilen  $f(R)$

gravitasyon teorisine alan denkleminin izi dikkate alınır,

$$f_R R - 2f + 3 \square f_R = T^{(m)}. \quad (3)$$

elde edilir. Burada  $T^{(m)}$  enerji-momentum tensörünün izidir. (3) denklemleri  $f$  ve  $f_R$  fonksiyonları arasındaki ilişkiyi veren yeni bir kısıtlayıcı denklemler olarak kullanılabilir. (2) ve (3) denklemleri birlikte kullanılarak,  $f(R)$  gravitasyon teorisine alan denklemleri Genel Relativite alan denklemleri formuna benzer olarak aşağıdaki gibi yeniden formüle edilebilir:

$$G_{ik} \equiv R_{ik} - \frac{1}{2} R g_{ik} = T_{ik}^{(eft.)}. \quad (4)$$

Burada  $T_{ik}^{(eft.)}$  etkin enerji-momentum tensörüdür ve  $T_{ik}^{(eft.)} = T_{ik}^{(e\ddot{g}r.)} + \check{T}_{ik}^{(m)}$  şeklinde tanımlanır [34].  $\check{T}_{ik}^{(m)}$  ise

$$\check{T}_{ik}^{(m)} = T_{ik}^{(m)} / f_R. \quad (5)$$

şeklinde elde edilir.  $T_{ik}^{(e\ddot{g}r.)}$  ve  $T_{ik}^{(m)}$  sırasıyla eğrilik enerji-momentum tensörü [34] ve stres enerji-momentum tensörü [34] olarak adlandırılır ve

$$T_{ik}^{(e\ddot{g}r.)} = \frac{1}{f_R} \left[ \nabla_i \nabla_k f_R - \frac{1}{4} g_{ik} (f_R R + \square f_R + T) \right], \quad (6)$$

$$T_{ik}^{(m)} = - \frac{2}{\sqrt{-g}} \frac{\delta(\sqrt{-g} S_m)}{\delta(g^{ik})} \quad (7)$$

şeklinde elde edilir.

## 3. Bulgular

Konformal düz küresel simetrik uzay-zaman için yay elemanı aşağıdaki gibi ifade edilir [30]:

$$ds^2 = A^2 (-dt^2 + dr^2 + r^2 d\Omega^2). \quad (8)$$

Burada metrik potansiyel  $A$ ,  $r$  radial koordinatına bağlı bir fonksiyondur ve  $d\Omega^2 = d\theta^2 + \sin^2 \theta d\phi^2$  şeklinde ifade edilir [35]. Uzay-zamanın eğrilik özelliklerini ifade eden Ricci skaleri (8) denklemleri ile verilen konformal düz küresel simetrik uzay-zaman için

$$R = - \frac{6A''}{A^3} - \frac{12A'}{A^3 r} \quad (9)$$

olarak elde edilir. Burada kesme işareti ( $'$ )  $r$  radyal koordinata göre kısmi türevi ifade etmektedir. (9) denkleminde görüldüğü üzere Ricci skaleri metrik potansiyeli de içeren radyal koordinata bağlı bir fonksiyondur. Ricci skalerine bağlı bir fonksiyon olan  $f_R(R)$  fonksiyonu, Ricci skalerinin bağlı olduğu radyal koordinatın bir fonksiyonu olarak incelenebilir

( $f_R(R) \approx f_R(r)$ ). Toz bulutu için stres enerji-momentum tensörü ise

$$T_{ik}^{(m)} = \rho u_i u_k \quad (10)$$

şeklinde tanımlanır [31]. Burada  $\rho$  toz bulutunun enerji yoğunluğudur ve  $u_i$  co-moving koordinatlarda 4-lü hız vektörüdür [31].

(4)-(10) denklemlerini kullanarak,  $f(R)$  gravitasyon teorisi çerçevesinde konformal düz uzay-zamanda bulunan toz bulutu için alan denklemleri aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\left(\frac{A'}{A^3} + \frac{F'}{2A^2F}\right) \left(\frac{3A'}{A} + \frac{1}{r}\right) - \frac{3A''}{2A^3} - \frac{3F''}{4A^2F} - \frac{\rho}{4F} = 0, \quad (11)$$

$$\left(-\frac{A'}{A^3} - \frac{F'}{2A^2F}\right) \left(\frac{A'}{A} + \frac{1}{r}\right) + \frac{A''}{2A^3} + \frac{F''}{4A^2F} - \frac{\rho}{4F} = 0 \quad (12)$$

ve

$$\left(\frac{A'}{A^3} + \frac{F'}{2A^2F}\right) \left(-\frac{A'}{A} + \frac{1}{r}\right) + \frac{A''}{2A^3} + \frac{F''}{4A^2F} + \frac{3\rho}{4F} = 0. \quad (13)$$

(11)-(13) denklemlerinden görüldüğü üzere, alan denklemleri üç bilinmeyenli adi diferansiyel denklem sistemi şeklinde elde edilir. Alan denklemi çalışmalarında hiçbir yaklaşım ya da kısıtlama kullanmadan tam çözüm elde edilmesi oldukça önemlidir. (11)-(13) ile verilen adi diferansiyel denklem sistemi kullanılarak konformal düz uzay-zamanda bulunan toz bulutu için metrik potansiyeli,  $f_R$  fonksiyonu ve toz bulutunun enerji yoğunluğu denklem sisteminin tam çözümünden sırasıyla

$$A(r) = -\frac{2}{c_1 r^2 + 2c_2}, \quad (14)$$

$$f_R(r) = -\frac{2c_3}{c_1 r^2 + 2c_2}, \quad (15)$$

ve

$$\rho = -3 c_1 c_3 \quad (16)$$

şeklinde elde edilir. (16) denkleminde görüldüğü üzere  $f(R)$  gravitasyon teorisi çerçevesinde konformal olarak uzay-zamanda bulunan toz bulutunun enerji yoğunluğu sabit bir fonksiyondur. (8) ve (14) denklemleri birlikte kullanılarak,  $f(R)$  gravitasyon teorisi çerçevesinde konformal düz uzay-zaman için yay elemanı

$$ds^2 = \left(-\frac{2}{c_1 r^2 + 2c_2}\right)^2 (-dt^2 + dr^2 + r^2 d\Omega^2) \quad (17)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. (9) ve (14) denklemleri dikkate alınarak, toz bulutu varlığında konformal düz uzay-zaman için Ricci skaleri

$$R(r) = -3c_1(c_1 r^2 - 3c_2) \quad (18)$$

olarak elde edilir. (18) denkleminde görüldüğü üzere oluşturulan modelin eğrilik özelliklerini ifade eden Ricci skaleri radyal koordinata bağlı bir fonksiyondur. (18) denkleminde faydalanılarak  $r$  terimi Ricci skalerine bağlı bir fonksiyon olarak aşağıdaki gibi

$$r(R) = \pm \frac{\sqrt{27c_1 c_2 - 3R}}{3c_1} \quad (19)$$

tanımlanabilir. (15) ve (19) denklemleri dikkate alınarak, Ricci skalerine bağlı  $f_R(R)$  fonksiyonu

$$f_R(R) = \frac{6c_1 c_3}{R - 12c_1 c_2} \quad (20)$$

şeklinde elde edilir. (20) denkleminde faydalanılarak ve  $f_R \equiv \frac{df}{dR}$  tanımı göz önünde bulundurularak  $f(R)$  gravitasyon teorisi çerçevesinde konformal düz uzay-zamanda bulunan toz bulutu için  $f(R)$  fonksiyonu

$$\begin{aligned} f(R) &= \int f_R dR \\ &= 6c_1 c_3 \ln(R - 12c_1 c_2) \end{aligned} \quad (21)$$

şeklinde elde edilir.

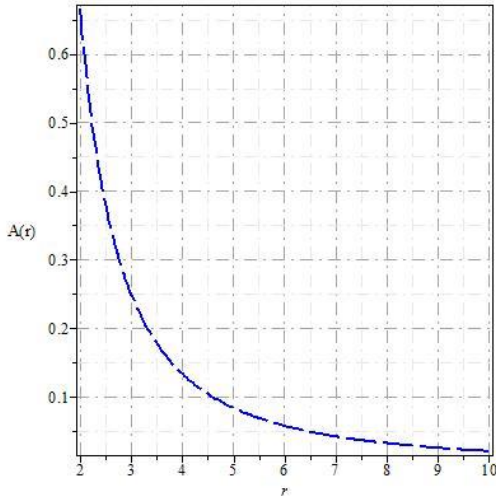
#### 4. Tartışma ve Sonuçlar

Toz bulutu ile dolu konformal düz uzay-zamana ait alan denklemleri ve tam çözümleri  $f(R)$  gravitasyon teorisi çerçevesinde elde edildi. (16) denkleminde görüldüğü üzere toz bulutunun enerji yoğunluğu zamandan bağımsız sabit bir değer almaktadır. Herhangi bir kozmik maddenin fiziksel olarak anlamlı olabilmesi için pozitif enerji yoğunluğuna sahip olması gerektiği yaygınca bilinen bir gerçektir. Bu nedenle (16) denklemindeki toz madde yoğunluğunun pozitif bir değer alabilmesi için keyfi sabitlerin  $c_1 c_3 < 0$  koşulunu sağlaması gerekmektedir. (18) denklemi ile verilen Ricci skaleri için kritik bir radyal değer belirlenebilir. Bu değer  $R(r_{kri.}) = 0$  olarak düşünülürse,  $r_{kri.} = \sqrt{\frac{3c_2}{c_1}}$  olur.

Dolayısıyla,  $r_{kri.} > \sqrt{\frac{3c_2}{c_1}}$  durumunda, elde edilen model için Ricci skaleri sıfırdan farklı bir değer almaktadır. Bu kritik değer elde edilen uzay-zamanın pozitif veya negatif eğrilikli olmasını doğrudan etkileyen değerdir. Toz bulutu bulunan konformal düz uzay-zamanın (14) denklemi ile verilen metrik potansiyelinin radyal koordinata bağlı olarak değişimi Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1'de görüldüğü üzere metrik potansiyel,  $A(r)$ , radyal koordinata bağlı olarak azalan bir fonksiyondur.





**Şekil 1.**  $A(r)$ , Metrik Potansiyelin Radyal Koordinata Göre Değişimi ( $c_1 = -1$  ve  $c_2 = 1$ ).

Limit durumları incelendiğinde,  $r \rightarrow 0$  olduğu durumda,  $c_2$  sabitinin işaretine bağlı olarak sabit değer alırken,  $r \rightarrow \infty$  olduğu durumda sıfır olmaktadır. Ayrıca, (17) denklemi ile verilen toz bulutu bulunan statik konformal simetrik uzay-zaman için kinematik nicelikler, sırasıyla genişleme skaleri, rotasyon tensörü ve shear tensörü

$$\theta = 0, \quad (22)$$

$$\omega_{ik} = 0 \quad (23)$$

ve

$$\sigma_{ik} = 0 \quad (24)$$

olarak elde edildi. Dolayısıyla elde edilen modelin statik bir yapıya sahip olduğu bu sonuçlar ile desteklenmektedir. Diğer yandan, (21) denklemi ile verilen  $f(R)$  fonksiyonu logaritmik terim içermektedir. Yapılan çalışmalarda eğri bir uzay-zamandaki kuantum etkilerinin gravitasyonel Lagrangian'da logaritmik terimlere sebep olabileceği düşünülmektedir [36]. Bu kapsamda logaritmik terim içeren birçok  $f(R)$  fonksiyonu literatürde çalışılmıştır. En genel olarak, Capozziello ve ark. [37] tarafından

$$f(R) = \alpha \ln R \quad (22)$$

modeli önerilmiştir. Burada  $\alpha$ , boyutsuzluk sabitidir. Bu modeli SNeIa Hubble diyagramı ve rahat gökada kümelerindeki gaz kütlesi fraksiyonu verileri ile karşılaştırmak için kullanmışlardır. (21) denkleminde  $c_2$  sabiti sıfır olarak seçilirse toz bulutu bulunan konformal düz uzay-zaman için elde edilen  $f(R)$  fonksiyonu (22) denklemi ile verilen modele karşılık gelmektedir. Bu durumda boyutsuzluk sabiti  $\alpha = 6c_1c_3$  değerini alır. Öyleyse söylenebilir ki; rahat gökada kümelerindeki gaz kütlesi sabit varsayılır ve gökada geometrisi konformal düz uzay-zaman geometrisine uygun seçilirse; bu çalışmada elde edilen toz bulutu ile dolu konformal düz uzay-zaman çözümleri rahat gök adalar için özel bir model kabul edilebilir.

## Teşekkür

Bu çalışmaya değerli yorumları ile katkı sağlayan sayın Dr. Öğr. Üyesi Melis Ulu Doğru'ya çok teşekkür ederim.

## Kaynakça

- [1] Perlmutter, S., Aldering, G., Goldhaber, G., Knop, R. A., Nugent, P., Castro, P. G., Deustua, S., Fabbro, S., Goobar, A., Groom, D. E., Hook, I. M., Kim, A. G., Kim, M. Y., Lee, J. C., Nunes, N. J., Pain, R., Pennypacker, C. R., Quimby, R., Lidman, C., Ellis, R. S., Irwin, M., McMahon, R. G., Ruiz-Lapuente, P., Walton, N., Schaefer, B., Boyle, B. J., Filippenko, A. V., Matheson, T., Fruchter, A. S., Panagia, N., Newberg, H. J. M., Couch, W. J. 1999. Measurements of  $\Omega$  and  $\Lambda$  from 42 High-Redshift Supernovae. *Astrophysical Journal*, 517(1999), 565.
- [2] Riess, A. G., Filippenko, A. V., Challis, P., Clocchiatti, A., Diercks, A., Garnavich, P. M., Gilliland, R. L., Hogan, C. J., Jha, S., Kirshner, R. P., Leibundgut, B., Phillips, M. M., Reiss, D., Schmidt, B. P., Schommer, R. A., Smith, R. C., Spyromilio, J., Stubbs, C., Suntzeff, N. B., Tonry, J. 1998. Observational Evidence from Supernovae for an Accelerating Universe and a Cosmological Constant. *The Astronomical Journal*, 116(1998), 1009.
- [3] Astier, P., Guy, J., Regnault, N., Pain, R., Aubourg, E., Balam, D., Basa, S., Carlberg, R. G., Fabbro, S., Fouchez, D., Hook, I. M., Howell, D. A., Lafoux, H., Neill, J. D., Palanque-Delabrouille, N., Perrett, K., Pritchet, C. J., Rich, J., Sullivan, M., Taillet, R., Aldering, G., Antilogus, P., Arsenijevic, V., Balland, C., Baumont, S., Bronder, J., Courtois, H., Ellis, R. S., Filiol, M., Goncalves, A. C., Goobar, A., Guide, D., Hardin, D., Lusser, V., Lidman, C., McMahon, R., Mouchet, M., Mourao, A., Perlmutter, S., Ripoche, P., Tao, C., Walton, N. 2006. The Supernova Legacy Survey: measurement of  $\Omega_m$ ,  $\Omega_\Lambda$  and  $w$  from the first year data set. *Astronomy & Astrophysics*, 447(2006), 31-48.
- [4] Spergel, D. N., Verde, L., Peiris, H. V., Komatsu, E., Nolte, M. R., Bennett, C. L., Halpern, M., Hinshaw, G., Jarosik, N., Kogut, A., Limon, M., Meyer, S. S., Page, L., Tucker, G. S., Weiland, J. L., Wollack, E., Wright, E. L. 2003. First Year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) Observations: Determination of Cosmological Parameters. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 148(2003), 175.
- [5] Bennett, C. L., Halpern, M., Hinshaw, G., Jarosik, N., Kogut, A., Limon, M., Meyer, S. S., Page, L., Spergel, D. N., Tucker, G. S., Wollack, E., Wright, E. L., Barnes, C., Greason, M. R., Hill, R. S., Komatsu, E., Nolte, M. R., Odegard, N., Peiris, H. V., Verde, L., Weiland, J. L. 2003. First Year

- Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) Observations: Preliminary Maps and Basic Results. The Astrophysical Journal Supplement Series, 148(2003), 1.
- [6] Allen, S. W., Schmidt, R. W., Ebeling, H., Fabian, A. C., & van Speybroeck, L. 2004. Constraints on dark energy from Chandra observations of the largest relaxed galaxy clusters. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 353(2004), 457.
- [7] Tegmark, M., Strauss, M. A., Blanton, M. R., Abazajian, K., Dodelson, S., Sandvik, H., Wang, X., Weinberg, D. H., Zehavi, I., Bahcall, N. A., Hoyle, F., Schlegel, D., Scoccimarro, R., Vogeley, M. S., Berlind, A., Budavari, T., Connolly, A., Eisenstein, D. J., Finkbeiner, D., Frieman, J. A., Gunn, J. E., Hui, L., Jain, B., Johnston, D., Kent, S., Lin, H., Nakajima, R., Nichol, R. C., Ostriker, J. P., Pope, A., Scranton, R., Seljak, U., Sheth, R. K., Stebbins, A., Szalay, A. S., Szapudi, I., Xu, Y., Annis, J., Brinkmann, J., Burles, S., Castander, F. J., Csabai, I., Loveday, J., Doi, M., Fukugita, M., Gillespie, B., Hennessy, G., Hogg, D. W., Ivezić, Ž., Knapp, G. R., Lamb, D. Q., Lee, B. C., Lupton, R. H., McKay, T. A., Kunszt, P., Munn, J. A., O'Connell, L., Peoples, J., Pier, J. R., Richmond, M., Rockosi, C., Schneider, D. P., Stoughton, C., Tucker, D. L., vanden Berk, D. E., Yanny, B., York, D. G. 2004. Cosmological parameters from SDSS and WMAP. Physical Review D, 69(2004), 103501.
- [8] Shamir, M. F., Jhangeer, A., Bhatti, A. A. 2012. Conserved Quantities in  $f(R)$  Gravity via Noether Symmetry. Chinese Physics Letters, 29(2012), 080402.
- [9] Mohammadi, A. K., Malekjani M., Monshizadeh, M. 2012. Reconstruction Of Modified Gravity With Ghost Dark Energy Models. Modern Physics Letters A, 27(2012), 1250100.
- [10] Martin, J. 2008. Quintessence: A Mini-Review. Modern Physics Letters A, 23(2008), 1252.
- [11] Nojiri, S., Odintsov, S.D., Sami, M. 2006. Dark energy cosmology from higher-order, string-inspired gravity, and its reconstruction. Physical Review D, 74(2006), 046004.
- [12] Padmanabhan, T., Chaudhury, T.R. 2002. Can the clustered dark matter and the smooth dark energy arise from the same scalar field?. Physical Review D, 66(2002), 081301.
- [13] Chiba, T., Okabe, T., Yamaguchi, M. 2000. Kinetically driven quintessence. Physical Review D, 62(2000), 023511.
- [14] Bento, M. C., Bertolami, O., Sen, A.A. 2002. Generalized Chaplin gas, accelerated expansion, and dark-energy-matter unification. Physical Review D, 66(2002), 043507.
- [15] Mishra, B., Tripathy, S. K., Tarai, S., 2018. Cosmological models with a hybrid scale factor in an extended gravity theory. Modern Physics Letter A, 33(2008), 1850052.
- [16] Buchdahl, H. A. 1970. Non-linear Lagrangians and cosmological theory. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 150(1970), 1.
- [17] Bengochea, G. R., Ferraro, R. 2009. Dark torsion as the cosmic speed-up. Physical Review D, 79(2009), 124019.
- [18] Harko, T., Lobo, F. S. N., Nojiri, S., Odintsov, S. D. 2011.  $f(R,T)$  gravity. Physical Review D, 84(2011), 024020.
- [19] Bamba, K., Odintsov S. D., Sebastiani, L., Zerbini, S. 2010. Finite-time future singularities in modified Gauss-Bonnet and  $F(R,G)$  gravity and singularity avoidance. The European Physical Journal C, 67 (2010), 295.
- [20] Nojiri, S., Odintsov, S. D. 2007. Introduction to Modified Gravity and Gravitational Alternative for Dark Energy. International Journal of Geometric Methods in Modern Physics. 4(2007), 115.
- [21] Nojiri, S., Odintsov, S. D. 2008. Dark energy, inflation and dark matter from modified  $F(R)$  gravity. <https://arxiv.org/pdf/0807.0685.pdf>. (Erişim tarihi : 05.07.2008).
- [22] Carroll, S.M., Duvvuri, V., Trodden, M., Turner, M.S. 2004. Is cosmic speed-up due to new gravitational physics?. Physical Review D, 70(2004), 043528.
- [23] Rebouças, M. J., Santos, J. 2009. Gödel-Type Universes in  $f(R)$  Gravity. Physical Review D, 80(2009)(6): 063009.
- [24] Sharif, H., Shamir, M. F. 2009. Exact Solutions of Bianchi I and V Spacetimes in  $f(R)$  Theory of Gravity. Classical and Quantum Gravity, 26(2009), 235020.
- [25] Pradhan, A., Pandey, O. P. 2002. Conformally Flat Spherically Symmetric Cosmological Models-Revisited. Spacetime and Substance, 4(2002), 169-173.
- [26] Reddy, D. R. K. 1979. Spherically symmetric static conformally flat solutions in Brans–Dicke and Sen–Dunn theories of gravitation. Journal of Mathematical Physics, 20(1979), 23.
- [27] Reddy, D. R. K., Avadhanulu, M. B., Venkateswarlu, R. 1988. A Static Conformally-Flat Vacuum Model in Self-Creation Cosmology. Astrophysics and Space Science, 141(1988), 181-184.
- [28] Yadav, R. B. S., Prasad, U. 1993. Non-static conformally flat spherically symmetric perfect fluid distribution in Einstein-Cartan theory. Astrophysics and Space Science, 203(1993), 37-42.

- [29] Khadekar, G. S., Nagpure, A. R. 2001. Higher Dimensional Static Cosmological Model in Lyra Manifold. <https://arxiv.org/pdf/gr-qc/0111096.pdf> (Erişim tarihi : 28.11.2001).
- [30] Abebe, G., Govinder K. S., Maharaj S. D. 2013. Lie symmetries for a conformally flat radiating star. *International Journal of Theoretical Physics*, 52(2013): 3244-3254.
- [31] Sharif, M., Kausar, H. R. 2011. Dust Static Spherically Symmetric Solution in  $f(R)$  Gravity. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80(2011), 044004.
- [32] Shamir, M. F., Raza, Z. 2014. Dust Static Cylindrically Symmetric Solutions in  $f(R)$  Gravity. *Communications in Theoretical Physics*, 62(2014), 348-352.
- [33] Shamir, M. F., Ahmad, Z., Raza, Z. 2015. Gravitational Dust Collapse in  $f(R)$  Gravity. *International Journal of Theoretical Physics*, 54(2015), 1450-1460.
- [34] Lobo, F. S. N., Oliveira, M. A. 2009. Wormhole geometries in  $f(R)$  modified theories of gravity. *Physical Review D*, 80(2009), 104012.
- [35] Gron, O., Johannesen, S. 2011. A solution of the Einstein-Maxwell equations describing conformally flat spacetime outside a charged domain wall. <https://arxiv.org/pdf/1104.1383.pdf>. (Erişim tarihi : 07.04.2011).
- [36] Nojiri, S., Odintsov, S. D. 2004. Modified gravity with  $\ln R$  terms and cosmic acceleration. *General Relativity and Gravitation*, 36(2004), 1765-1780.
- [37] Capozziello, S., Cardone, V.F., Francaviglia, M. 2006.  $f(R)$  theories of gravity in Palatini approach matched with observations. *General Relativity and Gravitation*, 38(2006), 711-734.

## Zayıf Kaya Kütlelerinde Açılan Dairesel Kesitli Bir Tünelde Radyal Deformasyonların Sayısal Modelleme ile Analizi

Alaattin SAKCALI\*<sup>1</sup>, Hüseyin YAVUZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Atatürk Üniversitesi, Oltu Yer Bilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 25400, Erzurum  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9246-917X>)

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2728-7374>)

(Alınış / Received: 13.07.2018, Kabul / Accepted: 31.01.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 17.04.2019)

**Anahtar Kelimeler**  
Radyal  
deformasyon,  
Sayısal modelleme,  
Sonlu farklar,  
Zayıf kaya kütleleri

**Özet:** Teknolojik gelişmeler, nüfus artışı, seyahat için istenen güven ve konfor gibi farklı nedenler son zamanlarda daha fazla tünel açımına neden olmuştur. Tünel kazısı sırasında tünel çevresindeki kaya kütlelerinde oluşacak deformasyonun tahmini tahkimat tasarımı için önemli bir parametredir. Araştırmacılar dairesel tünellerde tünel ilerleme yönünün arkasındaki deformasyonların aynaya olan mesafeye bağlı olarak değiştiğini vurgulamışlar ve dairesel kesitli yer altı açıklıkları için uzunlamasına deformasyon profilini (LDP) veren farklı eşitlikler önermişlerdir. Bu eşitlikler kullanılarak tünel çevresinde oluşacak deformasyonlar yaklaşık olarak tahmin edilebilmektedir. Bir yer altı açıklığında meydana gelecek deformasyonları daha net tahmin etmek için sayısal veya fiziki modellemeler yapılması gerekmektedir. Sayısal modelleme yöntemi hem kolay hem de ekonomik olması nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. Bu çalışmada, zayıf kaya kütlelerini temsilen bir koşul belirlenmiş ve bu kaya kütleleri koşulunda, 6,63 m kazı çapında açılmış dairesel bir tünel farklı derinlikler (arazi gerilmesi) için sonlu farklar yöntemine dayalı olarak modellenmiştir. Modellerden alınan deformasyon değerleri kullanılarak farklı derinlikler için LDP eğrileri oluşturulmuş ve derinliğe bağlı deformasyon değişimleri araştırılmıştır. Modelleme ile elde edilen bu LDP eğrileri, literatürdeki eşitlikler ile karşılaştırılmıştır.

## Numerical Modelling Analysis of Radial Deformations Around a Circular Tunnel Excavated in Weak Rock Masses

### Keywords

Radial deformation,  
Numerical modelling,  
Finite difference,  
Weak rock mass

**Abstract:** Different causes such as technological developments, population growth, safety and comfort desired for travel have recently led to more tunnel opening. During the tunnel excavation, the deformation prediction of the rock mass around the tunnel is an important parameter for the support design. Researchers emphasize that the deformations behind of the advancing face in circular tunnels vary depending on distance to the face and proposed different equations that give longitudinal deformation profile (LDP) for circular underground openings. By using these equations, deformations around the tunnel can be estimated approximately. Numerical or physical modeling is required to predict deformations occurring in an underground opening. Numerical modeling method is more preferred because it is both easy and economical. In this study, a condition representing weak rock mass was determined and a circular opening which is 6,63 m in diameter in this rock mass condition was modelled for different depths (in situ stresses) based on the finite difference method. LDP curves for different depths using the deformation values obtained from models were created and the changes of depth-dependent deformation were investigated. These LDP curves obtained by modeling were compared with the equations in the literature.

### 1. Giriş

Yeryüzündeki alan yetersizliği ve engebeli topoğrafik koşullar tünellerin açılmasını kaçınılmaz kılmıştır.

Tüneller ağırlıklı olarak ulaşım amacıyla açılrsa da haberleşme hattı tünelleri, su tünelleri, gaz nakil hattı tünelleri, askeri amaçlı tüneller farklı kullanım alanlarındaki tünellere örnek olarak verilebilir.

Madencilikte ise tüneller daha çok ekonomik değere sahip madenlere ulaşmak amacıyla açılmakta olup bunun dışında son yıllarda atık su, derivasyon gibi daha özel amaçlı tünellerin açılması da zorunlu hale gelmiştir. Tünellerin açılmasında farklı yöntemler uygulanmasına rağmen yeryüzüne yakın yerlerde daha ekonomik olması nedeniyle aç-kapa yöntemi kullanılmaktadır. Derinlerde tünel açımı ise sığ derinliklerde açılan tünellere nazaran biraz daha zor olmaktadır.

Küçük kesitli tünellerin açılması tek kademede gerçekleştirilebilirken kesitin büyümesi aynanın kademeli olarak kazılmasını gerektirmektedir. Geçmişten günümüze tünel açımında farklı kazı yöntemleri kullanılmıştır. Makineli üretim ve akabinde gelişen teknoloji bu sektörde de kendini göstermiş ve farklı kazı makinelerinin üretilmesini sağlamıştır. Tünel aynasını kısmen kavrayarak kazının gerçekleştirildiği kollu tünel açma makineleri (roadheader) ve tam cephe tünel açma makineleri (TBM-Full Face Tunnel Boring Machine) son yıllarda yaygın olarak kullanılan tünel açma makineleridir. Ayrıca kazının yapıldığı kayanın durumu göz önünde bulundurularak farklı TBM türleri de geliştirilmiştir.

Hangi yöntemle açılırsa açılın tünel aynası çevresinde oluşan deformasyon ve gerilmeler tahkimat tasarımı için büyük önem arz etmektedir. Araştırmacılar bu amaç doğrultusunda tünel aynası çevresinde oluşacak deformasyonların tahmin edilmesi ve tahkimat tasarımının yapılmasına yönelik görgül, yarı görgül veya analitik çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Deformasyonu tahmin etmek için yapılan çalışmalarda uzunlamasına deformasyon profilleri (LDP) kullanılarak tünel aynası çevresinde meydana gelecek radyal deformasyonların tahmin edilebileceği vurgulanmaktadır.

Corbetta vd. [1] LDP tahminine yönelik yaptıkları çalışmalarında kaya kütlelerinin elastik özellik gösterdiği varsayımından yola çıkmışlardır. Kaya kütleleri kırılma meydana gelinceye kadar elastik özellik, kırılma sonrasında ise farklı davranışlar göstermektedir. Corbetta vd. [1] tarafından önerilen eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\frac{u_r}{u_r^M} = 0,29 + 0,71 \left[ 1 - e^{(-1,5(L/R))^{0,7}} \right] \quad (1)$$

Panet [2] çalışmasında kaya kütlelerini yine elastik bir malzeme olarak ele alıp tünel aynası arkasında meydana gelen deformasyonları tahmin eden bir eşitlik önermiştir. Önerilen bu eşitlik Panet ve Guenot [3] ile Panet [4] tarafından hidrostatik koşullar altındaki dairesel kesitli tüneller için geliştirilen eşitliğin revize edilmiş halidir. Aşağıda Panet [2] tarafından önerilen eşitlik verilmiştir.

$$\frac{u_r}{u_r^M} = 0,25 + 0,75 \left[ 1 - \left( \frac{0,75}{0,75 + L/R} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Carranza-Torres ve Fairhurst [5] çalışmalarında elasto-plastik davranış gösteren kaya kütlelerinde LDP eğrilerinin oluşturulmasına yönelik Hoek [6] tarafından önerilen eşitliği sayısal modellerle karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları Eşitlik 3, Chern vd. [7]'nin arazi ölçüm verileri ile Hoek [6] tarafından geliştirilen LDP eşitliğidir.

$$\frac{u_r}{u_r^M} = \left[ 1 + e^{\left( \frac{-L/R}{1,1} \right)^{-1,7}} \right] \quad (3)$$

Unlu ve Gerçek [8] yaptıkları çalışmada Poisson oranı değişiminin tünel deformasyonlarına etkisini incelemişlerdir. LDP eğrilerinin oluşturulmasında tünel aynasına olan mesafeye ek olarak Poisson oranının da bir parametre olarak alınması gerektiğini vurgulamışlardır. Tünel aynası arkasında meydana gelecek deformasyon değişimini Eşitlik 4 ile tanımlamışlardır.

$$\frac{u_r}{u_r^M} = u_{r0} + A_b \left\{ 1 - \left[ B_b / (B_b + (L/R)) \right]^2 \right\} \quad (4)$$

Vlachopoulos ve Diederichs [9] LDP belirlenirken aynaya olan mesafenin yanı sıra plastik zon yarıçapının tünel yarıçapına göre normalize edilmiş halinin de değişken olarak kullanılması gerektiğini vurgulamışlar ve tünel aynası arkasında oluşacak deformasyonlar için Eşitlik 5'i önermişlerdir.

$$\frac{u_r}{u_r^M} = 1 - \left( 1 - \frac{u_{r0}}{u_r^M} \right) e^{-((3L/R)/(2R_p/R))} \quad (5)$$

Eşitlik 1-5'te;  $u_r$  radyal deformasyonu,  $u_r^M$  maksimum radyal deformasyonu,  $L$  tünel aynasına olan mesafeyi,  $R$  kazı yarıçapını,  $u_{r0}$  aynada oluşan deformasyonu ifade etmektedir. Eşitlik 4'te  $u_{r0}$ ,  $A_b$  ve  $B_b$  Poisson oranına bağlı birer katsayı olup  $u_{r0}=0,22v+0,19$ ;  $A_b=-0,22v+0,81$ ;  $B_b=0,39v+0,65$  ile hesaplanır. Eşitlik 5'te ise  $R_p$  plastik zon yarıçapı olup  $u_{r0}=(1/3)\exp(-0,15R_p/R)$  ile bulunur.

Bu çalışmalarda önerilen eşitliklerle uzunlamasına deformasyon profilleri (LDP) oluşturulabilmektedir. Maksimum deformasyon kaya kütleleri özelliklerine göre değişmekte olup düzlem-birim deformasyon (plain-strain) analizlerinin yanı sıra kapanma-yakınsama (convergence-confinement) yöntemindeki tahkimat basıncının 0 olduğu değerden de belirlenebilmektedir.

Basarir vd. [10] çalışmalarında kaya kütleleri sınıflama sistemlerinden RMR'ı kullanarak maksimum deformasyon değerine bağlı olmaksızın LDP eğrilerinin oluşturulabileceğini vurgulamışlardır. Önerdikleri eşitliklerde tünel aynası çevresinde meydana gelen radyal deformasyonlar kaya kütleleri sınıflama sistemlerinden biri olan RMR değerinin yanı sıra tünel aynasına olan mesafenin kazı çapına oranı ile değişmektedir. Eşitlik 6, Basarir vd. [10] tarafından ayna arkasındaki deformasyonun tahmini

için geliştirilen bir eşitlik olup bu eşitlikteki katsayılar derinliğe göre değişmektedir.

$$\frac{u_r}{R} = aRMR^b(L/D)^c \quad (6)$$

Eşitlikteki a, b ve c katsayıları derinliğe göre değişmektedir. 100, 200, 300 ve 400 m derinlik için a katsayısı sırasıyla 1271,065; 17316,930; 103903,104; 560042,059'dur. Eşitlikteki b katsayısı sırasıyla -2,755; -3,269; -3,635; -4,007 iken c katsayısı ise sırasıyla 0,114; 0,127; 0,145; 0,164'tür.

Tünel aynası arkasında oluşacak deformasyonların tahmin edilmesine yönelik yapılan bu çalışmaların amacı deformasyonların önceden belirlenerek uygun tahkimat tasarımının yapılmasıdır. Önerilen eşitlikler kullanılarak deformasyonlar tahmin edilebilmesine rağmen maksimum deformasyonun belirlenmesi için ayrı bir çalışma yapmak gerekecektir. Bu nedenle modelleme konusunda pratiği olan birinin direk modelden bu verileri sağlaması hem daha net sonuçlar almasını sağlayacak hem de daha az zamanını alacaktır.

Bu çalışmada, zayıf kaya kütlelerini temsil eden bir kaya kütleli koşulu belirlenip bu koşullarda 6,63 m kazı çapında, farklı derinlikte, dairesel kesitli açılmış tüneller modellenmiştir. Modellenen tünellerin tavanından alınan deformasyon verileri kullanılarak LDP eğrileri oluşturulmuştur. Farklı derinliklerdeki kazılar için yapılan modellerden elde edilen normalize edilmiş radyal deformasyon değişimleri literatürdeki eşitlikler kullanılarak belirlenen LDP eğrileriyle kıyaslanmıştır. Ayrıca, çalışma içerisinde kazı çevresindeki radyal deformasyonların ayrıntılı olarak incelenmesi için deformasyon konturları da sunulmuştur.

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Zayıf kaya kütleli özellikleri

Kaya kütlelerinde açılacak bir tünelin sayısal olarak modellenmesi için kaya kütlelerinin gerilme-birim deformasyon davranışının bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada zayıf kaya kütlelerinde açılan farklı derinliklerdeki tüneller modellendiği için kaya kütlelerinin elastik-ideal plastik davranış gösterdiği varsayılmıştır. FLAC3D [11] ile modellemede model Hoek-Brown kullanılmış olup genelleştirilmiş Hoek-Brown yenilme kriteri Eşitlik 7'de verilmiştir.

$$\sigma'_1 = \sigma'_3 + \sigma'_{ci} \left( m_b \frac{\sigma'_3}{\sigma'_{ci}} + s \right)^a \quad (7)$$

Süreksizlik içeren kaya kütlelerinde dayanımlar belirlenirken kaya kütlelerini temsil eden numune boyutları çok büyük olmalıdır. Bu boyutlarda numune almanın zorluğunun yanı sıra dayanımının belirlenmesi için kullanılacak deney hücreleri de büyük boyutlarda olmaktadır [12]. Bu sorunun önüne

geçmek için kaya kütleli sınıflama sistemleri geliştirilmiştir. Kaya kütleli sınıflamasında farklı sınıflama sistemleri olmasına rağmen Bieniawski [13] tarafından önerilen RMR, Barton vd. [14] tarafından önerilen Q ve Hoek vd. [15] tarafından önerilen GSI kaya kütleli sınıflama sistemleri yaygın olarak kullanılanlardır. Bu çalışmada GSI sınıflama sistemi kullanılmış olup modellenen kaya kütleli bu sınıflama sisteminde zayıf kaya kütleli için tanımlanan aralıktadır.

GSI sınıflama sisteminde zayıf kaya kütleli tanımlandığı GSI değeri 10 ile 50 arasında değişmektedir. Bieniawski [16] tarafından önerilen RMR sınıflama sistemine göre zayıf kaya kütleli RMR değeri ise 20 ile 40 arasındadır. RMR sınıflama sistemi ile GSI arasında doğrusal bir ilişki olup GSI değerini belirlemede Eşitlik 8 kullanılabilir [17].

$$GSI = RMR_{89} - 5 \quad (8)$$

Zayıf kaya kütleli RMR'a göre tanımlandığı bu aralıkta GSI değeri ise Eşitlik 8'e göre 15 ile 35 arası olarak hesaplanmıştır. Modellenen kaya kütleli GSI değeri 25 olarak alınmış olup bu değer GSI ve RMR sınıflama sistemlerinde zayıf kaya kütleli için tanımlanan aralığın ortalama değeridir.

Kaya kütleli basınç dayanımı ( $\sigma_{cm}$ ) kaya kütleli yapısı, süreksizlik özellikleri ve yüzey durumu gibi özelliklere bağlı olarak değişmektedir. Kaya malzemesinin tek eksenli basınç dayanımı ( $\sigma_{ci}$ ) zayıf kaya kütleli için 5-25 MPa, orta kalitede kaya kütleli için ise 25-50 MPa aralığında değişmektedir [17]. Kaya malzemesinin basınç dayanımı farklı kaya kütleli için değişebileceğinden keskin bir sınır oluşturulmadan kaya malzemesi tanımlanmıştır. Modellerde kaya malzemesinin tek eksenli basınç dayanımı ortalama bir değer olarak 30 MPa alınmıştır.

Hoek ve Brown [17] tarafından önerilen ve literatürde farklı kaya kökenlerindeki zayıf kaya kütleli için belirlenen  $m_i$  değerlerine bakılarak modellerde kullanılan kaya kütleli  $m_i$  değeri ortalama bir değer olarak 15 alınmıştır.

Kaya kütleli dayanım karakteristiğini tanımlayan Hoek-Brown'un  $m_b$ , s, a değerinin belirlenmesinde Hoek ve Brown [18] tarafından önerilen Hoek vd. [19] tarafından geliştirilen Eşitlik 10-12 kullanılmıştır.

$$m_b = m_i \exp\left(\frac{GSI-100}{28-14D}\right) \quad (10)$$

$$s = \exp\left(\frac{GSI-100}{9-3D}\right) \quad (11)$$

$$a = \frac{1}{2} + \frac{1}{6} (e^{-GSI/15} - e^{-20/3}) \quad (12)$$

Burada  $m_b$ ,  $m_i$ , s ve a Hoek-Brown sabitleri olup D ise patlatma hasarı ve gerilme gevşemesinden kaynaklı

örülenme faktörüdür. Zayıf kaya kütlelerinde mekanize veya patlatma yapılmadan gerçekleştirilen kazılarda kazı çevresindeki kaya kütlelerinde çok az zarar gözlenir [19]. Bu nedenle örülenme faktörü  $m_b$  ve  $s$  sabitlerinin belirlenmesinde 0 olarak alınmıştır.

Deformasyon modülünün ( $E_m$ ) belirlenmesinde ise ( $\sigma_{ci} < 100$  MPa için) Serafim ve Pereira [20] tarafından RMR değerine bağlı olarak önerilen eşitliğin modifiye edilmiş hali olan Eşitlik 13 kullanılmıştır [17].

$$E_m = \sqrt{\frac{\sigma_{ci}}{100}} 10^{((GSI-10)/40)} \quad (13)$$

Burada  $E_m$  deformasyon modülü (GPa),  $\sigma_{ci}$  kaya malzemesinin tek eksenli basınç dayanımı (MPa), GSI ise Hoek ve Brown [17] tarafından önerilen kaya kütlelerinin jeolojik dayanım indeksi değeridir. Kayma ve hacimsel esneme modüllerinin belirlenmesinde ise sırasıyla Eşitlik 14 ve 15 kullanılmıştır.

$$G = \frac{E_m}{2(1 + \nu)} \quad (14)$$

$$K = \frac{(1 + \nu)G}{(3/2)(1 - 2\nu)} \quad (15)$$

Burada  $G$  kayma modülü (GPa),  $K$  hacimsel esneme modülü (GPa) ve  $\nu$  Poisson oranıdır. Zayıf kaya kütlelerinde ortalama Poisson oranı 0,25 olarak alınmış ve buna göre hesaplamalar yapılmıştır. Modellenen zayıf kaya kütlelerinin veri olarak girilen mekanik ve elastik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

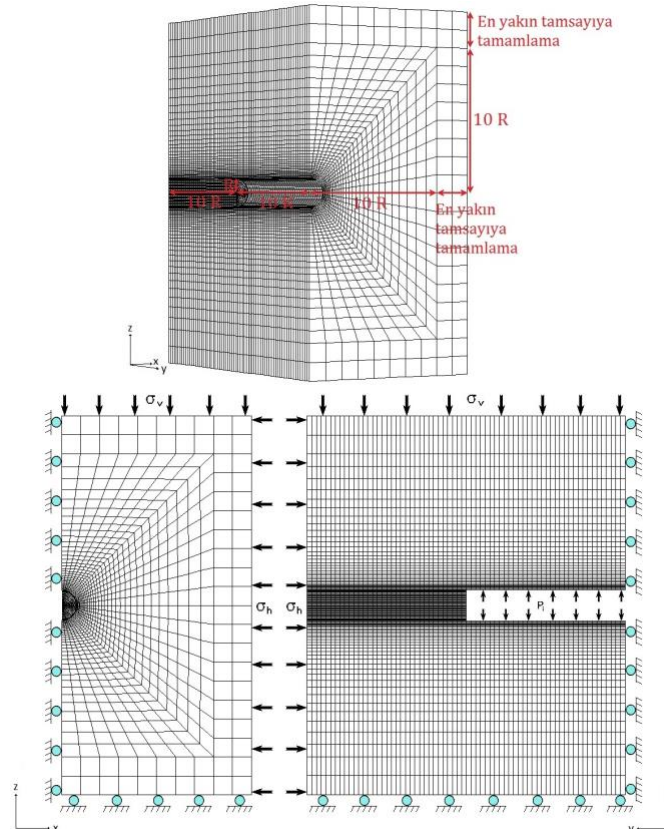
**Tablo 1.** Zayıf kaya kütlelerinin karakteristikleri

| Kaya kütle özellikleri |                     | Değerler |
|------------------------|---------------------|----------|
| Dayanım özelliği       | a                   | 0,53     |
|                        | $m_b$               | 1,03     |
|                        | s                   | 0,00024  |
|                        | $\sigma_{ci}$ (MPa) | 30       |
| Elastiklik özelliği    | G (GPa)             | 0,52     |
|                        | K (GPa)             | 0,87     |

## 2.2. Tünel kazı çapı ve derinlikleri

Tüneller kullanım amacına göre farklı kazı çaplarında açılmaktadır. İstanbul'da TBM ile açılan metro tünelleri genellikle 5,7 m segment iç çaplı ( $D_{i1}$ ) olarak kazılırken, atık su tünelleri 2,6 m segment iç çapında açılmaktadır [21, 22]. Son yıllarda metro tünellerine yapılan yatırımların artması nedeniyle bu çalışmada metro kazıları için kullanılan kazı çapı tercih edilmiş ve kazı çapı 6,63 m olan dairesel kesitli tüneller modellenmiştir.

Tüneller topoğrafik, jeolojik şartlar ve kullanım amacı göz önünde bulundurularak farklı derinliklerde açılmaktadır. Şehir içinde ulaşım amacıyla açılan metro tünelleri yayaların ulaşımı da göz önünde bulundurularak mümkün mertebe sığ derinliklerde olmaktadır. Dağ, tepe gibi zor engellerin aşılması için açılacak tünellerde ise bu derinlikler artmaktadır. Derinlik değişiminin tünel aynası çevresinde oluşacak deformasyona etkilerini araştırmak amacıyla 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 m derinliğe sahip tüneller modellenmiştir.



**Şekil 1.** Model ağları, sınır koşulları ve boyutları



### 2.3. Model koşulları

Modellerin doğru sonuçlar vermesi için kaya kütleleri özellikleri ve tünel geometrilerinin yanı sıra model ağ sayısı, model ağ boyutları ve sınır koşulları gibi model parametrelerinin de iyi belirlenmesi gerekmektedir.

Bu amaç doğrultusunda farklı model ağlarının ve model sınırlarının etkisinin incelendiği parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Model sınırları tünel yarıçapının 7-8 katı uzaklığında alındığında kenar ve köşe etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle model sınırı kazı yarıçapının yaklaşık 10 katı olarak alınmıştır. Model tünelin kazı eksenini yönündeki uzunluğu 68 m olarak seçilmiştir. Toplam kazının yapıldığı uzunluk ise kuvvetlerin dengeye ulaşmasına izin verecek boyutta tercih edilmiş olup 34 m'dir. Şekil 1'de kazısı tamamlanmış bir tünel modelinin model ağları, sınır koşulları ve boyutları verilmiştir.

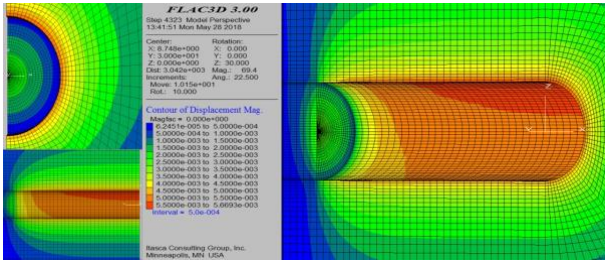
Modellenen tünel kazı çaplarının tam sayı olmaması ve model sınırlarının kazı yarıçapına bağlı olarak belirlenmesi nedeniyle sınır mesafeleri de tam sayı olmayacaktır. Bu nedenle x ve z yönlerinde model sınırlarını yarıçapın yaklaşık 10 katında tutabilmek

için küp model ağlar eklenmiş ve x ile z yönündeki mesafeler 40 m olarak belirlenmiştir.

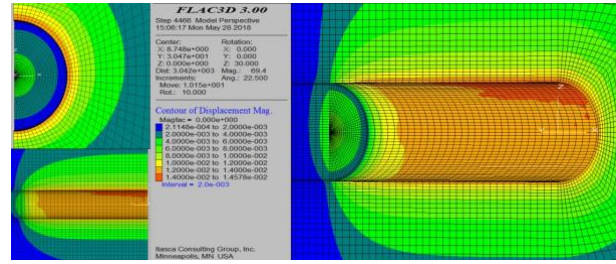
Model sınırlarına ise derinliğe bağlı olarak değişen arazi gerilmeleri uygulanmıştır. Brown ve Hoek [23] 0-3000 m aralığındaki derinliklerde düşey gerilme belirlenirken gerilme değişiminin 0,027 MPa/m olarak alınabileceğini ve arazi gerilmesinin Eşitlik 16 ile belirlenebileceğini vurgulamışlardır.

$$\sigma_v = 0,027 H \quad (16)$$

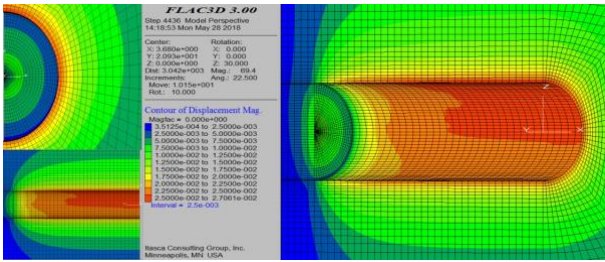
Modellerde arazi gerilmesinin hidrostatik olduğu varsayılmıştır. Hidrostatik koşullar altında yatay gerilme düşey gerilmeye eşit olup derinlik değişimine göre hesaplanan düşey gerilme değeri aynı zamanda yatay gerilme değeri olarak uygulanmıştır. 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 m derinlik için uygulanan düşey ve yatay gerilmeler sırasıyla 1,35; 2,7; 4,05; 5,4; 6,05 ve 8,1 MPa'dır. Farklı derinliklerde tahkimatsız açılan tüneller modellenmiştir. Dairesel kesitli yer altı açıklığı çevresinde oluşacak deformasyonlar kesit boyunca yaklaşık değerlerde olacağından tünel aynasının gerisine doğru birer metre aralıklarla tavan bölgesinden deformasyonlar kaydedilerek analizler gerçekleştirilmiştir.



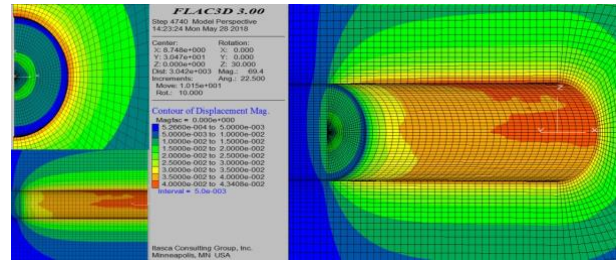
(a) 50 m



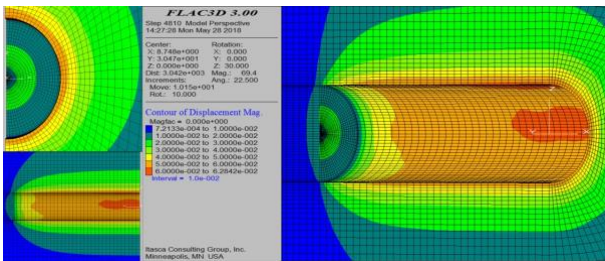
(b) 100 m



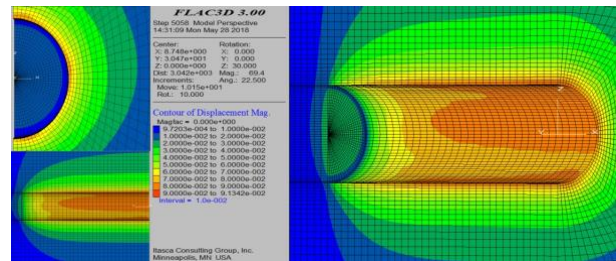
(c) 150 m



(d) 200 m



(e) 250 m



(f) 300 m

Şekil 2. Farklı derinliklerde açılmış tünel aynası çevresindeki deformasyon konturları

### 3. Bulgular

Üzerindeki kaya kütlelerinden kaynaklı yer altındaki birincil gerilmeler tünel kazısı sonrasında yerini ikincil gerilmelere bırakacak ve deformasyonlar söz konusu olacaktır. Araştırmacılar farklı yöntemler kullanarak önerdikleri LDP eşitlikleriyle tünel aynası çevresinde oluşan radyal deformasyonların tahmin edilebileceğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, kaya kütleleri parametreleri  $GSI=25$ ,  $\sigma_{ci}=30$  MPa ve  $m_i=15$  olan kaya kütlelerinde, 6,63 m kazı çapında sırasıyla 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 m derinlikte açılmış dairesel tüneller modellenmiştir. Tünelde oluşan deformasyonların konturları Şekil 2'de verilmiştir. Modellerin deformasyon konturlarına bakılacak olursa zayıf kaya kütlelerinde, aynı kazı çapında, farklı derinliklerde açılmış dairesel kesitli tünellerde deformasyonlar derinlik artışı ile artmaktadır. Derinlik artışı ile üzerindeki kaya kütlelerinden kaynaklı tünel çevresinde gerilme artışı söz konusu olacaktır. Gerilme artışı ise daha fazla deformasyonun meydana gelmesini sağlamaktadır. Tünel aynası önünde kazı yarıçapının yaklaşık 4 katı uzaklıkta deformasyon gözlenmekte ve tünel aynasına doğru yaklaşıldıkça bu artmaktadır. Yine aynı şekilde tünel aynasının arkasına doğru deformasyonlar artarak devam etmekte ve tünel kazı yarıçapının yaklaşık 8 katı mesafeden sonra sabit kalmaktadır.

Modellerden x, y ve z yönünde kaydedilen  $u_x$ ,  $u_y$  ve  $u_z$  deformasyonları kullanılarak radyal deformasyonlar ( $u_r$ ) hesaplanmıştır. Tünel tavanından birer metre aralıklarla kaydedilen veriler kullanılarak farklı derinlikler için uzunlamasına deformasyon profilleri oluşturulmuştur. Farklı derinliklerde açılmış dairesel kesitli bir tünel için sayısal modelleme verileri

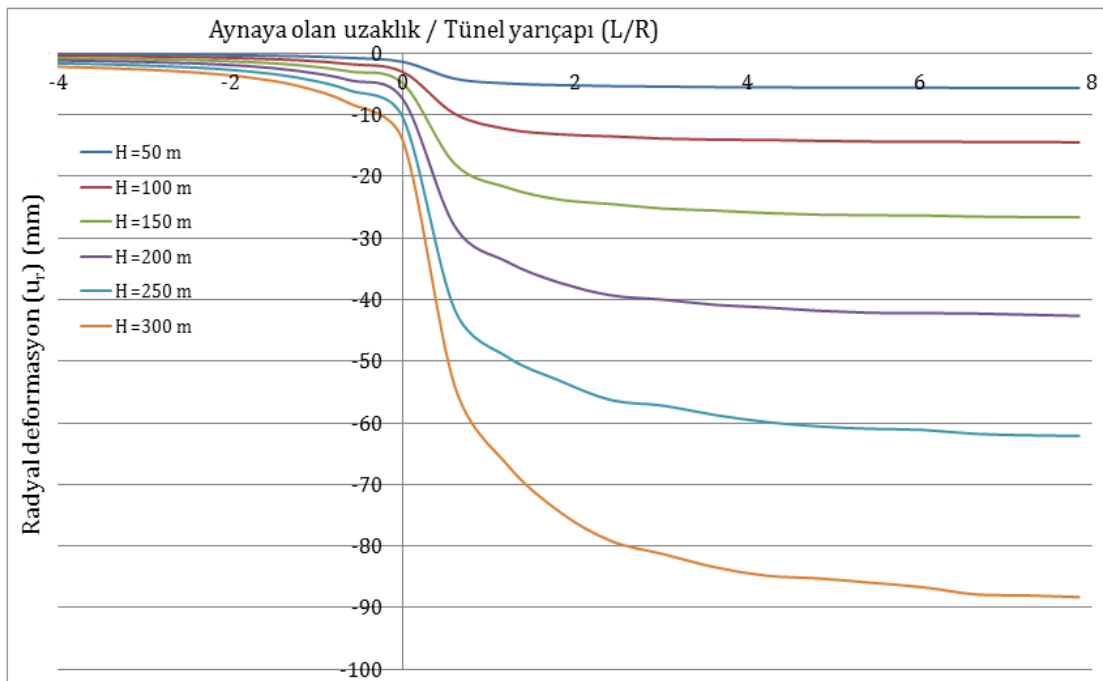
kullanılarak oluşturulmuş LDP eğrileri Şekil 3'te verilmiştir.

Derinlik artışı ile deformasyonlar artmasına rağmen deformasyon değişimini maksimum deformasyon ile oranlanırsa farklılık gözlenmemektedir. Bu nedenle radyal deformasyonlar tünel çevresindeki maksimum deformasyonla normalize edilmiştir. Bu hem derinlik ile tünel aynası çevresindeki deformasyon değişimini hem de literatürde önerilen eşitliklerle modellerin karşılaştırılmasını sağlayacaktır. Literatürde önerilen eşitlikler ve modellerden alınan veriler kullanılarak farklı derinlikler için oluşturulan LDP eğrileri Şekil 4'te verilmiştir.

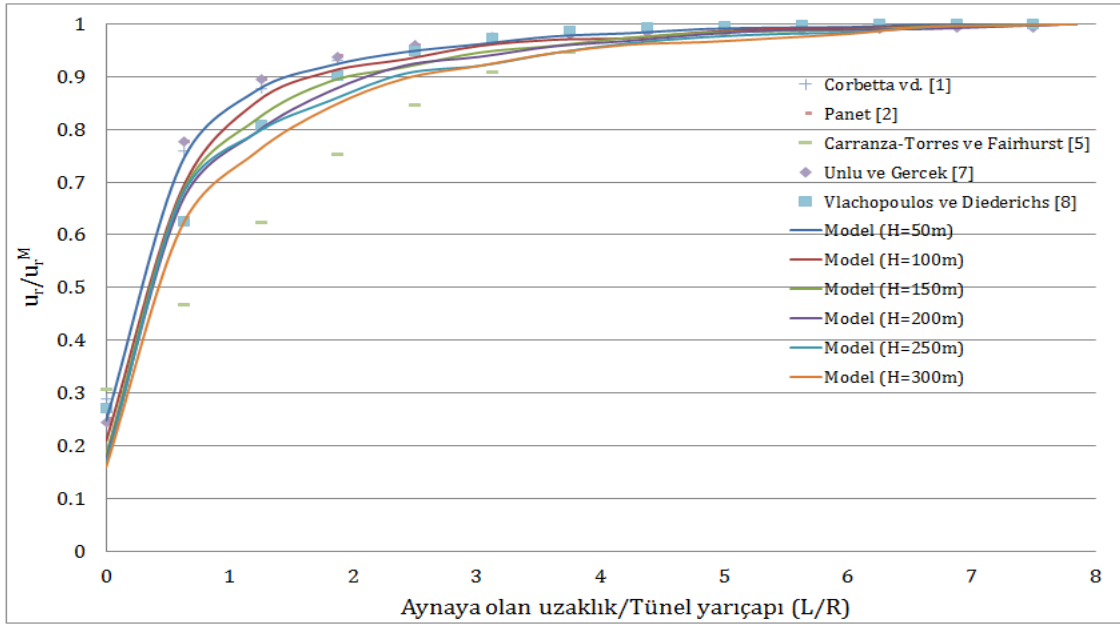
Farklı derinlikler için yapılan tünel modellerinde plastik zon yarıçapları 50 m'den 300 m'ye sırasıyla 3,49; 3,83; 4,28; 4,70; 5,10 ve 5,49 m'dir. Zayıf kaya kütlelerinde açılan bir tünelde derinlik artışı plastik zon yarıçapını artırdığı gibi Şekil 3 ve 4'ten görüleceği üzere radyal deformasyonlarda da dikkate değer artış olmaktadır. Radyal deformasyonun maksimum deformasyona oranı ise (normalize edilmiş radyal deformasyon) belli bir ölçüde azalmaktadır.

### 4. Tartışma ve Sonuç

Dairesel tünellerde tünel çevresindeki kaya kütlelerinde oluşan deformasyonların tahmini için farklı yöntemlerle önerilmiş eşitlikler bulunmaktadır. Bu eşitliklerle LDP eğrileri oluşturulabilirken o tünel çevresindeki maksimum deformasyon değeri düzlem-birim deformasyon analizi veya farklı yöntemlerle belirlenmektedir. Bu zaman alan bir işlem olduğu gibi sayısal modelleme yöntemleri daha kesin sonuçlar almamızı sağlayacaktır.



Şekil 3. Farklı derinliklerdeki LDP eğrileri



Şekil 4. LDP eğrilerinin karşılaştırılması

Bu çalışmada, dairesel kesitli tünel çevresinde oluşacak deformasyonların belirlenmesi için kullanılan eşitliklerin modellerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda zayıf kaya kütlelerinde, 6,63 m kazı çapında açılan farklı derinliklerdeki dairesel kesitli tüneller modellenmiştir.

Araştırmaya konu olan tüneller dairesel olduğu için simetriden dolayı kesitin yarısı modellenmiştir. Tünel çevresindeki deformasyon konturları çalışma içerisinde verilmiş olup tünel tavanından birer metre aralıklarla kaydedilen veriler kullanılarak oluşturulan LDP eğrisi önerilen eşitliklerle karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Gerilme-birim deformasyon ilişkisi kullanılarak sonlu farklar yöntemiyle tünel aynası çevresinde oluşan deformasyonlar modellenebilir.
- Ayna arkasına doğru gidildikçe deformasyonlar artmakta ve tünel yarıçapının yaklaşık 8 katı mesafede bu deformasyonlar maksimum değere ulaşmaktadır.
- Tünellerin açılacağı derinliklerdeki artış arazi gerilmelerinin artmasına neden olduğu gibi ayna tavanında meydana gelecek deformasyonların da artmasına neden olmaktadır.
- Derinlik artışı ile plastik zon yarıçapı artmasına rağmen maksimum deformasyon ile normalize edilmiş radyal deformasyonlar azalmaktadır.
- LDP eğrilerinin oluşturulmasında literatürde önerilerin eşitlikler yerine sayısal modelleme yöntemlerinin kullanılması daha net sonuçların alınmasını sağlayacaktır.

#### Teşekkür

Çalışmaya ÖYP-05714-DR-14 No'lu Proje ile maddi destek sağlayan SDÜ ÖYP Kurum Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

#### Kaynakça

- [1] Corbetta, F., Bernaud, D., Nguyen-Minh, D., 1991. Contribution á la Méthode Convergence-Confinement Parle Principe de la Similitude. Rev Fr Géotech, 54 (1991), 5-11.
- [2] Panet, M., 1995. Calcul des Tunnels par la Methodede Convergence-Confinement. Presses de l'ENPC, Paris.
- [3] Panet, M., Guenot, A., 1982. Analysis of Convergence Behind the Face of a Tunnel. Proceedings of the International Symposium on Tunneling, London, 197-204.
- [4] Panet, M., 1993. Understanding Deformations in Tunnels. Comprehensive Rock Engineering, 1 (1993), 663-690.
- [5] Carranza-Torres, C., Fairhurst, C., 2000. Application of the Convergence Confinement Method of Tunnel Design to Rock Masses that Satisfy the Hoek-Brown Failure Criterion. Tunnelling and Underground Space Technology, 15:2 (2000), 187-213.
- [6] Hoek, E., 1999. Personal communication conducted by Carranza-Torres and Fairhurst. Taken from Carranza-Torres and Fairhurst (2000)'s paper.
- [7] Chern, J.C., Shiao, F.Y., Yu, C.W., 1998. An Empirical Safety Criterion for Tunnel Construction. Proceedings of the Regional Symposium on Sediment Rock Engineering, Taipei, 222-227.
- [8] Unlu, T., Gercek, H., 2003. Effect of Poisson's Ratio on the Normalized Radial Displacements Occurring Around the Face of a Circular Tunnel. Tunnelling and Underground Space Technology, 18 (2003), 547-553.

- [9] Vlachopoulos, N., Diederichs, M.S., 2009. Improved Displacement Profiles for Convergence Confinement Analysis of Deep Tunnels. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 42 (2009), 131-146.
- [10] Basarir, H., Genis, M., Ozarslan, A., 2010. The Analysis of Radial Displacements Occurring Near the Face of a Circular Opening in Weak Rock Mass. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 47 (2010), 771-783.
- [11] FLAC3D, 2005. Manuals, FLAC3D Version 3.0. Itasca Consulting Group, Inc., Mill Place, Minnesota.
- [12] Karpuz, C., Hindistan, M.A., 2006. Kaya Mekaniği İlkeleri, Uygulamaları. TMMOB Maden Müh. Odası Yay., Eylül 2006, Ankara, 346 s.
- [13] Bieniawski, Z.T., 1973. Engineering Classification of Jointed Rock Masses. *Trans S Afr Inst Civ Eng*, 15 (1973), 335-344.
- [14] Barton, N.R., Lien, R., Lunde, J, 1974. Engineering Classification of Rock Masses for the Design of Tunnel Support. *Rock Mechanics*, 6:4 (1974), 189-239.
- [15] Hoek, E., Marinos, P., Benissi, M., 1998. Applicability of the Geological Strength Index (GSI) Classification for Weak and Sheared Rock Masses-the Case of the Athens Schist Formation. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 57:2 (1998), 151-160.
- [16] Bieniawski, Z.T., 1989. *Engineering Rock Mass Classifications*. Wiley, New York, 251 s.
- [17] Hoek, E., Brown, E.T., 1997. Practical Estimates or Rock Mass Strength. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 34:8 (1997), 1165-1186.
- [18] Hoek, E., Brown, E.T., 1988. The Hoek-Brown Failure Criterion-1988 Update. *Proceedings 15th Canadian Rock Mechanics Symposium*, Toronto, 31-38.
- [19] Hoek, E., Carranza-Torres, C. and Corkum, B. 2002. The Hoek-Brown Failure Criterion - 2002 Edition. *Proc. NARMS-TAC*, 267-273.
- [20] Serafim, J.L., Pereira, J.P., 1983. Consideration of the Geomechanical Classification of Bieniawski. *Proceedings of International Symposium on Engineering Geology and Underground Construction*, 1 (II), Lisbon, 33-44.
- [21] Teknik Rapor, 2016. TBM Hat Tünelleri Ø 5.7m İç Çaplı Segment Kaplama Teknik Raporu. Dudullu-Bostancı Metrosu İnşaat ve Elektromekanik İşleri, Yer Altı Aktarma Merkezleri (otoparklar), Depo Alanı ile Yönetim Binası ve Kontrol Merkezi İnşaatı, 07.10.2016, 250 s.
- [22] NTF PTK, 2008. NTF firmasına Ait Proje Tanıtım Kitapçığı. Beykoz-Kavacık Paşabahçe Tünel Yapımı, 250 s.
- [23] Brown, E.T., Hoek, E., 1978. Trends in Relationships Between Measured and in Situ Stresses and Depth. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 15:4 (1978), 211-215.

## Türkiye’deki İllerin Yaşam Endekslerine Göre Kümeleneşmesi

Hasan BULUT

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 55200, Samsun  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6924-9651>)

(Alınış / Received: 16.07.2018, Kabul / Accepted: 29.01.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 19.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Yaşam memnuniyeti,  
Kümeleme analizi,  
Küme geçerlilik indeksleri,  
EM kümeleme,  
K ortalamalar

**Özet:** Kümeleme analizi çok değişkenli veri yapısına sahip gözlemleri benzerlik ya da farklılık ölçütlerine bakarak sınıflamayı amaçlayan yöntemler topluluğu olarak tanımlanabilir. Kümeleme analizinde elde edilen kümelerin kendi içinde homojen, kümeler arasının ise heterojen olması istenir. Bu çalışma, ülkemizdeki illerin yaşam memnuniyet endeks değerlerine göre kümeleneşmesini amaçlamaktadır. Çalışmada kullanılan endeks değerleri Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından 2015 yılında yürütölen ve sonuçları 2016 yılında açıklanan “İllerde Yaşam Endeksi” çalışmasından elde edilmiştir. Çalışmada 11 endeks değeri illere ait memnuniyet göstergeleri olarak alınmıştır ve elde edilen çok değişkenli veri yapısı kullanılarak iller kümeleneşmiştir. Ayrıca çalışmada küme sayısının ve kümeleme yönteminin belirlenmesinde küme geçerlilik indekslerinden yararlanılmıştır.

## The Clustering of Cities in Turkey According to Indexes of Life Satisfaction

### Keywords

Life satisfaction,  
Cluster analysis,  
Cluster validation index,  
EM clustering,  
K means clustering

**Abstract:** Cluster analysis can be defined as the group of methods which aim to classify multivariate observations by being used similarity/dissimilarity measures between observations. In cluster analysis, it is wanted that within clusters are homogeneous and between clusters are heterogeneous. In this study, clustering of cities in Turkey is aimed according to life satisfaction index values. The index values used in study are obtained from results of “Life Satisfaction in Cities” study which are performed by TÜİK in 2015 and declared in 2016. In study, 11 index values are taken as satisfaction indicators of cities and the cities are clustered by using obtained multivariate data. Moreover, cluster validation indexes are used to determine cluster number and cluster method.

### 1. Giriş

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından 2015 yılında yürütölen “İllerde Yaşam Endeksi” çalışmasının sonuçları 2016 yılında kamuoyu ile paylaşılmıştır. İllerde yaşam endeksi çalışması; konut, çalışma hayatı, gelir ve servet, sağlık, eğitim, çevre, güvenlik, sivil katılım, altyapı hizmetlerine erişim, sosyal yaşam ve yaşam memnuniyeti olmak üzere illerdeki yaşamı 11 farklı endeks değeri ile ele almaktadır. Endeksler 0 ile 1 arasında değer almakta ve 1’e yaklaştıkça daha iyi bir yaşam düzeyini ifade etmektedir [1].

TÜİK yaptığı çalışmada 41 göstergelyi kullanarak 11 endeks değerini, bu 11 endeks değerini kullanarak da tek bir “İllerde Yaşam Endeksi” değerini bileşik endeks yaklaşımı ile hesaplamıştır. Bileşik endekslerin hesaplanmasında da Min-Max yönteminden yararlanmıştır. Min-Max yöntemi ile

endeks değerleri 0-1 aralığında normalize edilmiştir [1].

TÜİK’in yapmış olduğu bu çalışmadan sonra literatürde konu ile ilgili farklı yaklaşımlar kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Aydın ve Ertürk [2] yaptıkları çalışmalarında, TÜİK’in il bazında yapmış olduğu çalışmaya dayanarak, İstatistik Bölge Birimleri Sınıflandırması (İBBS) Düzey-2’de yer alan 26 İstatistik bölge birimlerini yaşam memnuniyet endekslerine göre karşılaştırmışlardır. Aydın ve Yalçın [3] ise Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde yer alan 9 ili yaşam memnuniyetlerine göre çok boyutlu ölçekleme tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Alpaykut [4] ülkemizdeki illerin yaşam memnuniyetini temel bileşenler analizi kullanarak elde ettiği temel bileşenlere göre TOPSİS yöntemi ile sıralamış ve bu sonuçları TÜİK’in yapmış olduğu memnuniyet sıralaması ve Sosyo-Ekonomik



Gelişmişlik Endeksi (SEGE)-2011 sıralaması ile karşılaştırmıştır.

Ayrıca ülkemizde illerin kümelmesini konu alan çalışmalar sıklıkla gerçekleştirilmektedir. Buna göre Atalay ve Tortum [5] 1997-2006 yılları arasında şehir dışında yaşanan trafik kazalarındaki ölüm ve yaralanma oranlarına göre illeri k-ortalamlar ve bulanık c-ortalamlar algoritmaları ile 5 kümeye ayırmışlardır. Çelik [6] ülkemizdeki illeri 2010 yılına ait 10 sağlık göstergesine göre 7,10 ve 15 kümeye ayırmıştır. Benzer bir çalışmada Tekin [7] illeri 2013 yılına ait 16 sağlık göstergesi bakımından Ward kümeleme algoritması ile 5, 7, 11, 13 ve 21 kümeye ayırmıştır. Kandemir [8] ise ülkemizdeki illeri bulanık kümeleme yöntemiyle 2016 yılına ait konaklama istatistiklerini dikkate alarak kümelemiştir.

Bu çalışmanın temel amacı ise ülkemizde bulunan illeri, 11 farklı endeks bakımından almış oldukları değerlerden oluşan çok değişkenli veri yapısına dayanarak kümelemektir. Kümeleme analizinde en önemli sorunlardan birisi olan küme sayısı belirleme sırasında küme geçerlilik endekslerinden yararlanılmıştır. Ayrıca çalışmada çok değişkenli gözlemlerin kümelmesi amacıyla hiyerarşik olmayan kümeleme algoritmalarından birisi olan k-ortalamlar yöntemi ve karma çok değişkenli normal modele dayanan EM kümeleme algoritmasından yararlanılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Literatürde çok sayıda kümeleme algoritması mevcuttur. Bu çalışmada modele dayalı algoritmalar EM algoritması ile en popüler kümeleme yöntemi olan k-ortalamlar algoritması kullanılmıştır. Bu bölümde söz konusu algoritmalar tanıtılmıştır. Ayrıca kullanılacak kümeleme yöntemi ve küme sayısına karar vermek için kullanılacak küme geçerlilik endeksleri de bu bölümde tanıtılmıştır.

### 2.1. K ortalamlar kümeleme algoritması

En sık kullanılan hiyerarşik olmayan kümeleme yöntemi k-ortalamlar algoritmasıdır. Bu algoritmada küme sayısının önceden bilinmesi gerekir. Algoritmanın amacı, başlangıç çekirdeklerine bağlı olarak elde edilen kümelerin içi homojen ve kümeler arası heterojen olacak şekilde bir kümeleme yapısını elde etmektir. Algoritma adımları genel olarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

- k tane küme çekirdeği belirlenir.
- Gözlemler kendisine en yakın olan çekirdeğin olduğu kümeye atanır.
- Kümeye atanmış elemanların ortalama vektörü hesaplanarak küme çekirdekleri güncellenir. Eğer bir gözlem için kendi bulunduğu kümenin çekirdeğinden daha yakın bir çekirdek mevcut ise, gözlem yakın olan kümeye aktarılır.

iv. Tüm geçişler durana kadar Adım (iii) tekrarlanır [9].

Algoritmanın sonuçları küme sayısına ve başlangıç küme çekirdeklerine bağlıdır. Küme sayısının seçimi için Bölüm 2.3'de verilen küme geçerlilik endekslerinden yararlanılabilir.

Başlangıç küme çekirdeklerinin belirlenmesi için ise,

- k çekirdeğin rastgele belirlenmesi
- İlk k gözlemin çekirdek olarak alınması
- Karşılıklı olarak en uzak olan k gözlemin çekirdek olarak alınması
- Öncelikle hiyerarşik kümeleme algoritmalarından biri kullanılarak, elde edilen küme merkezlerinin k çekirdek olarak alınması. yaklaşımları önerilmiştir [9,10].

### 2.2. EM kümeleme algoritması

Daha önce tanıtılan k ortalamlar algoritması hiyerarşik olmayan bir algoritmadır. Bu bölümde modele dayalı bir kümeleme algoritması olan EM (Expectation-Maximization) algoritması tanıtılacaktır. Modele dayalı yaklaşım verinin karma bir dağılımdan (genellikle karma çok değişkenli normal dağılımdan) geldiğini varsayar. Bir başka deyişle, her küme farklı bir çok değişkenli dağılıma sahip olarak bir araya gelmiş ve böylece karma dağılımlı bir veri seti elde edilmiş olur. EM algoritması bu karma dağılım modelleri için sıklıkla kullanılmaktadır [10,11].

$X_1, X_2, \dots, X_n$  karma çok değişkenli normal modelden çekilmiş n birimlik bir örneklem olsun. Bu örneklemin çekildiği karma çok değişkenli normal dağılım modeli:

$$f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\theta}) = \sum_{g=1}^k \pi_g f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta}_g) \quad (1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $\pi_g > 0$  karışım parametresi olarak adlandırılır ve  $g.nci$  kümeye ait gözlemlerin tüm gözlemler içindeki oranını ifade eder. Ayrıca  $\boldsymbol{\theta}_g$   $g.nci$  kümeye ait çok değişkenli normal dağılımın parametre vektörüdür. EM kümeleme yaklaşımında  $(X_1, X_2, \dots, X_n)$  verisi tamamlanmamış veri olarak adlandırılır. Bu nedenle veriye etiket değişkeni adı verilen bir  $Z$  değişkeni ilave edilir.

Bu etiket değişkeni  $Z = \{Z_1, Z_2, \dots, Z_n\}$  ve  $Z'_i = [z_{1i}, z_{2i}, \dots, z_{ki}]$  şeklinde tanımlanır.  $z_{gi} = 1$  olması,  $i.nci$  gözlemin  $g.nci$  kümede olduğu anlamına gelir ve aksi halde  $z_{gi} = 0$  olacaktır.  $X_i$  gözlem vektörlerinden oluşan veriye etiket değişkeni de eklenerek tamamlanmış veri seti elde edilir  $\{X_1, X_2, \dots, X_n, Z_1, Z_2, \dots, Z_n\}$  ve bu tamamlanmış verinin olabilirlik fonksiyonu:

$$L = f(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, \dots, z_n; \pi, \theta) \\ = \prod_{i=1}^n \prod_{g=1}^k [\pi_g f(x; \theta_g)]^{z_{gi}} \quad (2)$$

şeklinde tanımlanır. Böylece log olabilirlik fonksiyonu da Denklem 3.'de verildiği gibi yazılabilir:

$$\ln L(\pi, \theta; x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, \dots, z_n) \\ = \sum_{i=1}^n \sum_{g=1}^k z_{gi} \ln[\pi_g f(x; \theta_g)] \quad (3)$$

EM algoritmasında amaç;  $\ln L$  log olabilirlik fonksiyonunun değerini maksimum yapan  $z_{gi}$  değerlerini bulmaktır. Bu  $z_{gi}$  değerleri gözlemlerin hangi kümede olduğunu ifade ettiği için, bu değerlerin bulunması ile gözlemler de kümeleneceklerdir. EM algoritması E (Expectation) ve M (Maximization) adımlarından oluşan iteratif bir algoritmadır.

**E Adımı:**  $z_{gi}$  değerleri bilinmediğinden dolayı bunun yerine  $z_{gi}$ 'nin Bayes teoremine göre Denklem 4'deki gibi hesaplanan şartlı beklenen değeri  $E(z_{gi} | x; \pi, \theta)$  kullanılır.

$$\hat{z}_{gi} = E(z_{gi} | x; \pi, \theta) = \frac{\pi_g f(x; \theta_g)}{\sum_{g=1}^k \pi_g f(x; \theta_g)} \quad (4)$$

Algoritmanın bu adımında Denklem 4.'de verilen şartlı beklenen değer bulunur.

**M Adımı:** Bu adımda Denklem 5. ile verilen  $\ln L$  log-olabilirlik fonksiyonu;

$$\widetilde{\ln L}(\pi, \theta; x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, \dots, z_n) \\ = \sum_{i=1}^n \sum_{g=1}^k \hat{z}_{gi} \ln[\pi_g f(x; \theta_g)] \quad (5)$$

$\sum_{g=1}^k \pi_g = 1$  kısıtı altında maksimize edilerek parametreler güncellenir. EM yaklaşımı iteratif bir algoritmadır ve log-olabilirlik değeri durağanlaşana kadar devam eder [10,11].

### 2.3. Küme geçerlilik endeksleri

Küme sayısı ve kümeleme yönteminin belirlenmesi amacıyla literatürde önerilmiş olan çok sayıda küme geçerlilik endeksi vardır. Bu endekslerden bazıları bu alt bölümde tanıtılmıştır.

**i. Bağlanırlık endeksi (connectivity index):** Bu endeks değeri bir gözleme en yakın olan gözlemlerin başka bir kümede olduğu durumda büyüdüğü bir yaklaşım sunar.  $nn_{i(j)}$ ,  $i_{nci}$  gözleme  $j_{nci}$  en yakın komşu olarak tanımlansın. Bağlanırlık (Connectivity) endeksi Denklem 6.'da verildiği gibi tanımlanır.

$$Conn(C) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^L x_{i,nn_{i(j)}} \quad (6)$$

Burada L kaç komşuluğa bakılacağına karar veren bir parametre değeri ve  $x_{i,nn_{i(j)}}$

$$x_{i,nn_{i(j)}} = \begin{cases} 0 & , \quad i \text{ ve } nn_{i(j)} \text{ aynı kümede} \\ 1/j & , \quad i \text{ ve } nn_{i(j)} \text{ farklı kümede} \end{cases} \quad (7)$$

olup, her bir gözlem için hesaplanır. Buna göre bağlanırlık endeksi sıfırdan sonsuza kadar değer alır ve en küçük olması istenir [12,13].

**ii. Silüet genişlik endeksi (silhouette width):** Silüet genişliği her bir gözlemin silüet değerinin ortalamasıdır.  $i_{nci}$  gözlemin silüet değeri

$$S(i) = \frac{b_i - a_i}{\max(a_i, b_i)} \quad (8)$$

şeklinde hesaplanır. Burada  $a_i$ ,  $i_{nci}$  gözlem ile aynı kümede olan gözlemler arasındaki uzaklıklar ortalamasıdır. Daha sonra eldeki tüm kümeler için  $d(x_i, C_j)$  ( $j = 1, 2, \dots, k$ ) uzaklıkları hesaplanır. Bu uzaklıklardan en küçüğü  $b_i$  olarak alınır. Silüet genişliği  $[-1, 1]$  aralığında değerler alır ve maksimum olması istenir [13,14].

**iii. Dunn endeksi:** Dunn endeksi gözlemlerin diğer kümelere bulunan gözlemler ile en küçük uzaklığının küme içinde bulunan gözlemlerin aralarındaki en büyük uzaklığa oranlanması ile bulunur ve Denklem 9.'daki gibi hesaplanır.

$$D(C) = \frac{\min_{x_i \in C_{m_1}, x_j \in C_{m_2}} d(x_i, x_j)}{\max_{x_i, x_j \in C_m} d(x_i, x_j)}, \quad m_1 \neq m_2 = 1, 2, \dots, k \quad (9)$$

Dunn endeksi de tıpkı Bağlanırlık endeksi gibi sıfırdan sonsuza kadar değerler alabilmektedir. Ancak Bağlanırlık endeksinin aksine, Dunn endeksinin büyük olması elde edilen kümeleme sonucunun daha iyi olduğunu göstermektedir [12,13].

### 3. Bulgular

Bu çalışmada kullanılan veri seti 81 il için TÜİK tarafından yayınlanan 11 endeks değerinden oluşmaktadır ve bu endeks değerlerine göre illerin kümeleneceği amaçlanmıştır. Bu endeks değerleri Tablo 1.'de verilmiş olup, ilgili veri seti Türkiye İstatistik Kurumu'nun web sayfasından alınmıştır [1].

Kümeleme analizinde modele dayalı EM algoritması ve hiyerarşik olmayan algoritmalar k-ortalama yöntemini kullanıldığından dolayı hangi algoritma sonucunun daha geçerli olacağı ve kullanılacak küme



sayısının değeri, Bölüm 2.3'te tanımlanan küme geçerlilik endekslerine dayanarak belirlenmiştir. Farklı kümeleme algoritması ve küme sayısı için küme geçerlilik endeks değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2.'ye göre Silüet ve Bağlılık endeks değerleri 2 küme ile EM algoritmasının ve Dunn endeksi de 5 küme ile k-ortalamlar yönteminin kullanılmasını önermişlerdir. Dolayısıyla bu çalışmada iki farklı kümeleme yapısı elde edilmiş ve yorumlanmıştır. Bu değerlere dayanarak çizilen ve Şekil 1'de verilen grafikler yardımıyla da en uygun yöntem ve küme sayısı rahatlıkla belirlenebilecektir.

Küme sayısını 2 olarak EM algoritması ile illerin endekslerine göre kümelene sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Tablo 3'e göre ülkemizdeki iller yaşam kalitesini belirleyen 11 endeks yönünden iki gruba

ayrılmaktadır. Küme 2'de bulunan iller genellikle ülkemizin Doğu ve Güneydoğu bölgelerinde yer almaktadır. Kümelere ait memnuniyet endeks değerlerinin ortalamaları ise Tablo 5'te verilmiştir.

**Tablo 1.** Çalışmada kullanılan Endeksler.

| Kod      | Endeks Adı                          |
|----------|-------------------------------------|
| $X_1$    | Konut Endeksi                       |
| $X_2$    | Çalışma Hayatı Endeksi              |
| $X_3$    | Gelir ve Servet Endeksi             |
| $X_4$    | Sağlık Endeksi                      |
| $X_5$    | Eğitim Endeksi                      |
| $X_6$    | Çevre Endeksi                       |
| $X_7$    | Güvenlik Endeksi                    |
| $X_8$    | Sivil Katılım Endeksi               |
| $X_9$    | Altyapı Hizmetlerine Erişim Endeksi |
| $X_{10}$ | Sosyal Yaşam Endeksi                |
| $X_{11}$ | Yaşam Memnuniyeti Endeksi           |

**Tablo 2.** Küme Geçerlilik endeksleri ile kümeleme yöntemi ve küme sayısına karar verilmesi

| Küme Sayısı | Silüet Endeksi |        | Bağlılık Endeksi |        | Dunn Endeksi |       |
|-------------|----------------|--------|------------------|--------|--------------|-------|
|             | k Ort.         | EM     | k Ort.           | EM     | k Ort.       | EM    |
| k=2         | 0.436          | 0.443* | 29.59            | 26.94* | 0.222        | 0.168 |
| k=3         | 0.257          | 0.252  | 79.79            | 86.07  | 0.194        | 0.135 |
| k=4         | 0.235          | 0.237  | 95.47            | 94.05  | 0.230        | 0.250 |
| k=5         | 0.228          | 0.230  | 115.43           | 112.78 | 0.260*       | 0.205 |
| k=6         | 0.189          | 0.215  | 137.38           | 136.10 | 0.201        | 0.182 |
| k=7         | 0.201          | 0.206  | 141.75           | 141.51 | 0.182        | 0.218 |
| k=8         | 0.190          | 0.200  | 152.20           | 151.26 | 0.224        | 0.218 |
| k=9         | 0.187          | 0.189  | 163.02           | 156.65 | 0.182        | 0.235 |
| k=10        | 0.203          | 0.186  | 163.81           | 166.27 | 0.195        | 0.235 |

\*İlgili kritere göre Optimal küme sayısı ve kümeleme yöntemi

**Tablo 3.** EM algoritmasına göre illerin kümelenmesi

|            |           |                |               |
|------------|-----------|----------------|---------------|
| Küme 1     | Adana     | Afyonkarahisar | Aksaray       |
|            | Amasya    | Ankara         | Antalya       |
|            | Artvin    | Aydın          | Balıkesir     |
|            | Bartın    | Bayburt        | Bilecik       |
|            | Bolu      | Burdur         | Bursa         |
|            | Çanakkale | Çankırı        | Çorum         |
|            | Denizli   | Düzce          | Edirne        |
|            | Elazığ    | Erzincan       | Erzurum       |
|            | Eskişehir | Gaziantep      | Giresun       |
|            | Gümüşhane | Hatay          | Isparta       |
|            | İstanbul  | İzmir          | Kahramanmaraş |
|            | Karabük   | Karaman        | Kastamonu     |
|            | Kayseri   | Kırıkkale      | Kırklareli    |
|            | Kırşehir  | Kocaeli        | Konya         |
|            | Kütahya   | Malatya        | Manisa        |
|            | Mersin    | Muğla          | Nevşehir      |
|            | Küme 2    | Niğde          | Ordu          |
| Sakarya    |           | Samsun         | Sinop         |
| Sivas      |           | Tekirdağ       | Tokat         |
| Trabzon    |           | Tunceli        | Uşak          |
| Yalova     |           | Yozgat         | Zonguldak     |
| Adıyaman   |           | Ağrı           | Ardahan       |
| Batman     |           | Bingöl         | Bitlis        |
| Diyarbakır |           | Hakkari        | İğdır         |
| Kars       |           | Kilis          | Mardin        |
| Muş        |           | Osmaniye       | Siirt         |
| Şanlıurfa  | Şırnak    | Van            |               |

Ayrıca illerin kümelenme yapısı Türkiye Siyasi Haritası üzerinde Şekil 2'deki gibi verilmiştir. Bu harita ile ülkemizdeki illerin memnuniyet ya da memnuniyetsizlik durumunun bölgesel bir soruna da işaret ettiği rahatlıkla görülmektedir.

Küme 1 ve Küme 2'de bulunan illerin endeksler bakımından aldıkları değerlerin ortalamaları arasında fark olup-olmadığı da incelenmiştir.

Öncelikle kümeler için her bir endeks bakımından normallik testleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Normallik varsayımını sağlayan ( $X_2, X_4, X_5, X_6, X_{10}$  ve  $X_{11}$ ) endeksler için t testi, varsayımı sağlamayan endeksler için ise Mann-Whitney testi kullanılmış ve elde edilen p değerleri Tablo 5'te ilave bir sütun olarak EM algoritmasına ait sonuçlara

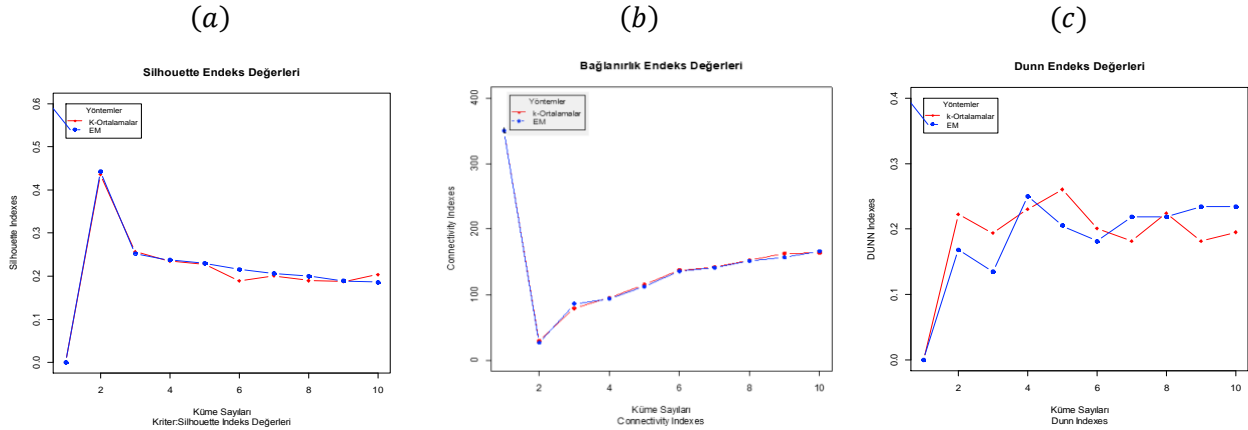
eklenmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında Küme 1 ve Küme 2 arasında sadece Güvenlik Endeksi ( $X_7$ ) ve Yaşam Memnuniyeti Endeksi ( $X_{11}$ ) bakımından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olmadığı görülmektedir. Küme 2'de yer alan illerin ülkemizin Doğu ve Güneydoğu bölgesinde yer alması ve bölgede yaşanan terör olayları düşünüldüğünde elde edilen bu sonuç oldukça çarpıcıdır. Diğer tüm endeksler yönünden Küme 1, Küme 2'ye göre daha yüksek değere sahiptir.

Küme sayısını 5 alarak k ortalamalar algoritması ile illerin endekslerine göre kümelenme sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6'ya göre ülkemizdeki iller yaşam memnuniyetini ölçen 11 endeks yönünden beş gruba ayrılmaktadır. Bu gruplarda, bir başka deyişle kümelerde, yer alan iller Türkiye siyasi haritası üzerinde Şekil 3'deki gibi gösterilebilir.

**Tablo 4.** Normallik testlerine ait sonuçlar

| Endeks   | EM Kümeleme Sonucu |           |                  |           |                  | k-ortalamlar Kümeleme Sonucu |                  |           |                  |           |                  |           |                  |           |       |  |
|----------|--------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|------------------------------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|-------|--|
|          | Küme1              |           | Küme2            |           | Test İstatistiği | p- değeri                    | Küme1            |           | Küme2            |           | Küme3            |           | Küme4            |           | Küme5 |  |
|          | Test İstatistiği   | p- değeri | Test İstatistiği | p- değeri |                  |                              | Test İstatistiği | p- değeri | Test İstatistiği | p- değeri | Test İstatistiği | p- değeri | Test İstatistiği | p- değeri |       |  |
| $X_1$    | 0.95               | 0.02      | 0.97             | 0.86      | 0.92             | 0.02                         | 0.96             | 0.73      | 0.96             | 0.67      | 0.95             | 0.66      | 0.98             | 0.93      |       |  |
| $X_2$    | 0.98               | 0.29      | 0.96             | 0.67      | 0.97             | 0.45                         | 0.97             | 0.90      | 0.95             | 0.49      | 0.92             | 0.34      | 0.94             | 0.62      |       |  |
| $X_3$    | 0.95               | 0.02      | 0.98             | 0.96      | 0.96             | 0.27                         | 0.97             | 0.87      | 0.84             | 0.01      | 0.89             | 0.17      | 0.90             | 0.39      |       |  |
| $X_4$    | 0.98               | 0.32      | 0.96             | 0.51      | 0.97             | 0.54                         | 0.85             | 0.03      | 0.95             | 0.36      | 0.88             | 0.12      | 0.96             | 0.85      |       |  |
| $X_5$    | 0.98               | 0.38      | 0.99             | 0.99      | 0.98             | 0.85                         | 0.95             | 0.65      | 0.94             | 0.26      | 0.98             | 0.97      | 0.94             | 0.70      |       |  |
| $X_6$    | 0.98               | 0.41      | 0.95             | 0.37      | 0.96             | 0.28                         | 0.88             | 0.06      | 0.98             | 0.92      | 0.88             | 0.13      | 0.92             | 0.49      |       |  |
| $X_7$    | 0.96               | 0.02      | 0.98             | 0.93      | 0.92             | 0.02                         | 0.92             | 0.29      | 0.98             | 0.95      | 0.95             | 0.62      | 0.87             | 0.22      |       |  |
| $X_8$    | 0.92               | 0.00      | 0.95             | 0.48      | 0.89             | 0.00                         | 0.90             | 0.13      | 0.92             | 0.15      | 0.91             | 0.28      | 0.85             | 0.16      |       |  |
| $X_9$    | 0.94               | 0.00      | 0.98             | 0.93      | 0.97             | 0.38                         | 0.94             | 0.45      | 0.90             | 0.06      | 0.94             | 0.58      | 0.95             | 0.70      |       |  |
| $X_{10}$ | 0.98               | 0.37      | 0.92             | 0.14      | 0.95             | 0.13                         | 0.93             | 0.32      | 0.98             | 0.95      | 0.80             | 0.01      | 0.88             | 0.27      |       |  |
| $X_{11}$ | 0.98               | 0.57      | 0.95             | 0.39      | 0.95             | 0.09                         | 0.93             | 0.34      | 0.97             | 0.80      | 0.94             | 0.52      | 0.86             | 0.19      |       |  |

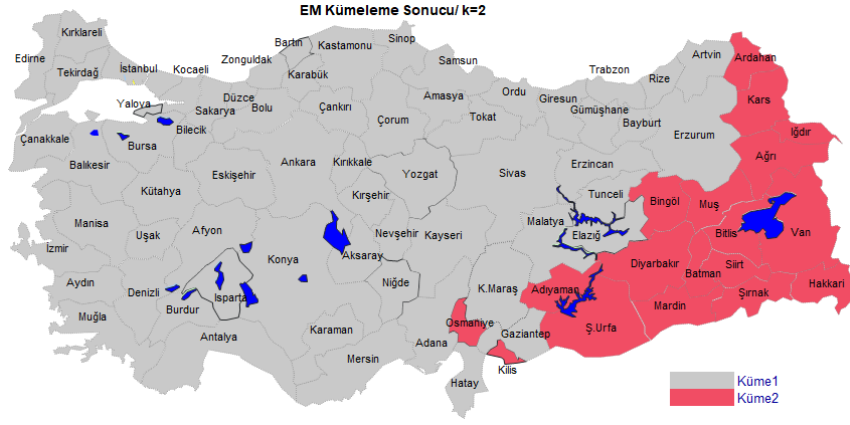
Normallik testi olarak Shapiro-Wilk Testi kullanılmıştır.



**Şekil 1.** Endeks değerlerini kullanarak uygun kümeleme yöntemi ve küme sayısının belirlenmesi (a) Silüet endeks değerleri (b) Bağlılık endeks değerleri (c) Dunn endeks değerleri

**Tablo 5.** İki farklı kümeleme algoritmasından elde edilen kümeler için ortalama endeks değerleri

| Endeks | EM Sonucu |       |            | k Ortalamalar Sonucu |                    |                    |                     |                     | p değeri   |
|--------|-----------|-------|------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------|
|        | Küme1     | Küme2 | p değeri   | Küme1                | Küme2              | Küme3              | Küme4               | Küme5               |            |
| x1     | 0.769     | 0.354 | <0.001     | 0.373 <sup>a</sup>   | 0.767 <sup>b</sup> | 0.643 <sup>c</sup> | 0.812 <sup>d</sup>  | 0.319 <sup>a</sup>  | <0.001     |
| x2     | 0.592     | 0.362 | <0.001     | 0.253 <sup>a</sup>   | 0.601 <sup>b</sup> | 0.481 <sup>c</sup> | 0.620 <sup>b</sup>  | 0.379 <sup>d</sup>  | <0.001     |
| x3     | 0.471     | 0.161 | <0.001     | 0.196 <sup>a</sup>   | 0.449 <sup>b</sup> | 0.316 <sup>c</sup> | 0.545 <sup>d</sup>  | 0.141 <sup>a</sup>  | <0.001     |
| x4     | 0.631     | 0.466 | <0.001     | 0.432 <sup>a</sup>   | 0.640 <sup>b</sup> | 0.543 <sup>c</sup> | 0.651 <sup>b</sup>  | 0.470 <sup>a</sup>  | <0.001     |
| x5     | 0.589     | 0.334 | <0.001     | 0.224 <sup>a</sup>   | 0.587 <sup>b</sup> | 0.536 <sup>b</sup> | 0.606 <sup>b</sup>  | 0.339 <sup>c</sup>  | <0.001     |
| x6     | 0.635     | 0.436 | <0.001     | 0.409 <sup>a</sup>   | 0.620 <sup>b</sup> | 0.603 <sup>b</sup> | 0.657 <sup>b</sup>  | 0.426 <sup>a</sup>  | <0.001     |
| x7     | 0.622     | 0.600 | 0.125>0.05 | 0.550 <sup>a</sup>   | 0.675 <sup>b</sup> | 0.571 <sup>a</sup> | 0.594 <sup>ab</sup> | 0.610 <sup>ab</sup> | 0.002<0.01 |
| x8     | 0.451     | 0.309 | <0.001     | 0.247 <sup>a</sup>   | 0.452 <sup>b</sup> | 0.396 <sup>b</sup> | 0.473 <sup>b</sup>  | 0.304 <sup>a</sup>  | <0.001     |
| x9     | 0.487     | 0.261 | <0.001     | 0.154 <sup>a</sup>   | 0.439 <sup>b</sup> | 0.416 <sup>b</sup> | 0.551 <sup>c</sup>  | 0.280 <sup>d</sup>  | <0.001     |
| x10    | 0.458     | 0.303 | <0.001     | 0.294 <sup>a</sup>   | 0.479 <sup>b</sup> | 0.358 <sup>a</sup> | 0.473 <sup>b</sup>  | 0.299 <sup>a</sup>  | <0.001     |
| x11    | 0.547     | 0.503 | 0.193>0.05 | 0.819 <sup>a</sup>   | 0.722 <sup>a</sup> | 0.324 <sup>b</sup> | 0.459 <sup>b</sup>  | 0.461 <sup>b</sup>  | <0.001     |



Şekil 2. Ülkemizdeki illerin memnuniyet endekslerine göre EM algoritması ile iki kümeye ayrılması



Şekil 3. Ülkemizdeki illerin memnuniyet endekslerine göre k ortalamlar algoritması ile beş kümeye ayrılması

Tablo 6. k-ortalamlar algoritmasına göre illerin kümelenmesi

| Küme1    | Hakkâri        | Siirt      | Şırnak     |
|----------|----------------|------------|------------|
| Küme2    | Afyonkarahisar | Aksaray    | Amasya     |
|          | Artvin         | Balıkesir  | Bayburt    |
|          | Bolu           | Çanakkale  | Çankırı    |
|          | Düzce          | Erzincan   | Erzurum    |
|          | Giresun        | Gümüşhane  | Isparta    |
|          | Kahramanmaraş  | Kırıkkale  | Kırşehir   |
|          | Konya          | Kütahya    | Manisa     |
|          | Nevşehir       | Niğde      | Sakarya    |
|          | Sinop          | Uşak       |            |
|          | Küme3          | Adana      | Bingöl     |
| Elazığ   |                | Gaziantep  | Hatay      |
| Malatya  |                | Mersin     | Ordu       |
| Osmaniye |                | Tunceli    | Yozgat     |
| Küme4    | Ankara         | Antalya    | Aydın      |
|          | Bartın         | Bilecik    | Burdur     |
|          | Bursa          | Denizli    | Edirne     |
|          | Eskişehir      | İstanbul   | İzmir      |
|          | Karabük        | Karaman    | Kastamonu  |
|          | Kayseri        | Kırklareli | Kocaeli    |
|          | Muğla          | Rize       | Samsun     |
|          | Sivas          | Tekirdağ   | Tokat      |
|          | Trabzon        | Yalova     | Zonguldak  |
|          | Küme5          | Adıyaman   | Ağrı       |
| Batman   |                | Bitlis     | Diyarbakır |
| İğdır    |                | Kars       | Kilis      |
| Mardin   |                | Muş        | Şanlıurfa  |
| Van      |                |            |            |

Bu kümelerin endeks ortalamaları da yine Tablo 5'te verilmiştir. Bu grupların endeks değerlerinin ortalamaları yönünden aralarında fark olup-olmadığı incelenmiştir. Varsayımları sağlayan endeksler ( $X_1, X_2, X_5, X_9, X_{10}$  ve  $X_{11}$ ) için tek yönlü varyans analizi (ANOVA), diğer endeksler için ise Kruskal-Wallis H testi kullanılmış ve elde edilen p değerleri yine Tablo 5'te ilave bir sütun olarak k ortalamalar algoritmasına ait sonuçlara eklenmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde Güvenlik endeksi dışındaki tüm endeksler için %99.9 güvenle, Güvenlik endeksi için ise %99 güven düzeyinde kümeler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık vardır. Bu farklılıklara ilişkin çoklu karşılaştırma sonuçları da Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5'te k ortalamalar algoritmasına ait sonuçlarda ilgili endeks ortalamasının üzerinde bulunan harf kodları incelendiğinde, harf kodunda aynı/ortak harfe sahip olan kümeler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yok iken, farklı harfe sahip kümeler arasında ilgili endeks ortalamaları bakımından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olduğu söylenebilir.

Konut endeksi ( $X_1$ ) bakımından Küme 1 ve Küme 5 arasında anlamlı bir farklılık yoktur. Bu kümelere yer alan iller ülkemizin ağırlıklı olarak Doğu ve Güneydoğu bölgelerinde yer almaktadır. Konut endeksi bakımından İstanbul, Ankara, İzmir, Antalya, Bursa, Samsun gibi illerin yer aldığı Küme 4 en yüksek değere sahiptir. Küme 4'ü konut endeksi bakımından Küme 2 ve Küme 3 takip etmektedir.

Çalışma hayatı ( $X_2$ ) endeksi bakımından Küme 2 ve Küme 4 arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. Diğer tüm kümeler çalışma hayatı endeksi bakımından anlamlı bir farklılığa sahiptir. Bu durum ülkemizde istihdam noktasında bölgeler/kümeler arası bir eşitsizliği gözler önüne sermektedir. Küme 4 ve Küme 2'yi sırasıyla Küme 3, Küme 5 ve Küme 1 izlemektedir.

Gelir ve servet endeksi ( $X_3$ ) bakımından Küme 1 ve Küme 5 arasında anlamlı bir fark olmayıp, geri kalan tüm kümeler arasında anlamlı bir farklılık vardır. Bu endeks bakımından en iyi durumda olan Küme 4'dür. Bu kümeyi sırasıyla Küme 2 ve Küme 3 takip etmektedir. En kötü durumda olan Küme 1 ve Küme 5 arasında ise anlamlı bir farklılık yoktur.

Sağlık endeksi ( $X_4$ ) bakımından en iyi durumdaki kümeler Küme 4 ve Küme 2 olup, aralarında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. Bu kümelere sonra en yüksek endeks ortalaması Küme 3'e ait olup, en düşük endeks ortalamasına sahip olan Küme 1 ve Küme 5 arasında da istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur.

Eğitim endeksi ( $X_5$ ) bakımından Küme 2, Küme 3 ve Küme 4 arasında anlamlı bir fark yoktur. Bu kümeleri

sırasıyla Küme 5 ve en düşük endeks değerine sahip olan Küme 1 takip etmektedir.

Çevre endeksi ( $X_6$ ) bakımından Küme 2, Küme 3 ve Küme 4 arasında anlamlı bir fark yokken, Küme 1 ve Küme 5 arasında da aynı şekilde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. En yüksek Çevre endeks ortalaması Küme 4'e ait olup, bu kümeyi sırasıyla Küme 2, Küme 3, Küme 5 ve Küme 1 takip etmektedir.

EM algoritmasına ait sonuçlarda da beklentilerin aksi bir sonuçla karşılaşılan Güvenlik endeksi ( $X_7$ ) bakımından Küme 1, Küme 3, Küme 4 ve Küme 5 arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. Güvenlik endeksi bakımından anlamlı farklılığa sahip olan kümeler Küme 2-Küme 1 ve Küme 2-Küme 3'tür. Fakat Küme 2 ile geriye kalan Küme 4 ve Küme 5 arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. Bu duruma çalışmanın yapıldığı dönemde ülkemizin çeşitli illerinde yaşanan terör saldırılarının neden olduğu düşünülmektedir. Güvenlik endeksi bakımından en yüksek ortalamaya sahip olan Küme 2'dir. Endeks ortalamaları bakımından Küme 2'yi sırasıyla Küme 5, Küme 4, Küme 3 ve Küme 1 takip etmektedir.

Sivil katılım endeksi ( $X_8$ ) bakımından tıpkı Çevre endeksinde olduğu gibi Küme 2, Küme 3 ve Küme 4 arasında anlamlı bir fark yokken, Küme 1 ve Küme 5 arasında da aynı şekilde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. Sivil katılım endeksi bakımından en yüksek ortalamaya sahip olan Küme 4'ü sırasıyla Küme 2, Küme 3, Küme 5 ve Küme 1 takip etmektedir.

Altyapı hizmetlerine erişim endeksi ( $X_9$ ) bakımından Küme 2 ve Küme 3 arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yokken, geri kalan tüm kümeler arasında anlamlı farklılıklar vardır. Altyapı hizmetlerine erişim endeksi bakımından kümeler, pek çok endeks bakımından olduğu gibi Küme 4, Küme 2, Küme 3, Küme 5 ve Küme 1 şeklinde sıralanmaktadırlar.

Sosyal yaşam endeksi ( $X_{10}$ ) bakımından Küme 2 ve Küme 4 arasında anlamlı bir farklılık yokken, Küme 1, Küme 3 ve Küme 5 arasında da anlamlı bir farklılık yoktur. Sosyal yaşam endeksi bakımından kümeler Küme 2, Küme 4, Küme 3, Küme 5 ve Küme 1 şeklinde sıralanmaktadırlar.

Son olarak, yaşam memnuniyeti endeksi ( $X_{11}$ ) bakımından hemen hemen tüm endekslerde en sonlarda yer alan Küme 1 ile, hemen hemen tüm endekslerde en iyi durumda olan, ya da en iyi durumda olan küme ile arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmayan Küme 2 arasında, istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. Geriye kalan Küme 3, Küme 4 ve Küme 5 arasında da istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. Yaşam memnuniyeti endeksi bakımından en yüksek ortalamaya sahip Küme 1'i sırasıyla Küme 2, Küme 5, Küme 4 ve Küme 3 izlemektedir. İçerisinde ülkemizin en önemli şehirlerini barındıran Küme 4'ün yaşam

memnuniyeti endeksi bakımından sıralamada bu kadar gerilerde kalması ve hemen hemen tüm endekslerde en gerilerde yer alan Küme 1'in yaşam memnuniyeti endeksi bakımından tüm kümelerden daha iyi durumda olması başlı başına bir çalışmanın konusu olabilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

1949 yılında Bakanlar Kurulu tarafından onaylanan ve resmi gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren İnsan Hakları Evrensel Beyannamesinin 21/2 maddesinde "Herkesin ülkesinin kamu hizmetlerinden eşit olarak yararlanma hakkı vardır" denilmektedir [15,16]. TÜİK tarafından yürütülen ve paylaşılan çalışmanın sonuçları ise ülkemizdeki illerin çeşitli endeksler bakımından kamu hizmetlerinden eşit olarak yararlanıp-yararlanmadığını ortaya koymuştur. Buna göre Alpaykut [4] yaptığı çalışmada en iyi yaşamın olduğu illeri İstanbul, Ankara ve İzmir, en kötü yaşamın olduğu illeri ise Mardin, Şanlıurfa ve Siirt olarak belirlemiştir. Bu sonuç ülkemizde bölgeler arasında farklılık olduğunu ifade etmektedir. Benzer şekilde Aydın ve Ertürk [2] ise yaptıkları çalışmada Ankara'nın doğusunda yer alan illerin sosyo-ekonomik gelişme düzeyleri bakımından ülke ortalamasının altında olduğunu ve bu durumun bölgesel bir eşitsizliğe işaret ettiğini ifade etmişlerdir. Aydın ve Yalçın [3] ise Güneydoğu Anadolu Bölgesinde kamu hizmetlerinden memnuniyet düzeylerine göre iller arasında önemli bir farklılık olduğunu belirlemiştir. Bu sonuçlar ülkemizdeki illerin yaşam memnuniyetlerine göre kümelenmesi gerektiğini göstermektedir.

Bu çalışmada söz konusu "İllerde Yaşam Endeksi" çalışmasından elde edilen endeks değerleri kullanılarak 81 il, birbirleriyle benzer olanlar bir araya gelecek şekilde kümelenmişlerdir. Daha önce de açıklandığı üzere, iki farklı kümeleme sonucu elde edilmiştir.

Birinci kümeleme sonucunda ülkemizdeki iller iki kümeye ayrılmıştır. Bu iki kümeden bir tanesi Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yer alan illerden, diğeri ise geriye kalan illerden oluşmuştur. Bu kümeler arasında Eğitim, Sağlık, Alt yapı hizmetlerine erişim gibi kamunun tüm vatandaşlara eşit olarak sağlaması gereken endeksler yönünden %99.9 güvenle istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunmuştur. Çalışmanın bu aşamasında Küme 2 ve Küme 1 arasında Güvenlik endeksi bakımından anlamlı bir farklılık olmadığı sonucu elde edilmiştir. TÜİK tarafından veri toplama çalışmasının yürütüldüğü 2015 yılının yaz aylarından itibaren, Küme 2'de bulunan bazı illerde yaşanan terör saldırıları ve güvenlik güçlerimizin bu terör örgütlerine karşı yürüttüğü operasyonların varlığı da göz önüne alındığında, elde edilen bu sonuç beklentilerin aksi bir durumu gözler önüne sermiştir.

İkinci kümeleme sonucu incelendiğinde ise ülkemizdeki iller beş farklı kümeye ayrılmıştır. Bu yeni kümeleme sonucu ile bir öncesine göre kümeler daha net bir şekilde ayrılmış/ayrışmış illerden meydana gelmiştir. Böylece tüm endeksler bakımından kümeler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar bulunmuştur. Bu kümeleme sonuçlarına göre de kümeler sağlık, eğitim vb. gibi endeksler yönünden Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yer alan illerin oluşturduğu Küme 1 ve Küme 5 gerilerde yer almaktadır. Önceki kümeleme sonucunda olduğu gibi güvenlik endeksi yönünden beş küme arasında beklentilerin aksi bir durum söz konusudur. Güvenlik endeksi bakımından Hakkâri, Şırnak ve Siirt illerinden oluşan Küme 1 ile sadece Küme 2 arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık vardır. Geriye kalan kümeler ile Küme 1 arasında anlamlı bir farklılık yoktur. Bu duruma TÜİK tarafından çalışmanın yapıldığı dönemde ülkemizin çeşitli illerinde görülen terör saldırılarının neden olduğu düşünülmektedir.

İkinci kümeleme yaklaşımında belki de en çarpıcı sonuç ise Yaşam memnuniyet endeksi bakımından en yüksek ortalamaya Hakkâri, Şırnak ve Siirt illerinin oluşturduğu Küme 1'in sahip olmasıdır. Ayrıca güvenlik endeksi bakımından Küme 1'den farklı olan tek küme olan Küme 2 ile Küme 1 arasında da yaşam memnuniyet endeksi bakımından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur. Ülkemizin en gelişmiş metropollerini içerisinde barındıran Küme 4'ün ise yaşam memnuniyet endeksi bakımından sondan ikinci sırada kalması oldukça düşündürücüdür. Bu sonucun sosyologlar tarafından çalışılması ve açıklanması gereken bir durumu ortaya koyduğu açıktır. "Büyük şehir yaşantısı insanların yaşam memnuniyetini düşürür mü?", "İnsanların sahip oldukları imkânların artması, tatmin duygularını köreltir mi?" gibi soruların cevaplarını aramak, elbette bu çalışmanın konusu değildir. Ancak söz konusu sorulara cevap arayan bir çalışmanın yapılması gerektiği de bu çalışmanın sonuçları ile ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak ülkemizdeki illerin kümelenmesi, esasında illerde yaşayan bireylerin bir takım göstergelere göre sahip oldukları imkânların kümelenmesidir. Bu çalışma ile de gözler önüne serildiği gibi ülkemizde bölgeler ve kümeler arasında çeşitli göstergeler ve endeksler bakımından önemli farklılıklar mevcuttur. Bu çalışma ile karar alıcılara hangi kümeler arasında hangi endeksler bakımından farklılık olduğu gösterilmiştir ve karar alıcıların faaliyetlerinde bu farklılıkları azaltıcı yönde hareket etmeleri ve yatırımlarını bu sonuçlara göre yapmaları gerektiği düşünülmektedir. Bu yönüyle çalışmanın bilimsel olmasının yanı sıra günlük hayata ve topluma da katkı sağlayabileceğine inanılmaktadır.

**Kaynakça**

- [1] TÜİK, 2016. İllerde Yaşam Endeksi. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=24561> (Erişim Tarihi: 08.05.2018).
- [2] Aydın, B., Ertürk, N. 2017. Türkiye'de Yaşam Memnuniyeti Endeksi Çerçevesinde Bölgesel Karşılaştırmalar. *Politik Ekonomik Kuram*, 1(2), 118-142.
- [3] Aydın, N., Yalçın, E. 2017. The Comparison of Satisfaction Levels of Southeastern Anatolian Provinces by Multidimensional Scaling Analysis. *Alphanumeric Journal*, 5(1), 15-36.
- [4] Alpaykut, S. 2017. Türkiye'de illerin yaşam memnuniyetinin temel bileşkenler analizi ve TOPSIS yöntemiyle ölçümü üzerine bir inceleme. *Journal of Suleyman Demirel University Institute of Social Sciences*, 29(4), 367-395.
- [5] Atalay, A., Tortum, A. 2010. Türkiye'deki İllerin 1997-2006 Yılları Arası Trafik Kazalarına Göre Kümeleme Analizi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 1997-2006.
- [6] Çelik, Ş. 2013. Kümeleme analizi ile sağlık göstergelerine göre Türkiye'deki illerin sınıflandırılması. *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, 14 (2), 175-194.
- [7] Tekin, B. 2015. Temel Sağlık Göstergeleri Açısından Türkiye'deki İllerin Gruplandırılması: Bir Kümeleme Analizi Uygulaması. *Çankırı Karatekin Üniversitesi İİBF Dergisi*, 5(2), 389-416.
- [8] Kandemir, A. Ş. 2018. Bulanık Kümeleme Analizi ile Türkiye'deki İllerin Konaklama İstatistiklerine Göre Sınıflandırılması. *Journal of Travel and Hospitality Management*, 15(3), 657-668.
- [9] Aggarwal, C. C., Reddy, C. K. 2014. *Data Clustering Algorithms and Applications*. Taylor & Francis Group, New York, 616s.
- [10] Bulut, H. 2017. Çok değişkenli verilerde robust kümeleme analizi ile boyut indirgeme ve birimlerin sınıflandırılması. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 91s., Samsun.
- [11] Yang, M. S., Lai, C. Y., Lin, C. Y. 2012. A robust EM clustering algorithm for gaussian mixture models. *Pattern Recognition*, 45(4), 3950-3961.
- [12] Brock, G., Pilhur, V., Datta, S., Datta, S. 2015. *clValid: An R Package for Cluster Validation*, *Journal of Statistical Software*, 25(4), 1-22.
- [13] Bulut, H., Öner, Y., Sözen, Ç. 2017. Clustering of Member and Candidate Countries of the European Union. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, 36(7), 18-25.
- [14] Maechler, M., Rousseeuw, P., Struyf, A., Hubert, M., Hornik, K. 2015. *cluster: Cluster Analysis Basics and Extensions*. <https://cran.r-project.org/web/packages/cluster/cluster.pdf> (Erişim Tarihi: 10.06.2018).
- [15] Bulut, H. 2014. Çok Değişkenli İstatistiksel Analizde Robust İstatistiklerin Kullanımı. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 77s., Samsun.
- [16] Bakanlar Kurulu Kararı. 1949. İnsan Hakları Evrensel Beyanamesi, <http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/7217.pdf> (Erişim Tarihi: 03.07.2018)

## Nanokristal Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> Toz Alaşımların Yapısal, Termal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Bariş AVAR

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 67100, Zonguldak  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-5448>)

(Alınış / Received: 24.07.2018, Kabul / Accepted: 10.12.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 19.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Mekanik alaşımlama,  
Co-Si-B alaşımı,  
Yapısal analiz,  
Termal kararlılık,  
Manyetik özellikler

**Özet:** Bu çalışmada nanokristal Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> (at.%) toz alaşımları, mekanik alaşımlama (MA) tekniği ile farklı öğütme sürelerinde üretilmiştir. Öğütme süresince alaşımların yapısal değişimleri, parçacık morfolojisi, termal kararlılıkları ve manyetik özellikleri incelenmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları, elementel tozların birbirleri ile olan reaksiyonu sonucu nanokristal Co(Si,B) katı çözeltili fazını oluşturduğunu göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinden morfolojinin alaşımlama boyunca değiştiği ve parçacık boyutunun öğütmenin ilk safhalarında arttığı, daha sonra küçüldüğü anlaşılmıştır. Alaşımların yapısal durumuna bağlı olarak görülen ekzotermik reaksiyonun aktivasyon enerjisi  $128 \pm 3$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Manyetik sonuçlar, artan öğütme süresiyle hem doyum manyetizasyonunun ( $M_s$ ) hem de koersivitenin ( $H_c$ ) azaldığını göstermiştir.

## Investigation of Structural, Thermal and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> Powder Alloys

### Keywords

Mechanical alloying,  
Co-Si-B alloy,  
Structural analysis,  
Thermal stability,  
Magnetic properties

**Abstract:** In this research, nanocrystalline Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> (at.%) powder alloys were prepared by mechanical alloying (MA) technique at various milling times. Their structural changes, particles morphology, thermal stability and magnetic properties through the milling process were investigated. The X-ray diffraction (XRD) results showed that reaction of the elemental powders mixture resulted in the formation of the nanocrystalline Co(Si,B) solid solution phase. According to the scanning electron microscopy (SEM) analysis, particle morphology was changed during alloying and the particle size increased initially, then decreased. Depending on the structural state of the alloys, the apparent activation energy of the exothermic reaction was calculated as  $128 \pm 3$  kJ/mol. Magnetic results indicated that both saturation magnetization ( $M_s$ ) and coercivity ( $H_c$ ) were decreased with increasing milling time.

### 1. Giriş

Gelişmiş özelliklere ve daha iyi performansa sahip yeni malzemelerin araştırılması, malzeme bilimcilerin ilgilendiği başlıca konulardan biridir. Çeşitli malzeme türleri arasından nanomalzemelerin gelişimi, heyecan verici ve hızlı büyüyen bir alan olmuştur. Mekaniksel özelliklerinin yüksek olması, korozyona karşı dirençlerinin iyi olması, iyi manyetik ve elektriksel özellik göstermesi bu malzemelere olan talebin artmasına neden olmuştur [1-3]. Nanokristal malzemelerin üretilmesinde genel olarak iki temel yaklaşım (yukarıdan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya)

kullanılmaktadır. Bunlardan, yukarıdan-aşağıya yaklaşımında çeşitli türlerdeki bilyalı değirmenler kullanılarak mekanik aşındırma yoluyla milimetre veya mikron büyüklüğündeki parçacıkların nanometre boyutuna indirgenmesi sağlanır. Mekanik alaşımlama/öğütme tekniği olarak da bilinen bu işlem sırasında, bilyeler arasında kalan toz parçacıkları soğuk kaynaklanma işlemine ve şiddetli plastik deformasyona maruz bırakılır. Bu sayede malzemelerin uzun-mesafeli kristal düzenleri, yarı-kararlı nanokristal ve amorf fazlara bozunabilmektedir [4,5]. Kolay ve nispeten ucuz olan bu teknik ile alaşımların oluşum süreci kolayca kontrol



edilebildiği için istenilen mikroyapıya ve/veya faz yapısına sahip malzeme üretmek mümkün olmaktadır. Üretilen malzemenin istenilen yapı ve özellikte olabilmesi için öğütücü tipi, öğütme haznesi, hızı, süresi, atmosferi ve bilye-toz oranı gibi parametrelerin iyi seçilmesi ve kontrol altında tutulması gerekmektedir. Endüstriyel ölçeklerde kullanılabilir bir yöntem olan bu teknik kullanılarak üretilen nanokristal alaşımlar jeneratörler, motorlar, güç dönüştürücüleri ve sensörleri gibi çeşitli manyetik aletlerde kullanılmaktadır [6].

Çeşitli manyetik malzemeler arasında Co-esaslı amorf/nanokristal yapıları alaşımlar, normal polikristal yapıdaki alaşımlara kıyasla düşük koersivite, yüksek doyum manyetizasyonu ve düşük histerizis kaybı gibi üstün yumuşak manyetik özellikler göstermektedir [1,7,8]. Literatürde, mekanik alaşımlama/öğütme tekniği kullanılarak Co-Si-B-esaslı alaşım sistemleri amorf/nanokristal yapıda elde edilmiştir. Konuyla ilgili ilk çalışmalardan biri olan Co<sub>(78-x)</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> (x = 0, 8, 16, 30, 50, 70, 78) toz karışımlarına 100 saate kadar MA işlemi uygulanmış ve tüm alaşımlar, nanokristal katı çözelti fazında oluşmuştur [9]. Pekala vd. [10], öğütme işleminin hızlı katılaştırma ile üretilen Co<sub>78</sub>Si<sub>11</sub>B<sub>11</sub> şerit alaşımlarının ve elementel toz karışımlarının manyetik momentleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Amorf yapıdaki ve kristallenme işlemi sonucunda elde edilen şerit alaşımların öğütülmesinin manyetik momentte artışa yol açtığını, bununla birlikte elementel tozların öğütülmesinin ise azalmaya neden olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde Bednarcik vd. [11], çalışmalarında amorf yapıdaki Co<sub>70.3</sub>Fe<sub>4.7</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>15</sub> şerit alaşımını, 800 saatlik öğütme sonucunda fcc-Co fazına kristallendirerek kısmi amorf yapıda (amorf + nanokristal) elde etmişlerdir. Bu çalışmada ortalama tane büyüklüğünün yaklaşık 10 nm olduğu tahmin edilmiştir. Li ve Ramanujan [12], Co<sub>65</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>14</sub>Fe<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub> alaşımının 5 saatlik mekanik alaşımlama (MA) işlemi sonucunda amorf fazın oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, Muhgalin vd. [13], Co<sub>65.5</sub>Si<sub>18</sub>B<sub>10</sub>Cr<sub>6.5</sub> ve Co<sub>65.5</sub>Si<sub>18</sub>B<sub>10</sub>Fe<sub>6.5</sub> alaşımlarını sırasıyla, 30 ve 14 saatlik öğütme işlemi sonunda amorf yapıda elde etmişlerdir. Corrias vd. [14] ise, Co-B ikili alaşım sisteminde, artan bor miktarıyla birlikte amorflaşmanın daha hızlı olduğunu açıklamışlardır. Neamtu vd. [15] yaptıkları çalışmada, Co-Fe-Ni-(Zr,Ti)-Si-B alaşımlarını 40 saatlik öğütme sonrasında amorf yapıda elde ettiklerini bildirmişlerdir. Elde edilen toz alaşımların maksimum kristallenme sıcaklığı 807 K olup, doyum manyetizasyonu değerleri 55 ile 60 Am<sup>2</sup>/kg arasındadır. Bir diğer çalışmada, Co<sub>57</sub>Fe<sub>13</sub>Nb<sub>8</sub>Ta<sub>4</sub>B<sub>18</sub> alaşımının 160 saatlik MA işlemine tabi tutulması sonucu nanokristal yapıya sahip katı çözelti fazının oluştuğu bildirilmiştir. Bu alaşımın 120 saat öğütme sonrasındaki kristalit boyutu yaklaşık 7.8 nm olarak bulunmuştur [16]. Yapılan çalışmalardan anlaşılacağı üzere, deney

öncesi hazırlık koşulları ve öğütme parametreleri MA işlemine tabi tutulan tozların mikroyapısını ve özelliklerini etkilemektedir. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak, Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> (at.%) kompozisyonuna sahip elementel tozların MA işlemi süresince olan yapısal, termal ve manyetik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için farklı öğütme süreleri sonrasında elde edilen toz alaşımlar X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel termal analiz (DTA) ve titreşimli örnek manyetometresiyle (VSM) ile incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> (at.%) kompozisyonuna sahip alaşımları elde etmek için Co (abcr, %99.5 saflıkta, D<sub>ort</sub> ~ 15 µm), Si (abcr, %99 saflıkta, D<sub>ort</sub> ~ 30 µm) ve B (alfa-aesar, %99 saflıkta, D<sub>ort</sub> ~ 45 µm) başlangıç toz malzemeleri kullanıldı. MA işlemi, yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazında (Retsch PM100 CM), 400 devir/dak hızında farklı öğütme sürelerinde (3-, 12-, 24-, 36-, 48- ve 72 saat) gerçekleştirildi. Başlangıç toz malzemelerinin açık havada oksitlenmesini önlemek amacıyla tartım işlemi yüksek saflıkta argon atmosferi (%99,99) altında kapalı bir eldivenli kutu içerisinde yapıldı. Öğütücü hazne ve bilyeleri, sertleştirilmiş paslanmaz çelikten yapılmış olup bilye çapı ve bilye-toz oranı sırasıyla 10 mm ve 10:1'dir. MA işlemi sırasında aşırı ısınmanın önlenmesi için cihaz 30 dak çalışıp, 15 dak duracak şekilde programlandı. Bununla birlikte, alaşımlama esnasında metal tozların hazneye ve bilyelere yapışmasını önlemek amacıyla işlem kontrol elemanı olarak %1 oranında toluen kullanıldı. Belirli öğütme süreleri sonrasındaki numunelerin yapısal değişimleri ve faz analizleri Panalytical Empyrean XRD cihazında ve CuKα radyasyonu (λ = 0.154056 nm), 2θ = 20°-80°, 0.013° adım aralığı, her adımda 48.2 s bekleme süresi koşulları altında gerçekleştirildi. Alaşımların kristalit boyutu ve örgü gerinimleri sırasıyla Scherrer metodu ve Tangent formülü ile hesaplandı [5]. Numunelerin öğütme süresince olan morfolojik değişimi, ikincil elektron modunda 12.3 kV'da çalıştırılan bir FEI-Quanta FEG 450 SEM cihazında incelendi. Toz parçacıkların ortalama büyüklüğü ImageJ yazılımı ile istatistiksel olarak her bir SEM görüntüsündeki 100 parçacık üzerinden hesaplandı. Numunelerin termal analizleri, SII Exstar 6300 TG/DTA cihazında 100-1000 °C arasında 20 °C/dak'lık ısıtma hızında ve 40 ml/dak'lık N<sub>2</sub> gazı akışı altında yapıldı. Numune kabı olarak yüksek sıcaklığa dayanan seramik kaplar kullanıldı. Alaşımların manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri, 27 °C'de ±20 kOe manyetik alan altında fiziksel özellikler ölçüm sistemi'nin (PPMS Quantum Design) titreşimli örnek manyetometresi (VSM) modu kullanılarak gerçekleştirildi.

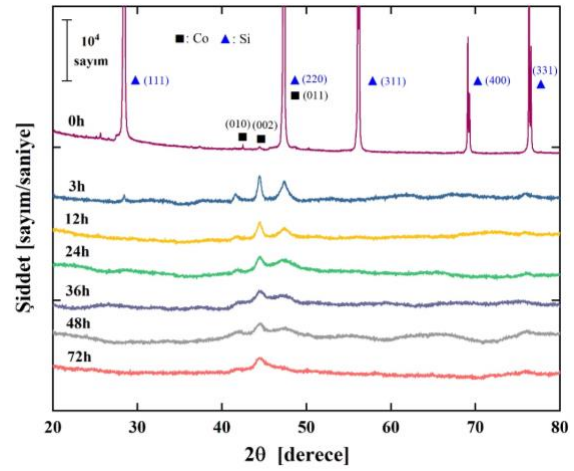
### 3. Bulgular

#### 3.1. XRD analizi

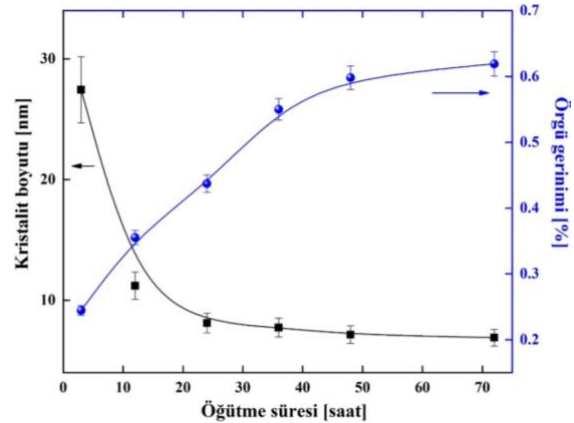
$\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  alaşımını oluşturan başlangıç tozları 72 saate kadar MA işlemine tabi tutuldu. Bu süre içerisinde meydana gelen yapısal değişiklikleri takip edebilmek için öğütme işleminin öncesinde ve sonrasında alınan toz numuneler XRD ile analiz edildi. Şekil 1'de görüldüğü üzere alaşımlama işlemine tabi tutulmayan tozların (0 h) XRD sonucunda Co ve Si elementlerine ait karakteristik kırınım pikleri görülürken, B elementinin düşük atomik saçılma faktörüne ve amorf yapısına sahip olmasından dolayı, B'ye ait pikler tespit edilememiştir. 3 saatlik alaşımlama işlemi sonunda bu elementel piklerin şiddetlerinin hızlı bir şekilde azalması ve bazılarının ise kaybolduğu görülmektedir. Öğütme süresinin artmasıyla beraber görülen bu değişiklik, hem tane boyutundaki küçülmeyi hem de örgü gerinimindeki artışı ifade etmektedir [16]. Bununla birlikte, Si elementine ait piklerin 12 saatlik öğütme sonrası yok olması Si'nin tamamen Co içerisinde çözüldüğünü belirtmektedir. Prasad vd. [3], Fe-Si-B alaşımında Si'nin yapı içerisinde ancak 30 saatlik öğütme sonrası tamamen kaybolduğunu bildirmişlerdir. Dolayısıyla,  $2\theta = 40^\circ - 50^\circ$  aralığında görülen pikler, elementel tozların birbirleri ile olan reaksiyonu sonucu  $\text{Co}(\text{Si},\text{B})$  katı çözeltili fazını oluşturduğunu belirtmektedir [15]. 12 ile 72 saatlik öğütme işlemi süresince,  $2\theta \approx 41.6^\circ$  ve  $47.4^\circ$ 'deki yansıma açılarında görülen piklerin şiddetlerinin azaldığı  $2\theta \approx 44.45^\circ$ 'de görülen pikin ise öğütme işlemi sonuna kadar yapıda kaldığı görülmektedir. Bu durum alaşımlama reaksiyonunun tamamlanarak Co-esaslı bir katı çözeltili fazının oluştuğunu belirtmektedir. Ayrıca, Hume-Rothery kurallarına göre özellikle Co ve Si'nin çok benzer elektronegatiflik değerlerine (sırasıyla 1.88 ve 1.90) sahip olması, bunların intermetalik bileşikler oluşturmalarını önler [17,18]. Benzer sonuçlar, MA ile üretilen  $\text{Co}_{78}\text{Si}_{9}\text{B}_{13}$  alaşımı için rapor edilmiştir [9]. Bununla birlikte, B elementinin alaşımlama esnasında amorflaşmayı arttırdığı bilinmektedir. Ancak,  $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  alaşımının MA işlemi sonucunda amorf yapı elde edilememiştir. Bu durum, muhtemelen deneysel şartlardan/ öğütme parametrelerinden ve alaşımlama süresince oluşan safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

Şekil 2'de  $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  alaşımının MA işlemi süresince kristalit boyutlarındaki ve örgü gerinimindeki değişimler görülmektedir. Alaşımların XRD grafiklerindeki diğer pikler açıkça görülemediğinden,  $2\theta \approx 44.45^\circ$  deki  $\text{Co}(\text{Si},\text{B})$  katı çözeltili fazına ait pik esas alınmıştır [3]. Öğütmenin ilk saatlerinde başlangıç elementel tozlarının mikrometre mertebesindeki kristalit boyutu  $\sim 28$  nm'ye düşmektedir. Artan öğütme süresiyle, boyut daha da azalmakta ve 72 saatlik öğütme işleminden sonra  $\sim 8$  nm olmaktadır. Bu durum Si, B gibi arayer yarı metal atomlarının dislokasyonlara ve tane sınırlarına

yığılmasıyla ilgilidir, bu da yüksek bir dislokasyon yoğunluğunun oluşmasına ve tane sınırlarının stabilize olmasına neden olur. Böylelikle tane büyümesi olayı engellenerek alaşımlama süresince devam eden tane küçülmesi meydana gelmektedir [19]. Ayrıca, tane sınırı oranının artması ve devam eden öğütme süresince öğütücü bilyelerin darbe etkisinden kaynaklanan plastik deformasyonuna bağlı olarak oluşan dislokasyon yoğunluğu, örgü gerinimi değerlerini de arttırmaktadır [5,16]. Bu çalışmada,  $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  alaşımının maksimum örgü gerinimi değeri yaklaşık % 0.62 olarak bulunmuştur. Benzer olarak,  $\text{Co}_{78}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$  alaşımının 340 saatlik öğütme sonrası ortalama kristalit boyutu 6 nm ve örgü gerinimi yaklaşık % 0.8 olarak hesaplanmıştır [10].



Şekil 1.  $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki XRD sonuçları



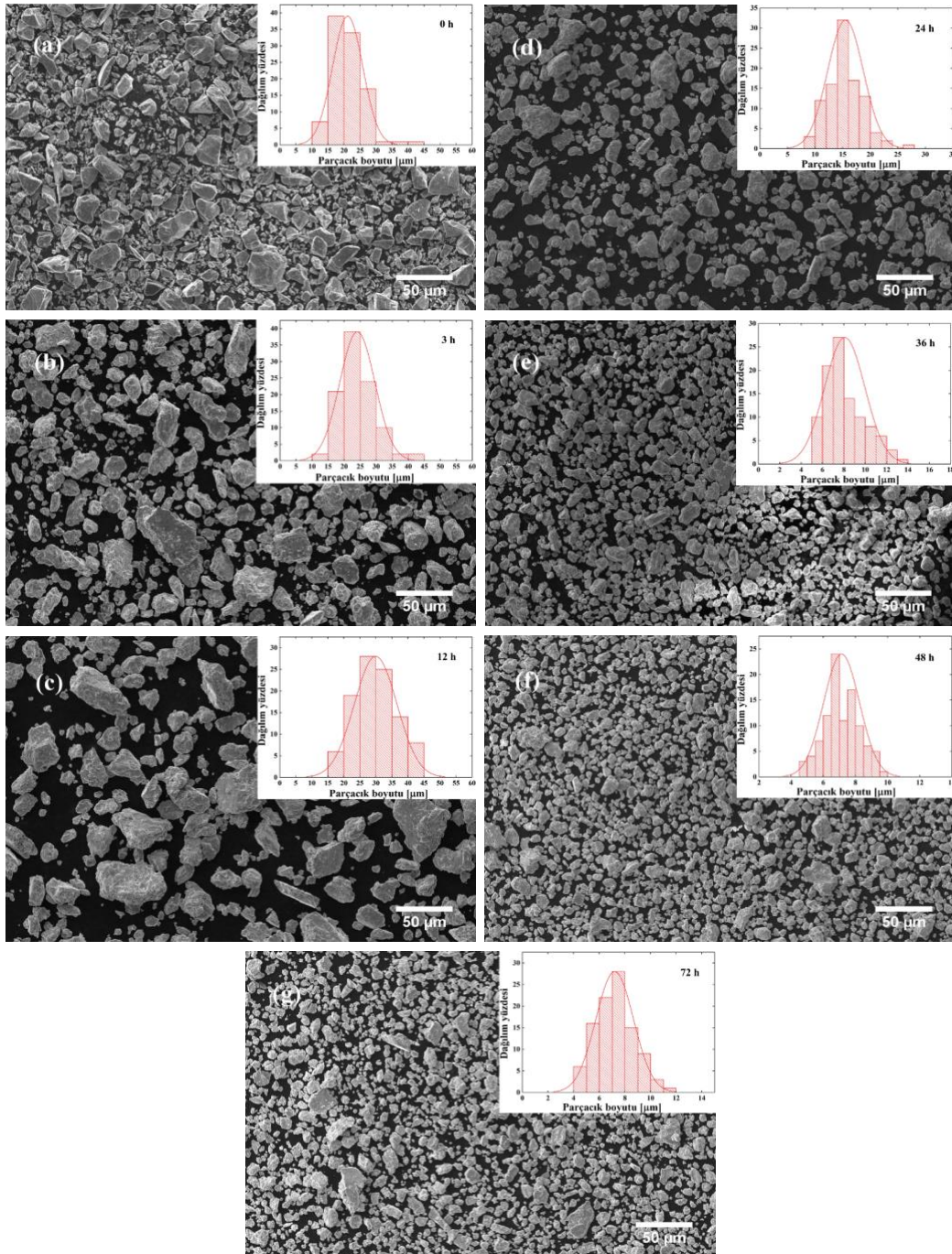
Şekil 2. Öğütme süresince kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişim

#### 3.2. Morfoloji ve parçacık boyutu analizi

MA işlemi esnasında öğütücü hazne içerisine bilyelerin meydana getirdiği darbe enerjisi sonucu elementel toz parçacıklar levhalasır, birbiriyle kaynaklaşır, kırılır ve tekrar kaynaklaşır. Sünek ve kırılğan malzemelerin birlikte öğütülmesi aşamasında ise, kırılğan tozlar daha küçük boyutlu parçalara ayrılır ve sünek tozların içerisine hapsolür [5,12].  $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  alaşımının öğütülme işleminde Co elementi sünek malzeme olarak davranır ve öğütme

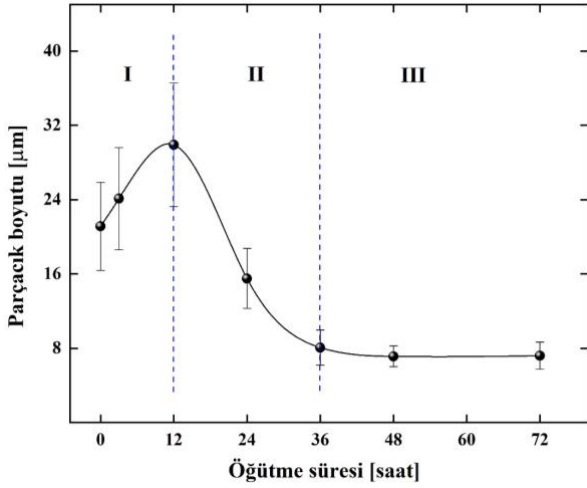
işleminin başlangıç aşamasında parçalanmış haldeki Si ve B elementel tozlarını soğurur. Şekil 3'deki SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere, öğütme işleminin ilk safhasında (0-12 saat) alaşımı oluşturan elementel tozlar deformasyona uğrayarak birbiriyle olan reaksiyonu sonucu daha büyük tozlara aglomere olmuştur. Dolayısıyla alaşımın ortalama parçacık boyutu artmış, 12 saatlik öğütme sonunda yaklaşık  $30\ \mu\text{m}$  olan maksimum bir değere ulaşmıştır (Şekil 4). MA işleminin ikinci safhasında, belirli bir büyüklüğe ulaşan parçacıklar, öğütücü bilyelerin devam eden darbe etkisi sonucu ortaya çıkan enerji nedeni ile parçalanmaya başlamıştır (12-36 saat). Bu durum kırılma, parçalanma olarak adlandırılır. Böylece sertleştirilmiş sünek tozların kırılmaya başlaması

aslında metal matris içindeki Si ve B yarı metallerinin homojenleşmesine yol açmıştır [12]. MA işleminin son safhasında toz parçacıklar, devam eden deformasyonla birlikte tekrar kırılarak bir süre sonra parçacıkların yapısı daha kararlı ve homojen hale dönüşmüştür. Fakat toz parçacıkların boyutu hemen hemen aynı kalmaya devam etmiştir (36-72 saat). MA işleminin sonunda ortalama parçacık boyutu yaklaşık  $7\ \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. SEM görüntülerinden yararlanarak ölçülen parçacık boyutu değerleri (Şekil 4), Scherrer metodu kullanılarak XRD verilerinden hesaplanan kristalit boyutu değerlerinden (Şekil 2) daha yüksektir. Gözlemlenen bu büyük farklılıklar, parçacıkların birçok kristalit tarafından oluştuğu malzemelerde görülen yaygın bir etkidir [5].



**Şekil 3.**  $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri ve parçacık boyutu dağılım grafikleri; (a) 0 saat, (b) 3 saat, (c) 12 saat, (d) 24 saat, (e) 36 saat, (f) 48 saat ve (g) 72 saat

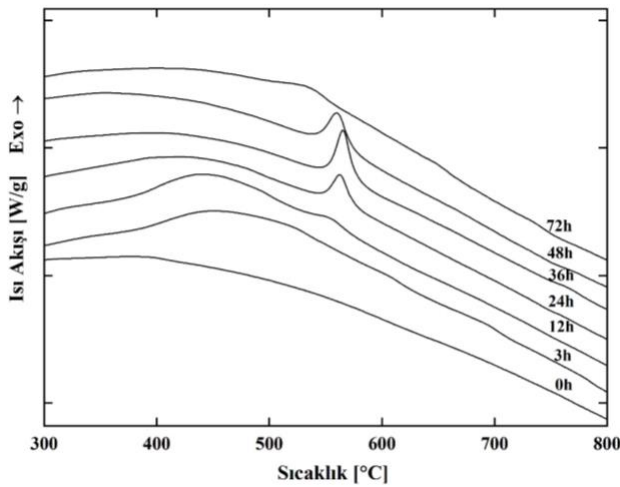




Şekil 4. Öğütme süresince parçacık boyutundaki değişim

### 3.3. Termal analiz

MA ile üretilen düzensiz ve nanoyapılı malzemeler yarıkararlıdır ve bu nedenle ısıtma işlemi sırasında kristallenme sergilerler [16]. Bu nedenle alaşımın termal kararlılığı, her bir öğütme süresinden sonraki yapısal duruma bağlıdır. Şekil 5'den görüleceği üzere, alaşımlama işlemine tabi tutulmayan tozların DTA sonucunda herhangi bir endotermik ve ekzotermik pike rastlanmamıştır. 3 ve 12 saatlik öğütme sonrası elde edilen alaşımların DTA sonuçlarında, örgü gerinimlerinden kaynaklanan 400-500 °C arasında geniş bir ekzotermik tepe görülmektedir. 24, 36 ve 48 saatlik öğütme sonrasında alaşımlarda ise, 565 °C'de belirgin bir ekzotermik pik gözlemlenmiştir. XRD sonuçları ile DTA sonuçlarının karşılaştırılması sonucu, bu ekzotermik pikin yapı içerisinde oluşan yarıkararlı nanokristal fazın kristallenmesini temsil ettiği anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, 72 saatlik öğütmeye ait DTA sonucunda belirgin bir ekzotermik pikin oluşmaması, öğütmenin son safhasında alaşımın daha kararlı ve homojen hale dönüşmesindedir. Bu durum, XRD ve SEM sonuçları ile tutarlıdır.

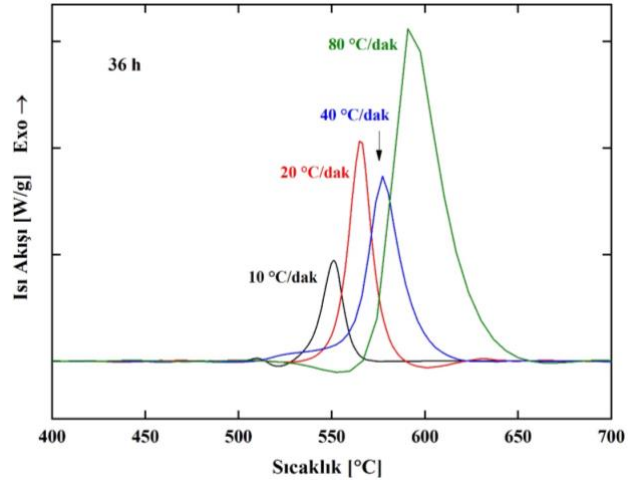


Şekil 5. Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki DTA grafikleri

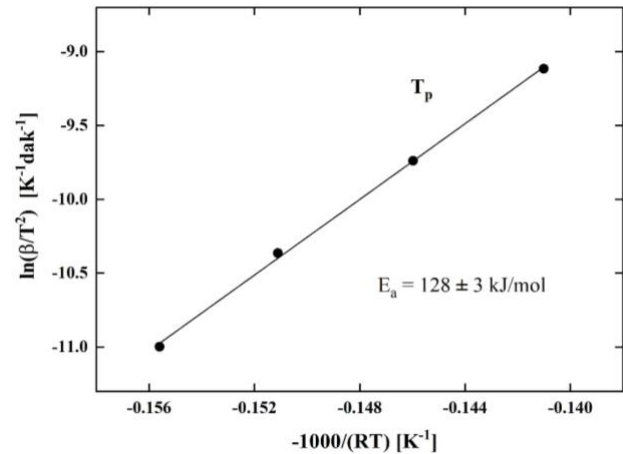
Yarıkararlı nanokristal Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> alaşımının termal kararlılığı hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için, 36 saat öğütme sonrasındaki alaşımın aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Yani, alaşımın yarıkararlı halden kararlı hale dönüşebilmesi için aşılması gereken enerji bariyeri değeri belirlenmiştir. Şekil 6'da alaşımın 10-80 °C/dak ısıtma hızlarındaki DTA grafikleri görülmektedir. Isıtma hızının artması ile ekzotermik reaksiyonun pik sıcaklığı ( $T_p$ ) artmıştır. Isıtma hızının artması ile pik sıcaklıklarındaki bu artış yarıkararlı alaşımlarda gözlenen karakteristik bir durumdur. Eşitlik 1'de verilen Kissinger denklemi kullanılarak, ekzotermik pik için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [20].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -E_a/RT_p + \text{sabit} \quad (1)$$

Burada  $\beta$  ısıtma oranı,  $R$  gaz sabiti (8.314 J/mol K),  $T_p$  ise pik sıcaklığını tanımlayan ifadedir. Aktivasyon enerjisi,  $E_a$  olarak gösterilmiştir. Alaşımın aktivasyon enerjisi, Şekil 7'de görüldüğü gibi  $\ln(\beta/T_p^2)$  ile  $(-1/RT_p)$  doğrusunun eğiminden hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değeri,  $128 \pm 3$  kJ/mol olarak bulunmuştur.



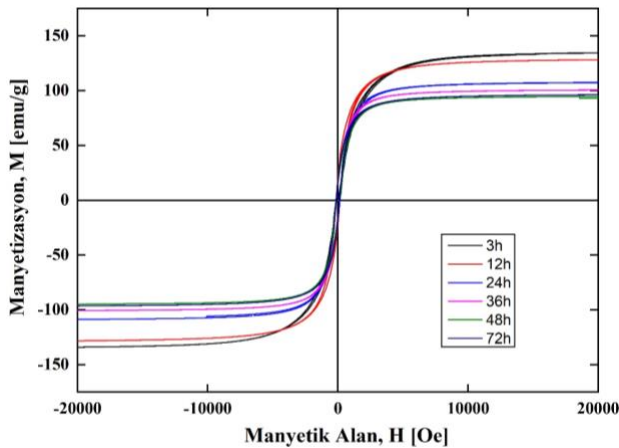
Şekil 6. 36 saatlik öğütme sonrası elde edilen alaşımın farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA grafikleri



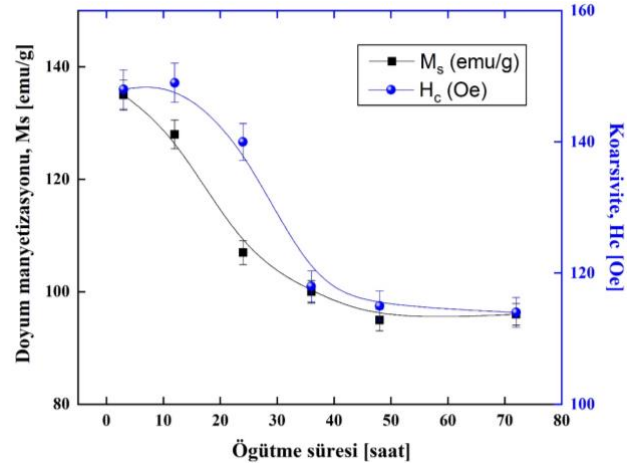
Şekil 7. Alaşımın pik sıcaklığı ( $T_p$ ) için çizilen Kissinger doğrusu

### 3.4. Manyetik özellikler

Nanokristal yapılı ferromanyetik malzemelerin manyetik özellikleri, geleneksel malzemelere kıyasla oldukça farklıdır. Malzemenin mikroyapısı, morfolojisi, kimyasal bileşimi ve parçacık büyüklüğü kontrol edilerek manyetik özellikleri iyileştirilebilir [18]. Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> toz alaşımların Şekil 8'deki histerisiz eğrilerinden (manyetizasyonun manyetik alana bağlı değişimi), beklenildiği gibi yumuşak ferromanyetik yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu sigmoidal histerezis eğrileri genellikle küçük manyetik domenli nanoyapılı malzemelerde gözlemlenmektedir [18]. Şekil 9'da bu eğrilerden elde edilen doyum manyetizasyonu ( $M_s$ ) ve koersivite ( $H_c$ ) değerlerinin öğütme süresine bağlı olarak değişimi görülmektedir.  $M_s$  değeri, ilk 36 saatlik öğütme süresince  $\sim 135$  emu/g değerinden  $\sim 100$  emu/g değerine düşmekte ve öğütme işlemi sonuna kadar  $\sim 95$  emu/g değerinde kalmaktadır.  $M_s$  değerindeki bu azalma; (i) Alaşımın oluşumu sırasında manyetik olmayan Si ve B gibi yarı metaller, ferromanyetik Co atomlarına kimyasal olarak bağlanırlar. Bu da (Co) 3d-p (Si,B) hibritleşmesi sonucunda manyetik momentlerin azalmasına neden olur. (ii) Yüksek enerjili öğütme işleminin neden olduğu yapısal kusurlar ve iç gerilmeler, dolayısıyla yapıda oluşan düzensiz fazlar  $M_s$ 'deki azalmanın nedeni olabilir. (iii) Öğütme işleminde kullanılan işlem kontrol elemanı (toluen), alaşımların manyetik olmayan C atomlarıyla etkileşmesine yol açarak  $M_s$  değerinde azalmaya neden olmuş olabilir. Aynı zamanda  $H_c$  değeri, 36 saatlik öğütme sonunda  $\sim 118$  Oe'ye düşmekte ve öğütme sonunda  $\sim 114$  Oe olmaktadır. Öğütme süresince hem kristalit boyutundaki azalma hem de düzensiz faz oranının artışı, örgü gerinimi etkisine göre daha baskın hale gelerek  $H_c$ 'de azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca alaşımlama esnasında öğütme havanında meydana gelen ısınma da parçacıklardaki iç gerilmeleri yok edeceğinden  $H_c$  değerlerindeki azalmanın nedeni olabilir [7,12,15,21,22].



Şekil 8. Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> alaşımlarının farklı öğütme sürelerindeki histerisiz eğrileri



Şekil 9. Doyum manyetizasyonu ( $M_s$ ) ve koersivitenin ( $H_c$ ) öğütme süresince değişimi

### 4. Tartışma ve Sonuç

MA tekniği ile nanokristal yapıda üretilen Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> toz alaşımları XRD, SEM, DTA ve VSM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- Alaşımı oluşturan başlangıç elementel tozlarının öğütme işlemi sonucunda Co(Si,B) katı çözelti fazı elde edilmiştir. Öğütme süresi arttıkça, alaşımın kristalit boyutundaki azalmayla birlikte örgü gerinimi değeri artmıştır. 72 saat öğütme sonrası kristalit boyut  $\sim 8$  nm ve örgü gerinimi  $\sim \% 0.62$  olarak hesaplanmıştır.
- SEM sonuçlarından, öğütme işleminin ilk safhalarında elementel tozların deformasyona uğrayarak birbiriyle reaksiyona girdiği anlaşılmıştır. Bu sayede tozların birbirleriyle kaynaştığı ve aglomere olduğu görülmektedir. Artan öğütme süresiyle beraber bu yapı kırılıp, parçalanmaya başlamıştır. Bu sayede parçacık boyutları küçülüp homojen bir yapı meydana gelmiştir.
- 36 saatlik öğütme için, yarıkararlı fazın kristallenmesini temsil eden ekzotermik pikin aktivasyon enerjisi, Kissinger metodu ile  $128 \pm 3$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Tüm alaşımlar, yumuşak ferromanyetik davranış göstermekle beraber öğütme işlemi sonunda  $M_s$  ve  $H_c$  sırasıyla  $\sim 95$  emu/g ve  $\sim 114$  Oe değerlerine düşmektedir. Bunun nedeni olarak, öğütme süresince Co matris içindeki Si ve B atomlarının etkisi, azalan kristalit boyut ve alaşım içerisindeki düzensiz fazların artması olduğu düşünülmektedir.

### Teşekkür

Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi BAP 2015-73338635-01 no'lu proje ile desteklenmiştir.

### Kaynakça

- [1] McHenry, M. E., Willard, M. A., Laughlin, D. E. 1999. Amorphous and nanocrystalline materials

- for applications as soft magnets, *Progress in Materials Science*, 44(4), 291-433.
- [2] Suryanarayana, C., Ivanov, E., Boldyrev, V. V. 2001. The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, 304, 151-158.
- [3] Prasad, N. K., Agrawal, K. M., Ranwa, J. R., Meena, S. S., Yusuf, S. M., Mukhopadhyay, N. K. 2017. The effect of Mn on the structural and magnetic behaviour of Fe-6Si-8B alloy produced by high energy ball Milling, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 70(6), 1431-1436.
- [4] Koch, C. C. 1993. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review, *Nanostructured Materials*, 2(2), 109-129.
- [5] Suryanarayana, C. 2004. *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker, New York, 466s.
- [6] Avar, B. 2012. Nanoyapılı metalik alaşımlar. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 205s, Kahramanmaraş.
- [7] Avar, B. 2016. Structural, thermal and magnetic characterization of nanocrystalline Co<sub>65</sub>Ti<sub>25</sub>W<sub>5</sub>B<sub>5</sub> powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432, 246-253.
- [8] Taghvaei, A. H., Khoshrodi, A. M. 2018. Characterization, thermodynamic analysis and magnetic investigation of new soft magnetic amorphous/nanocrystalline Co<sub>50</sub>Fe<sub>21</sub>Ti<sub>19</sub>Ta<sub>5</sub>B<sub>5</sub> powders produced by mechanical alloying, *Journal of Alloys Compounds*, 742, 887-896.
- [9] Matyja, H., Oleszak, D., Latuch, J. 1992. Ball milling of Co-Fe-Si-B alloys, *Materials Science Forum*, 88, 297-304.
- [10] Pekala, M., Jachimowicz, M., Fadeeva, V. I., Matyja, H. 2001. Phase transformations in Co-B-Si alloys induced by high-energy ball milling, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287, 360-365.
- [11] Bednarcik, J., Kovac, J., Kollar, P., Roth, S., Sovak, P., Balcerski, J., Polanski, K., Svec, T. 2004. Crystallization of CoFeSiB metallic glass induced by long-time ball milling, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 337, 42-47.
- [12] Li, H. F., Ramanujan, R. V. 2004. Mechanical alloying of Co-Si-B based amorphous magnetic alloys. *International Conference on Materials Processing for Properties and Performance*, Singapur, 415-424.
- [13] Muhgalin, V. V., Dorofeev, G. A., Eremina, M. A., Lad'yanov, V. I., Sapegina, I. V. 2011. Nanocrystallization of the amorphous Co-B-Si alloys formed by melt spinning and mechanical alloying, *The Physics of Metals and Metallography*, 112(6), 596-602.
- [14] Corrias, A., Ennas, G., Marongiu, G., Musinu, A. N. N. A., Paschina, G. 1992. Structural evolution in mechanical alloying of Co and B powders, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 150(1-3), 487-490.
- [15] Neamtu, B. V., Chicinas, H. F., Marinca, T. F., Isnard, O., Chicinas, I. 2016. Preparation and characterisation of Co-Fe-Ni-M-Si-B (M = Zr, Ti) amorphous powders by wet mechanical alloying, *Journal of Alloys Compounds*, 673, 80-85.
- [16] Raanaei, H., Fakhraee, M. 2017. Synthesis and characterization of nanocrystalline Co-Fe-Nb-Ta-B alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 438, 144-151.
- [17] Kittel, C. 2004. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 704s.
- [18] Loudjani, N., Bensebaa, N., Dekhil, L., Alleg, S., Sunol, J. J. 2011. Structural and magnetic properties of Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> powder mixtures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(23), 3063-3070.
- [19] Yekta, EB, Taghvaei, A. H., Sharafi, S. 2018. The effect of metalloid content on glass forming ability, thermal stability and magnetic properties of Fe-Ta-Si-C powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (baskıda).
- [20] Kissinger, H. E. 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57, 217-221.
- [21] Bensebaa, Z., Bouzabata, B., Otmani, A., Djekoun, A., Kihal, A., Greneche, J. M. 2010. Characterization of nanocrystalline FeSiCr powders prepared by ball milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(15), 2099-2103.
- [22] Tarigan, K., Sebayang, D., Yu, S. C., Yang, D. S. 2018. Local structure and magnetic properties of Fe<sub>50</sub>Cr<sub>40</sub>Si<sub>10</sub> nanocrystalline alloys, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 343, 012008.

## A Research on Species Diversity and Ethno Botanical Utilization of *Lamiaceae* Family in Southern Turkey

İlker ÇİNBİLGEL\*<sup>1</sup>, Yusuf KURT<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Akdeniz University, Manavgat Tourism Faculty, Tourism Guidance Department, 07600, Antalya  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3084-5998>)

<sup>2</sup>Harran University, Sciences and Arts Faculty, Molecular Biology and Genetics Department, 63300, Şanlıurfa  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3550-1115>)

(Alınış / Received: 31.07.2018, Kabul / Accepted: 15.02.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 19.04.2019)

### Keywords

Ethnobotany,  
Lamiaceae,  
Oregano,  
Traditional knowledge,  
Variation

**Abstract:** Lamiaceae/Labiatae family includes the highest number of commercially used species such as mint, rosemary, thyme, oregano, lavender, marjoram and sage. These species are generally used as flavoring additives in meat dishes, sausage products, seafood, stews, salads, canned foods, sauces and soups. In this study, the species diversity of Lamiaceae family members in Akseki-İbradı-Manavgat districts of Antalya in southern Turkey and their ethnobotanical utilization in the region and in the literatures were presented. 149 taxa (131 at species level) belonging to 27 genera of Lamiaceae were identified in the study area. Of these, 50 taxa (33.56%) are endemic to Turkey. The native people harvest species from wild populations and generally air-dry them under sun or on shadow places. They consume and sell mainly air-dried *Origanum onites* (Turkish oregano) leaves. They obtain essential oil traditionally by steam distillation from *Origanum majorana* (white marjoram) due to its high oil yield and efficiency. Herbal treatments are used for cure various diseases such as strong cough, chronic cold, wounds, gastrointestinal disorders and skin problems. Wild-crafting of populations may cause genetic erosion of the species. The sustainability of these species should be maintained by genetic resource conservation programs by *in situ* and *ex situ* conservation strategies.

## Türkiye'nin Güneyinde *Lamiaceae* Ailesinin Tür Çeşitliliği ve Etnobotanik Kullanımı Üzerine Bir Araştırma

### Anahtar Kelimeler

Etnobotanik,  
Lamiaceae,  
Kekik,  
Geleneksel bilgi,  
Varyasyon

**Özet:** Ballıbabagiller (Lamiaceae/Labiatae) ailesi nane, biberiye, kekik, mercanköşk, lavanta ve adaçayı gibi en fazla ticari olarak kullanılan türleri içerir. Bu türler genellikle et yemekleri, sucuk, deniz ürünleri, güveçler, salatalar, konserve yiyecekler, soslar ve çorbalarda lezzet verici olarak kullanılır. Bu çalışmada, Akseki-İbradı-Manavgat (Antalya) ilçelerinde yayılış gösteren Lamiaceae ailesine ait türlerin çeşitliliği ile bunların bölgedeki ve kaynaklardaki etnobotanik kullanımları sunulmuştur. Çalışma alanında, Lamiaceae'nin 27 cinsine ait 149 takson (131 tür) tespit edilmiştir. Bunlardan 50 takson (%33.56) Türkiye'ye özgü olan endemik bitkilerdir. Yöre halkı, kullanacakları türleri doğal popülasyonlardan toplayıp genellikle güneş altında veya gölge yerlerde kurutmaktadır. Yöre halkı, başlıca kuru *Origanum onites* (Türk Kekik'i) tüketir ve satar. Yüksek yağ verimi ve etkinliği nedeniyle geleneksel olarak *Origanum majorana* (Akkekik)'dan damıtma ile yağ elde edilmektedir. Elde edilen bitkisel ürünler, yöre halkı tarafından şiddetli öksürük, kronik soğuk algınlığı, yaralar, mide-bağırsak bozuklukları ve cilt problemleri gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Bitki örneklerinin aşırı bir şekilde doğadan yabancıl popülasyonlardan toplanması türlerin genetik erozyona uğramasına sebep olabilir. Doğal popülasyonların sürdürülebilirliğini sağlamak için, *in situ* ve *ex situ* koruma yöntemleri gibi farklı genetik kaynak koruma programları uygulanmalıdır.



## 1. Introduction

Plant products have been used by human beings as a natural medicine against so many diseases and health problems since ancient times. Ethno botanical utilization of plants was learned by “trial and error” methods and experiences have been transferred orally among many generations until the present [1,2]. In other words, evolutionary ancestors of present medicines can be attributed back to ethno botanical usage experiences of plant products which are accumulated through millennia [3,4]. Ethno botanical usage of plants depend on so many factors such as plant diversity of region, the knowledge and geography of civilizations, cultural and economic status of people, and common diseases and/or health problems in a given time and region [4-6].

Turkey has a unique geographic position with diverse climate and three sides surrounded by seas at the center of the triangle of Asia, Europe and Africa continents. Country is at the intersection point of three biodiversity hotspots (Mediterranean Basin, the Caucasus and Irano-Anatolian) and three phytogeographical regions (Mediterranean, Irano-Turanian and Euro-Siberian). Also, Turkey is at the center of one of Vavilov’s center of diversity and center of agricultural development [7-9]. Turkey has almost 12.000 plant taxa of which about one third is endemic. The plant diversity of country is very close to whole Europe which is about 13.000 taxa [10-12]. This enormous species diversity of country can be resulted from the combination of geographic position, topography (from deep valleys to rocky mountains and from sea level to 5137 m), geology, vegetation from three different floristic regions and different climate types among regions [7,8]. Over many millennia, plant species of Turkey have been used and exploited by so many different civilizations from pre-history to the Republican period as an ethno medicine. One of the most famous and used family of ethno botanical plant is Lamiaceae which is formerly called Labiatae family [3,13,14].

The Lamiaceae (mint family) includes more than 240 genera, representing over 7000 species spread worldwide. The members of this family are mainly herbs or shrubs of various sizes, most of which are aromatic and commercially the most used species such as mint, rosemary, hyssop, thyme, lavender, perilla, basil, savory, sage and oregano [13,15,16]. These species are generally used as flavoring additives in meat dishes, sausage products, seafood, stews, salads, canned foods, sauces, appetizers and soups [13,17]. This family is characterized by frequently square stems, opposite or whorled (decussate) leaves and zygomorphic flowers usually with two-lipped corolla. This family is one of the most traditionally used and traded families in the world due to its aromatic quality [14].

In this study, we visited villages in southern Turkey and interviewed with native people to learn how they collect, process and utilize plant parts of Lamiaceae species from their natural habitats. Specific purposes of the study were to 1) evaluate the diversity of Lamiaceae species in the region, 2) report and evaluate various ethno botanical uses of the plant taxa by the local people, 3) compare and discuss the information gathered from native people and previous studies available in literature about usage of same and/or close species in Lamiaceae family.

## 2. Material and Method

### 2.1. Study area

The research area covers Akseki, İbradı and Manavgat districts of Antalya Province in Southern Turkey (Figure 1). The study area is located geographically in the C3 square according to the grid system in the “Flora of Turkey” [18-20].

The area includes plant communities in the Hot-Mediterranean, Eu-Mediterranean, Supra-Mediterranean, Mediterranean mountain and Mediterranean high mountain vegetation belts. Forest, maquis, dwarf-shrub and thorn-cushion, hydrophilic, snow-patch, moist meadow (meltwater) and doline, wind-exposed sloping hills, rock and scree vegetation types were distinguished in the field [21,22].



**Figure 1.** General location of the studied districts in southern Turkey

In the study area, main geological units the Anamas-Akseki Autochthon (Geyik Mountain Unit) with generally platform feature, belonging to the Taurus Carbonate Platform, Manavgat Miocene Basin, Antalya Nappes, Alanya Nappe, Beyşehir-Hoyran-Hadim Nappes, Quaternary Alluvium and slope debris were determined. Besides, units within area include marl, flysch, limestone, siltstone, conglomerate,

schist, sandstone, claystone, dolomite [23,24]. Gembos and Eynif Poljes, formed as a result of karstification at the beginning of the quaternary, are the most important poljes of the Western Taurus [23]. Especially, paleo-valleys are located in the research area as in Gidengelmaz Mountains (Figure 1).

## 2.2. Plant materials

This research is based on extensive field studies performed between 2002 and 2016 data from the first author master (2002-2005) and doctorate thesis (2005-2012) [25-27], data from "Lichen mycota and Fern, Spermatophytic Flora of Ahmetler Canyon and surrounding area (Antalya) project" (2014-) [28] and related literature (See References section). Scientific plant names of species were identified by the first author of this paper mainly according to "Flora of Turkey and the East Aegean Islands" [10-12,29] and related resources (<http://www.theplantlist.org/>; <http://ww2.bgbm.org/herbarium/default.cfm>; <http://www.ipni.org/>).

We had interviews with native people in the study area to get information about ethnobotanical uses of various *Lamiaceae* species. During the interviews, we showed pictures and/or plant samples of the species concerned to avoid misunderstanding. After explaining the purpose of our study, we asked detailed questions about which *Lamiaceae* species they use, local names of these species, plant parts used, methods of preparation and source of their knowledge about species and traditional uses. We also visited local bazaars and tea houses to double-check information obtained from interviewees within and among local villages (See Appendix A. for detail questions).

### 2.2.1. Harvesting and drying process

Commercially important species of *Lamiaceae* are generally collected by native people in middle of June, as it was the case in 2016. The native people harvest whole plant and/or certain parts of a plant (such as flowers, fresh shoots and fruits) in naturally grown populations depending on collecting season, species and usage. The best harvest time to obtain high quality plant material is when the plants are at full blossoms or rarely following the flowering stage. The harvesting time of commercially used taxa starts mostly in late May and middle of June and lasts about one month, depending on various factors such as species, locality, altitude and precipitation in the harvest years. The plants are mostly harvested by women workers using gloves against any external damages (Figure 2). The collected plant materials are put in baskets and/or nylon sacks to transport to drying and/or storage area by collectors, donkeys/mules/horses and/or tractor trailer depending on the amount of harvest and field

conditions. The main species commercially used in the study area are: *Origanum majorana* (oil oregano and/or white oregano), *O. onites* (Turkish oregano and/or black oregano), *O. minutiflorum*, *Thymbra spicata* and *Salvia tomentosa*.



Figure 2. Collection of *Origanum majorana*

The collected plants and/or plant parts are generally dispersed, in stacks not thicker than 15-30 cm in height, on a clean surface of flat house roof (Figure 3) or on nylon spread on a suitable plain ground. Air-drying process of plant material is generally carried out in shadow, usually beneath appropriate shading sheets and takes 5-15 days depending on so many different factors such as amount of plant material, drying field conditions and weather. Drying ground moisture should be very low (preferably less than 10 percent). During the drying process, the plant stack is mixed a few times by rake to accelerate drying and dried plant parts are beaten with a stick to separate leaves from braches and stems of Turkish oregano for giving to local dealers as marketable material (Figure 3).



Figure 3. Drying process of commercially collected *Origanum onites*

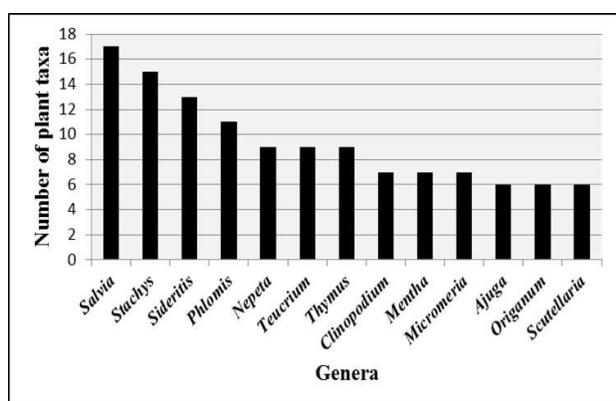
## 3. Results and Discussion

### 3.1. Diversity of *Lamiaceae* species in the study area

So far, 11707 plant taxa have been identified in Turkish Flora, 3649 (31.17%) of which are endemic



to Turkey. As to Lamiaceae family, there are 748 taxa, 326 (43.58%) of which are endemic to the country [12]. On the other hand, Lamiaceae family in the whole of Europe is represented by only 553 taxa (452 are in species level) within 41 genera [30]. Therefore, Turkey is regarded comparatively very rich in terms of both general plant diversity and diversity of Lamiaceae family [11,12]. The genera (and species within genera) of the study area are listed in alphabetical order in Appendix B. Plant's Latin (scientific) name, Turkish and/or local name, plant parts used, traditional way of usage, purpose of traditional use and related references are also presented in Appendix B. We identified 149 taxa (131 at species level) belonging to 27 genera of Lamiaceae in the study area (Akseki-İbradı-Manavgat/Antalya) (Appendix B). Of these, 50 taxa (33.56%) are endemic to Turkey. 14 genera have 6 and more taxa, and 13 genera have 4 and less taxa (Appendix B and Figure 4). The most representative 7 genera have 83 taxa (56.7%) of the study area (Figure 4).



**Figure 4.** The most representative genera in the study area

Rich diversity of species and high endemism rate of plant families, including Lamiaceae taxa in the studied region have been reported in various studies (Table 1). Depending on the extent of the study area, number of taxa identified in the region ranged from 290 [48] to 1501 [22]. Similarly, endemism rate was also high, being between 11% and 20%. The number of taxa belonging to Lamiaceae ranged from 32 to 109. In addition to new records from Lamiaceae family, many other new species from different genera and families have been identified in recent years in the research region [49-62]. The high plant diversity and endemism rate of the study region within a limited area may be attributed to various factors such as its geographic position (being between Mediterranean and Irano-Turanian floristic regions), diverse topography (ranging from beaches to towering rocky mountains), geology and different climate types among districts (See Figure 1).

### 3.2. Lamiaceae species as a source of income

There are more than 60 species of Lamiaceae family collected and used as spice, condiment, extract

**Table 1.** Floristic studies related to research area

| Number of taxa | Number of endemic and endemism rate (%) | Number of the Lamiaceae taxa, rate to total taxa (%) | References |
|----------------|---|--|------------|
| 1501           | 308 (20.52)                             | 109 (7.26)   | 22         |
| 942            | 152 (16.1)                              | 74 (7.86)  | 21, 27     |
| 605            | 69 (11.40)                              | 42 (6.94)  | 25         |
| 290            | 60 (20.69)                              | 37 (12.76)   | 48         |
| 957            | 164 (17.1)                              | 84 (8.8)   | 36         |
| 1023           | 163 (16.9)                              | 68 (6.65)  | 35         |
| 473            | 85 (18.0)                               | 32 (6.8)   | 31         |

resource, animal and/or people food and herbal tea in the study area (Appendix B). But, only a few of them [i.e. *O. onites*, *O. majorana*, *Thymbra spicata*, *Salvia tomentosa* and *Salvia fruticosa*] are commercially harvested by the native people (Appendix B). A family in a village (with four or five persons, above age 15) can roughly collect 500-1000 kg fresh commercially used plant material during an abundant season. After air-drying process, about 10-15% of fresh plant materials are obtained as commercial dried material. The native people receives about 1.0 or 2.0 \$ for 1 kg of air-dried Turkish oregano from local dealers. In some areas, income from *Satureja* spp. may be higher than the amount of income from Turkish oregano per family in the study area [63]. Although it is a small amount of income for a family, it is very valuable for unemployed housewives and teenagers.

Depending on distribution of plant species, culture and knowledge of the native people, there are so many different plant taxa used as essential oil resources in Turkey [13,40,63] and in the study region (Appendix B). The native people extract oil and oily water mainly from *Origanum majorana* in the study region. They obtain oil by traditional distillation method which is known as alembic distillation system (Figure 5). They sell one liter of bottled oily water about 1 \$ in local street markets [64]. They do not sell pure oil which is obtained about 200 ml from 15-20 kg dried plant materials. The native people only use pure oil as a folk medicine against so many health problems of people and domestic animals [3,65,66].



**Figure 5.** General view of traditional oil extraction

### 3.3. Ethnobotanical utilization of Lamiaceae species

The native people generally use fresh shoots and aerial parts of plant such as leaves, flowers and fruits for seasonal use (Appendix B). They prepare plant materials in so many different methods such as infusion, decoction, getting extract and oil depending on cured problems, knowledge and used species. The native people mix oil with one or more of the other plant oils [such as olive oil (*Olea europaea*), laurel oil (*Laurus nobilis*) and “puse” (wood extract of *Pinus brutia*) all three plants being native to the region] to reduce its burning effect and increase healing efficiency of marjoram oil [67]. The native people generally use plant materials against cough, stomachache, abdominal pain, headache, wounds, skin problems, intestinal disorders, cold and flu [2,3,13,22,32,39]. One of the most common and simple way of utilization is to use plant materials as a relaxing tea (Appendix B).

The native people consume more than 50 Lamiaceae species as herbal tea (Appendix B). They prefer to put plant parts (generally small branches with leaves) in hot water, unlike to boil plant parts in Spanish consumption [68]. They believe that boiling kills natural healing effects of plant. Beside the uses as tea, dried Lamiaceae species are mostly used as spice and condiment in almost all food dishes such as soups, meat dishes (especially red meat and fish) and salads (generally fresh plant material) in the study area as well as in Turkey [2]. The native people consume olives and olive oils with dry oregano (‘kekik’ in Turkish) as a traditional side dish, especially during breakfast. They do not harvest certain Lamiaceae species (especially those of genus *Thymus*) from high plateau and let them used by honey bees. Honey from *Thymus* spp. is known as “kekik honey” and it has a more pungent flavor and taste than regular flower honey.

### 4. Conclusion

The results of this study indicated that the study area has very rich plant taxa diversity of Lamiaceae family (149 taxa from 27 genera). Also, traditional and ethno botanical utilization of plant taxa were reported by this study. The most commonly representative plant genera were *Salvia*, *Stachys*, *Sideritis*, and *Phlomis*. The most commonly used plant parts were aerial parts such as leaves, flowers and fruits. The native people having been used plant taxa as an ethno medicine against so many diseases and health problems. The flora of study region is threatened by so many factors such as overexploitation, collection of plant material before seed formation, expansion of agricultural lands, housing developments and industrial activities. Conservation efforts (*In situ* and *ex situ* conservation) and public education (especially for the native people

of region) have the vital role for sustainable management of natural resources in the study region.

### Acknowledgement

The study in this research partly supported by “Lichen mycota and Fern, Spermatophytic Flora of Ahmetler Canyon and surrounding area (Antalya) project” (Project number: FBA-2014-88). We would like to thank the supports of Akdeniz University Management Unit of Scientific Research Projects. The authors thank to rural people in various villages on the Taurus Mountains of Akseki-İbradı-Manavgat districts (Antalya/Turkey). They kindly shared with us the folkloric information they have about ethnobotanical utilization of Lamiaceae species and their products. We would like to thank Dr. Kani ISIK (Emeritus professor, Biology Department, Akdeniz University) for his valuable review both scientifically and linguistically on the manuscript. We would also like to thank the anonymous reviewer(s) and editor for their valuable comments on the manuscript.

### References

- [1] Camejo-Rodrigues, J., Ascensao, L., Bonet, M. A., & Valles, J. 2003. An ethnobotanical study of medicinal and aromatic plants in the Natural park of “Serra de Sao Mamede” (Portugal), *J Ethnopharmacol*, 89 (2003) 199-209.
- [2] Akbulut, S., Bayramoglu, M. M. 2013. The trade and use of some medical and aromatic herbs in Turkey, *Ethno Med*, 7 (2) (2013) 67-77.
- [3] Baytop, T. 1999. *Therapy with medicinal plants in Turkey (Past and Present)*, Publications of the Istanbul University (In Turkish), No: 3255 (second edition), Istanbul, Turkey, 480 p.
- [4] Fabricant, D. S., Farnsworth, N. R. 2001. The value of plants used in traditional medicine for drug discovery, *Environ. Health Persp*, 109 (1) (2001) 69-75.
- [5] Johnson, M. L. 2006. Gitkson medicinal plants-cultural choice and efficacy, *J Ethnobiol Ethnomed*, 2 (2006) 29.
- [6] Ari, S., Temel, M., Kargioglu, M., Konuk, M. 2015. Ethnobotanical survey of plants used in Afyonkarahisar-Turkey, *J Ethnobiol Ethnomed*, 11 (2015) 84.
- [7] Kaya, Z., Raynal, D. J. 2001. Biodiversity and conservation of Turkish forests, *Biol Conserv*, 97 (2001) 131-141.
- [8] Sekercioglu, C. H., Anderson, S., Akcay, E., Bilgin, R., Can, O. E. & et al. 2011. Turkey’s globally important biodiversity in crisis, *Biol Conserv*, 144 (2011) 2752-2769.
- [9] Hammer, K. E., Hancock, J. F. 2015. Vavilovian centers of plant diversity: Implications and impacts, *HortScience*, 50 (6) (2015) 780-783.

- [10] Davis, P. H. (ed.). 1965-1985. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, vols. 1-9, (Edinburgh University Press, Edinburgh).
- [11] Guner, A., Ozhatay, N., Ekim, T., Baser, K. H. C. (eds.) 2000. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol: 11*, (Edinburgh Univ. Pres., Edinburgh).
- [12] Guner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babac, M. T. 2012. *A Check List of the Flora of Turkey (Vascular Plants)*, Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul, (In Turkish).
- [13] Koyuncu, O., Yaylaci, O. K., Ozturk, D., Erkara, I. P., Savaroglu, F. & et al. 2010. Risk categories and ethnobotanical features of the Lamiaceae taxa growing naturally in Osmaneli (Bilecik/Turkey) and environs, *Biodivers Conserv*, 3 (3) (2010) 31-45.
- [14] Raja, R. R. 2012. Medicinally potential plants of Labiatae (Lamiaceae) family: an overview, *RJMP*, (2012), doi: 10.3923/rjmp.2012.
- [15] Brauchler, C., Meimberg, H., Heubl, G. 2010. Molecular phylogeny of Menthinae (Lamiaceae, Nepetoideae, Mentheae) - Taxonomy, biogeography and conflicts, *Mol Phylogenet Evol*, 55 (2010) 501-523.
- [16] Theodoridis, S., Stefanaki, A., Tezcan, M., Aki, C., Kokkini, S. & et al. 2012. DNA barcoding in native plants of the Labiatae (Lamiaceae) family from Chios Island (Greece) and the adjacent Çeşme-Karaburun Peninsula (Turkey), *Mol Ecol Resour*, 12 (2012) 620-633.
- [17] Skoula, M., Harborne, J. B. 2002. The taxonomy and chemistry of *Origanum*. In: *Oregano: The genera Origanum and Lippia*, edited by SE Kintzios, (Taylor and Francis, London and New York).
- [18] Donner, J. 1990. Distribution Maps to P.H.Davis, "Flora of Turkey, 1-10", *Linzer Biol Beitr*, 22 (2) (1990) 381-515.
- [19] Donner, J. 2007. *Türkiye Bitkileri Yayılış Haritaları*, edited by HA Colak, (Lazer Ofset Matbaa, İstanbul), (In Turkish).
- [20] Kutluk, H., Aytug, B. 2004. *Plants of Turkey Grid by Grid*, (Birlik Ofset Yayıncılık, Eskişehir).
- [21] Cinbilgel, I., Gokceoglu, M. 2013. Studies on Flora of Melik and Kaldırım Mountains and the Surrounding Area (Manavgat-İbradı/Antalya), In: *7<sup>th</sup> International Symposium on Ecology and Environmental Problems (ISEEP 2013)*, 18-21 December, Antalya, Turkey.
- [22] Cinbilgel, I., Ozcelik, H. 2015. Bir Bitki Cenneti ya da Akseki, In: *Ben Akseki'yim*, edited by K Demirtas, C Guzelyurek & U Durak, [Elit Ofset Matbaacılık, İstanbul, [ISBN: 978-975-92752-1-1], 110-132, (In Turkish).
- [23] Dogan, U. 2002. Geomorphological evolution of the Manavgat River's basin, *GUJGEF*, 22 (2) (2002) 51-65.
- [24] Lukeneder, S., Lukeneder, A. 2014. A new ammonoid fauna from the Carnian (Upper Triassic) Kasımlar formation of the Taurus Mountains (Anatolia, Turkey), *Palaeontology*, 57 (2) (2014) 357-396.
- [25] Cinbilgel, I., Gokceoglu, M. 2010a. Flora of Altınbeşik Cavern National Park (İbradı-Akseki, Antalya/Turkey), *Biodivers Conserv*, 3 (3) (2010a) 85-110.
- [26] Cinbilgel, I., Gokceoglu, M. 2010b. The Vegetation of Altınbeşik Cavern National Park (İbradı-Akseki/Antalya-Turkey) A Synecological Study, *SJRD* 1 (2) (2010b) 1-17.
- [27] Cinbilgel, I. 2012. *Studies on Flora and Vegetation of Melik and Kaldırım Mountains and Surrounding Area (Manavgat - İbradı / Antalya)*, PhD Thesis, (Antalya: Akdeniz University, Science Institute) (In Turkish with English abstract).
- [28] Çinbilgel, I. Tufan Çetin, Ö. 2018. *Ahmetler Kanyonu ve Çevresinin Liken Mikotası ile Eğrelti ve Tohumlu Bitki Florası (Antalya)*, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Araştırma Projesi, Proje No: FBA-2014-88, 2014-continue, (In Turkish).
- [29] Davis, P. H., Mill, R. R., Tan, K. 1988. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, vol. 10, (Edinburgh University Press, Edinburgh).
- [30] Tutin, T. G., Heywood, V. H., Burges, N. A., Moore, D. M., Valentine, D. H., & et al. 1972. *Flora Europaea. "Diapensiaceae to Myoporaceae"*, Vol3.
- [31] Dural, H., Kucukoduk, M., Ertugrul, K. 1995. Contributions to the Flora of Yıldızlı Dağı (Akseki-Antalya), *OT*, 2 (2) (1995) 47-66, (In Turkish with English abstract).
- [32] Bulut, Y. 2006. *Useful Plants of Manavgat District (Antalya)*, (Master Thesis, Suleyman Demirel University, Science Institute. 106 p. Isparta, Turkey), (In Turkish with English abstract).
- [33] Altundag, E., Ozturk, M. 2011. Ethnomedicinal studies on the plant resources of east Anatolia, Turkey, *Procedia Soc Behav Sci*, 19 (2011) 756-777.
- [34] Yesilyurt, E. M., Simsek, I., Akaydin, G., Yesilada, E. 2017. An ethnobotanical survey in selected districts of the Black Sea region (Turkey), *Turk J Bot*, 41 (2017), 47-62.
- [35] Duran, A. 2002. Flora of Tuzaklı, Otluk, Gidefi Mountains and Surroundings (Akseki), *Turk J Bot*, 26 (2002) 303-349.

- [36] Demirelma, H. 2006. *The Flora of the Region between Derebucak (Konya)-İbradı and Cevizli (Antalya)*, PhD Thesis, (Selçuk University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Biology, Konya, Turkey) (In Turkish with English abstract).
- [37] Yesilada, E., Honda, G., Sezik, E., Tabata, M., Goto, K., & et al. 1993. Traditional medicine in Turkey. IV. Folk medicine in the Mediterranean subdivision, *J Ethnopharmacol*, 39 (1993) 31-38.
- [38] Davis, P. H. (ed). 1982. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, vol. 7, (Edinburgh University Press, Edinburgh).
- [39] Duran, A. 1998. Local names and ethnobotanical features of some plants in the district of Akseki (province of Antalya), *OT*, 5 (1) (1998) 77-92, (In Turkish with English abstract).
- [40] Gurdal, B., Kultur, S. 2013. An ethnobotanical study of medicinal plants in Marmaris (Mugla, Turkey), *J Ethnopharmacol*, 146 (2013) 113-126.
- [41] Honda, G., Yesilada, E., Tabata, M., Sezik, E., Fujita, T., Takeda, Y., & et al. 1996. Traditional medicine in Turkey VI. Folk medicine in West Anatolia: Afyon, Kütahya, Denizli, Muğla, Aydın provinces, *J Ethnopharmacol*, 53 (1996) 75-87.
- [42] Tugay, O., Bagci, I., Ulukus, D., Ozer, E., Canbulat, M. A. 2012. Wild plants using as food of Kurucuova Town (Beysehir, Konya/Turkey), *Biodivers Conserv*, 5 (2012) 140-145.
- [43] Cakilcioglu, U., Khatun, S., Turkoglu, I., Hayta, S. 2011. Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Maden (Elazig-Turkey), *J Ethnopharmacol*, 137 (2011) 469-486.
- [44] Polat, R., Satil, F. 2012. An ethnobotanical survey of medicinal plants in Edremit Gulf (Balikesir-Turkey), *J Ethnopharmacol*, 139 (2012) 626-641.
- [45] Yesilada, E., Honda, G., Sezik, E., Tabata, M., Fujita, T., & et al., 1995. Traditional medicine in Turkey. V. Folk medicine in the inner Taurus Mountains, *J Ethnopharmacol*, 46 (1995) 133-152.
- [46] Sezik, E., Yesilada, E., Honda, G., Takaishi, Y., Takeda, Y., & et al. 2001. Traditional medicine in Turkey X. Folk medicine in Central Anatolia, *J Ethnopharmacol*, 75 (2001), 95-115.
- [47] Baser, K. H. C., Sezik, E., Tumen, G. 1991. Composition of the essential oils of *Ziziphora clinopodioides* Lam, *J Essent Oil Res*, 3 (1991) 237-239.
- [48] Kacar, M. S., Gokturk, R. S., Sert, H., Burkay, S., Karacan, V. A. 2008. *Üzümdere Yaban Hayatı Geliştirme Sahası Hızlı Alan Değerlendirmesi*, Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü, Antalya İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Antalya, (In Turkish).
- [49] Duran, A. 1999. *Astragalus antalyensis* A. Duran & Podlech, *Astragalus cedreticola* A. Duran & Podlech., *Sendtnera*, 6 (1999) 135-174.
- [50] Duran, A., Duman, H. 1999. Two new Species of Umbelliferae from Southern Turkey, *Edinb. J Bot*, 56 (1) (1999) 47-53.
- [51] Duran, A., Duman, H. 2002. Two new species of *Centaurea* (Asteraceae) from Turkey, *Ann Bot Fenn*, 39 (2002) 43-48.
- [52] Duman, H., Duran, A. 2001. A new species of *Arabis* L. (Brassicaceae) from South Anatolia, *Isr J Plant Sci*, 49 (2001) 237-240.
- [53] Duran, A., Menemen, Y. 2002. *Linaria dumanii* (Scrophulariaceae), a new species from South Anatolia, Turkey, *Ann Bot Fenn*, 39 (2002) 85-87.
- [54] Parolly, G., Nordt, B. 2002. A new chasmophytic species of *Potentilla* (Rosaceae) from S Anatolia, including some taxonomic remarks on *P. subg. fragariastrum* in the E Mediterranean, *Willdenowia*, 32 (2002) 73-84.
- [55] Parolly, G., Nordt, B. 2004. *Peucedanum isauricum* (Apiaceae), a striking new species from south Anatolia, with notes on the related *P. graminifolium* and *P. spreitzenhoferi*. *Willdenowia*, 34 (2004) 135-144.
- [56] Aytac, Z., Duman, H. 2004. Six new taxa (Caryophyllaceae) from Turkey. In: Finnish Zoological and Botanical Publishing Board, *Ann Bot Fenn*, (2004) 213-221.
- [57] Sagiroglu, M., Duman, H. 2010. *Ferula brevipedicellata* and *F. duranii* (Apiaceae), Two New Species from Anatolia, Turkey. *Ann Bot Fenn*, 47 (4) (2010) 293-300.
- [58] Duran, A., Dogan, B., Ay, H. 2011. *Bilacunaria aksekiensis* (Apiaceae), a new species form South Anatolia, Turkey, *Ann Bot Fenn*, 48 (2011) 361-367.
- [59] Duran, A., Ozturk, M., Cetin, O. 2013. *Scorzonera aksekiensis* sp. nov. (Asteraceae) from south Anatolia, Turkey, *Nord J Bot*, 31(2013) 1-7.
- [60] Cinbilgel, I., Eren, O., Duman, H. 2014. *Rhaponticoides gokceoglui* (Asteraceae), a striking new species from Turkey, *Phytotaxa*, 170 (2) (2014) 125-132.
- [61] Cinbilgel, I., Eren, O., Duman, H., Gokceoglu, M. 2015. *Pimpinella ibradiensis* (Apiaceae), an unusual new species from Turkey. *Phytotaxa*, 217 (2) (2015) 164-172.
- [62] Dirmenci, T., Yazici, T., Ozcan, T., Celenk, S., Martin, E. 2017. A new species and a new natural hybrid of *Origanum* L. (Lamiaceae) from the west of Turkey, *Turk J Bot*, 41 (2017), doi: 10.3906/bot-1704-35.

- [63] Satil, F., Dirmenci, T., Tumen, G., Turan, Y. 2008. Commercial and ethnic uses of *Satureja* (Sivri kekik) species in Turkey, *Ekoloji*, 17 (67) (2008) 1-7.
- [64] Aydin, S., Baser, K. H. C., Ozturk, Y. 1996. The chemistry and pharmacology of *Origanum* (Kekik) water, In: Franz, C. H., Mathe, A., Buchbauer, G. (eds.), *Proceedings of the 27<sup>th</sup> International Symposium on Essential Oils, Essential Oils: Basic and Applied Research*, Vienna, Austria, 8-11 September 1996, pp. 52-60.
- [65] Chishti, S., Kaloo, Z. A., Sultan, P. 2013. Medicinal importance of genus *Origanum*: a review, *J Pharmacognosy Phytother*, 5 (10) (2013) 170-177.
- [66] Prerna, N., Vasudeva, N. 2015. *Origanum majorana* L. –Phyto-pharmacological review, *Indian J Nat Prod Resour*, 6 (4) (2015) 261-267.
- [67] Suntar, I., Akkol, E. K., Keles, H., Oktem, A., Baser, K. H. C, & et al. 2011. A novel wound healing ointment: A formulation of *Hypericum perforatum* oil and sage and oregano essential oils based on traditional Turkish knowledge, *J Ethnopharmacol*, 134 (2011) 89-96.
- [68] De Santayana, M. P., Blanco, E., Morales, R. 2005. Plants known as te in Spain: An ethno-

pharmaco-botanical review, *J Ethnopharmacol*, 98 (2005) 1-19.

## Appendices

**Appendix A.** After learning personal information of participants (full name, age, sex, address, educational level and etc.), we asked below questions about study.

- 1) What is the local name of plant taxa?
- 2) When do you collect the plant taxa?
- 3) Which parts of the plant taxa do you collect and use?
- 4) How do you prepare the plant material for use?
- 5) Against which kind of problems do you use the plant taxa?
- 6) How do you apply the plant taxa?
- 7) How much do you use against problems?
- 8) How do you know appropriate dose?
- 9) How long do you apply cure?
- 10) Do you know or have you seen any side effects of the plant taxa?
- 11) How long do you store the plant material?
- 12) How did you learn to use the plant taxa as an ethno medicine?

**Appendix B.** Lamiaceae taxa of study area and their local name, status, used parts and traditional utilization

### Appendix B. Lamiaceae taxa of study area and their local name, status, used parts and traditional utilization

| Genus<br>(Turkish names<br>of genus)         | No | Scientific name/<br>Collector name<br>and number   | Local and/or<br>commercial<br>names of<br>taxon  | Status | Part(s)<br>used and<br>usage as | Treated disorder(s)  | References        |
|--|----|--|--|--------|---------------------------------|--|-------------------|
| <i>AJUGA</i> L.<br>(Mayasilotu, Yer<br>camı) | 1  | <i>A. bombycina</i><br>Boiss.<br>(Çinbilgel 8608)  | Geyik<br>mayasılı  | End.   |                                 |  | 22, 27,<br>31,32  |
|  | 2  | <i>A. chamaepitys</i> (L.)<br>Schreb. subsp.<br><i>chia</i> (Schreb.)<br>Arcang.<br>(Çinbilgel 8619)         | Tosbağa<br>tırnağı,<br>Mayasıl otu,<br>Bodur ot,<br>Bozca ot,<br>Kokar ot, Acı<br>gıcı |        | Aerial<br>parts, Tea            | Antihemorrhoidal,<br>diuretic, tonic,<br>vulnerary and skin<br>problems      | 13, 25, 33,<br>34 |
|  | 3  | <i>A. chamaepitys</i> (L.)<br>Schreb. subsp.<br><i>cuneatifolia</i><br>(Stapf) P.H.Davis<br>(Çinbilgel 8923) | Tosbağa<br>tırnağı,<br>Tosbağa<br>çiçeği, Kaya<br>mayasılı                             |        | Aerial<br>parts, Tea            | Reduce fewer and<br>cough, diuretic, kidney<br>stones, menstrual<br>problems | 25, 27, 32        |
|  | 4  | <i>A. chamaepitys</i> (L.)<br>Schreb. subsp.<br><i>glareosa</i> P.H.Davis<br>(A.Duran 2856)                  | Çakıl mayasılı   |        |                                 |  | 22, 32, 35        |
|  | 5  | <i>A. chamaepitys</i> (L.)<br>Schreb. subsp.<br><i>mesogitana</i><br>(Boiss.) Bornm.<br>(Çinbilgel 10332)    | Tosbağa<br>tırnağı,<br>Tosbağa<br>çiçeği, Bayır<br>mayasılı                            |        |                                 |  | 25, 32            |
|  | 6  | <i>A. chamaepitys</i> (L.)<br>Schreb. subsp.<br><i>palaestina</i> (Boiss.)<br>Bornm.                         | Tosbağa<br>tırnağı,<br>Tosbağa<br>çiçeği, Dallı  |        |                                 |  | 22, 27, 32        |



|   |    |  |  |      |   |                                     |                   |
|---|----|--|--|------|---|-------------------------------------|-------------------|
|   |    | (Çinbilgel 4908)   | mayasıl  |      |   |                                     |                   |
| <i>BALLOTA</i> L.<br>(Bozot)  | 7  | <i>B. cristata</i><br>P.H.Davis<br>(Çinbilgel 4984)  | Bozot, Tahtalı<br>nemnem                             | End. |   |                                     | 27, 32, 36        |
|   | 8  | <i>B. inaequidens</i><br>Hub.-Mor. &<br>Patzak<br>(Çinbilgel 9455)   | Bozot, Koç<br>nemnemi                                | End. |   |                                     | 22, 28, 35        |
|   | 9  | <i>B. latibracteolata</i><br>P.H.Davis &<br>Doroszenko<br>(Çinbilgel 9473)   | Bozot, Kaba<br>nemnem                                | End. |   |                                     | 22, 25, 28        |
|   | 10 | <i>B. nigra</i> L.<br>subsp. <i>anatolica</i><br>P.H.Davis<br>(Özçelik 11191)  | Köpek otu,<br>Ballık otu,<br>Leylimkara,<br>Grip otu |      | Aerial<br>parts,<br>Tea   | Asthma, antiseptic, cold<br>and flu | 13, 32, 37        |
| <i>CLINOPODIUM</i> L.<br>(Yabani<br>fesleğen)                       | 11 | <i>C. graveolens</i><br>subsp.<br><i>rotundifolium</i><br>(Pers.) Govaerts<br>(Çinbilgel 8809)   | Filiskin   |      |   |                                     | 22, 25, 27,<br>38 |
|   | 12 | <i>C. nepeta</i> (L.)<br>Kuntze subsp.<br><i>glandulosum</i> (Req.)<br>Govaerts<br>(Özçelik 12118)                                       | Sümüklü<br>fesleğen                                  |      |   |                                     | 32                |
|   | 13 | <i>C. nepeta</i> (L.)<br>Kuntze<br>subsp. <i>nepeta</i><br>(Çinbilgel 10216)   | Dağ narpuzu,<br>Kedi fesleğeni                       |      | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea                          | Relaxing tea                        | 28, 32            |
|   | 14 | <i>C. pamphylicum</i><br>(Boiss. & Heldr.)<br>Govaerts<br>subsp. <i>alanyense</i><br>(Alan&Ocak) Alan<br>& Dirmenci<br>(Çinbilgel 10386) | Kaya nanesi,<br>Alanya<br>Fesleğeni                  | End. | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea, in<br>foods as<br>spice | Relaxing tea                        | 28                |
|   | 15 | <i>C. pamphylicum</i><br>(Boiss. & Heldr.)<br>Govaerts subsp.<br><i>pamphylicum</i><br>(A.Duran 4157)                                    | Yarık<br>fesleğeni                                   | End. |   |                                     | 22, 35            |
|   | 16 | <i>C. vulgare</i> L. subsp.<br><i>vulgare</i><br>(Çinbilgel 10078)   | Yabani<br>fesleğen                                   |      | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea, Spice                   | Cold, Relaxing tea                  | 25, 27, 32,<br>36 |
|   | 17 | <i>C. vulgare</i> L.<br>subsp. <i>arundanum</i><br>(Boiss.) Nyman<br>(Çinbilgel 9353)  | Kamış<br>fesleğen                                    |      | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Spice                        | Cold, Relaxing tea                  | 13, 22, 25,<br>28 |
| <i>CYCLOTRICHUM</i><br>(Boiss.) Manden.<br>& Scheng.<br>(Dağnanesi) | 18 | <i>C. origanifolium</i><br>(Labill.) Manden.<br>& Scheng.<br>(H. Demirelma<br>2487)  | Su nanesi,<br>Dağ nanesi                             |      | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea                          | Stomachache                         | 22, 35, 36,<br>39 |
| <i>LALLEMANTIA</i><br>Fisch. & C.A.Mey.<br>(Ajdarbaşı)              | 19 | <i>L. iberica</i><br>(M.Bieb) Fisch. &<br>C.A.Mey.<br>(H. Demirelma<br>1644)   | Ajdarbaşı  |      |   |                                     | 22, 31, 36        |
| <i>LAMIUM</i> L.<br>(Ballıbaba)                                     | 20 | <i>L. amplexicaule</i><br>L. var.<br><i>amplexicaule</i><br>(Çinbilgel 8568)   | Baltutan,<br>Ballıbaba                               |      | Aerial<br>parts, Tea  | Prostate                            | 13, 25, 27,<br>36 |

|                               |    |   |  |      |                                      |   |
|-------------------------------|----|---|--|------|--------------------------------------|---|
|                               | 21 | <i>L. eriocephalum</i> Benth.<br>(Çinbilgel 3313)   | Al balıcağ                               | End. |                                      | 22, 27, 35  |
|                               | 22 | <i>L. garganicum</i> L. subsp. <i>striatum</i> (Sm.) Hayek var. <i>striatum</i> (Çinbilgel 8800)                        | Ballık, tel balıcağ                      |      | Flowering branches and nectar        | Sucking sweet nectar<br>25, 27, 39  |
|                               | 23 | <i>L. macrodon</i> Boiss. & Huet<br>(Çinbilgel 3536)  | Balbaş                                   |      |                                      | 22, 27, 36, 38  |
| <i>LAVANDULA</i> L. (Lavanta) | 24 | <i>L. stoechas</i> L. subsp. <i>stoechas</i> (observ.)  | Karabaş otu, Karahan                     |      | Leaves and fresh shoots, Tea and oil | Cardiovascular diseases, cholesterol, stomachache, infections, painkiller and against insects<br>32, 40   |
| <i>MARRUBIUM</i> L. (Bozot)   | 25 | <i>M. astracanicum</i> Jacq. subsp. <i>macrodon</i> (Bornm.) P.H.Davis<br>(Çinbilgel 4488)                              | Bozot, Koca yayotu                       | End. |                                      | 27  |
|                               | 26 | <i>M. globosum</i> Montbret & Aucher ex Benth. subsp. <i>globosum</i> (Çinbilgel 3976)                                  | Bozot, Bozcaboğum                        | End. |                                      | 22, 27, 35  |
|                               | 27 | <i>M. globosum</i> Montbret & Aucher ex Benth. subsp. <i>micranthum</i> (Boiss. & Heldr.) P.H.Davis<br>(Çinbilgel 4229) | Bozot                                    | End. |                                      | 22, 27, 31  |
|                               | 28 | <i>M. vulgare</i> L. (Çinbilgel 9712)   | Bozot, Yay otu, Kara derme               |      | Aerial parts, Tea and Extracts       | Diuretic and Antisticking for knitting wool<br>13, 25, 38, 39   |
| <i>MELISSA</i> L. (Oğul otu)  | 29 | <i>M. officinalis</i> L. subsp. <i>officinalis</i> (Çinbilgel 9449)   | Oğul otu, Melisa, Kolonya otu, Limon otu |      | Leaves and fresh shoots, Tea         | Stomachache, intestinal problems, diarrhea, asthma, headache and migraine, Relaxing tea<br>25, 27, 32, 33   |
| <i>MENTHA</i> L. (Nane)       | 30 | <i>M. aquatica</i> L. (Çinbilgel 7463)  | Dere nanesi, Su nanesi, Su yarpuzu       |      |                                      | 27  |
|                               | 31 | <i>M. longifolia</i> (L.) L. subsp. <i>thyphoides</i> (Briq.) Harley<br>(Çinbilgel 4888)                                | Yarpuz, Narpuz, Nane otu, Dere nanesi    |      | Leaves, Tea                          | Throat pain, abdominal pain, carminative, intestinal disorders<br>25, 27, 33, 41  |
|                               | 32 | <i>M. longifolia</i> (L.) L. subsp. <i>longifolia</i> (Bulut 161)   | Yarpuz, Pünk                             |      | Aerial parts                         | Animal food, Herb/Colds, flu, cough, catarrh, diseases, abdominal pain, menstrual pain, stomachic, bronchitis, headache, pulmonic disorders, diarrhoea, asthma, antihemorrhoidal, Leaf/Sunstroke, aphta<br>32, 33, 39 |
|                               | 33 | <i>M. x piperita</i> L. (Çinbilgel 5710)  | Nane, Bahçe nanesi                       |      | Leaves, Tea and spice                | Appetizing, cold, flu, cough, catarrh, abdominal pain, headache<br>25, 27, 34, 36   |
|                               | 34 | <i>M. pulegium</i> L.   | Yarpuz, Nane                             |      | Aerial                               | Vulnerary, cold and gall<br>28, 33, 40  |

|   |   |  |   |  |   |                   |
|---|---|--|---|--|---|-------------------|
|   | (Çinbilgel 10381)   |  |   | parts, Tea<br>and oil  | bladder   |                   |
| 35  | <i>M. spicata</i> L.<br>subsp. <i>condensata</i><br>(Briq.) Greuter &<br>Burdet<br>(Çinbilgel 4525) | Yarpuz,<br>Kıvırcık nane,<br>Narpuz, Su<br>nanesi  |   | Leaves<br>and stems,<br>In foods<br>(especially<br>in rice)<br>Tea with<br>Lemon | Appetizing and food,<br>Stomachache, cold and<br>anti-vomit | 27, 32, 36,<br>42 |
| 36  | <i>M. spicata</i> L.<br>subsp. <i>spicata</i><br>(Çinbilgel 9988)                                   | Eşek nanesi<br>Yarpuz,<br>Narpuz,<br>Pünk, Pune  |   | Aerial<br>parts, Tea   | Antirheumatic,<br>stomachic, diarrhea,<br>colds and flu     | 27, 33, 42,<br>43 |
| MICROMERIA<br>Benth.<br>(Boğumlu çay,<br>Topuk çayı, Taş<br>nanesi, Viks<br>çiçeği) | 37  | <i>M. cremnophila</i><br>Boiss. & Heldr.<br>subsp. <i>amana</i><br>(Rech.f.) P.H.Davis<br>(Çinbilgel 2388)                       | Bodur<br>boğumcuk                         |  |   | 25                |
|   | 38  | <i>M. cristata</i><br>(Hampe) Griseb.<br>subsp. <i>xylorrhiza</i><br>(Boiss. & Heldr. ex<br>Benth.) P.H.Davis<br>(Özçelik 10384) | Kertiş<br>kuyruğu                         | End.   |   | 32                |
|   | 39  | <i>M. elliptica</i> K. Koch<br>(Özçelik 11598)   | Kaya yarpuzu                              |  |   | 32                |
|   | 40  | <i>M. graeca</i> (L.)<br>Benth. ex Reichb.<br>subsp. <i>graeca</i><br>(Çinbilgel 9728)   | Boğumcuk                                  |  |   | 25, 27, 32,<br>36 |
|   | 41  | <i>M. juliana</i> (L.)<br>Benth. ex Rchb.<br>(Özçelik 10510)   | Topuk çayı                                |  |   | 32                |
|   | 42  | <i>M. myrtifolia</i><br>Boiss. & Hohen.<br>(Çinbilgel 9346)  | Güvercin otu,<br>Boğumlu çay,<br>Dağ çayı | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea                                   | Respiratory diseases,<br>cold and flu                       | 13, 25, 32,<br>44 |
|   | 43  | <i>M. nervosa</i> (Desf.)<br>Benth.<br>(Özçelik 10345)   | Kıllı topuk                               |  |   | 32                |
| NEPETA L.<br>(Kedi nanesi,<br>Pisik otu, Eşek<br>çayı, Boz ot)                      | 44  | <i>N. cadmea</i> Boiss.<br>(Çinbilgel 7095)  | Honaz pisik<br>otu                        | End.   |   | 22, 27, 35,<br>36 |
|   | 45  | <i>N. cilicia</i> Boiss. ex<br>Benth.<br>(Çinbilgel 6682)  | Gök pisikotu                              |  |   | 22, 27, 31,<br>36 |
|   | 46  | <i>N. concolor</i><br>Boiss. & Heldr. ex<br>Benth.<br>(A.Duran 3147)   | Geyik pisik<br>otu                        | End.   |   | 22, 35            |
|   | 47  | <i>N. flavida</i> Hub.-<br>Mor.<br>(Özçelik 10442)   | Püskuyruğu                                |  |   | 32                |
|   | 48  | <i>N. isaurica</i><br>Boiss. & Heldr. ex<br>Benth.<br>(A.Duran 2494)   | Kırk pisik otu                            | End.   |   | 22, 35            |
|   | 49  | <i>N. italica</i> L.<br>(Çinbilgel 10021)  | Ada çayı,<br>Eşek çayı,<br>Boğmaca otu    | Aerial<br>parts, Tea   | Tonic and bronchitis  | 25, 27, 45        |
|   | 50  | <i>N. nuda</i> L. subsp.<br><i>albiflora</i> (Boiss.)<br>Gams<br>(Çinbilgel 9447)  | Kedi otu,<br>Karaküncü                    |  |   | 22, 27, 35        |

|  |    |  |  |      |   |   |
|--|----|--|--|------|---|---|
|  | 51 | <i>N. phyllochlamys</i><br>P.H.Davis<br>(A.Duran 3169)                               | Kaya pisik<br>otu  | End. |   | 22, 35  |
|  | 52 | <i>N. sulfuriflora</i><br>P.H.Davis<br>(Özçelik 10421)                               | Sarı pisik otu   | End. |   | 32  |
| <i>OCIMUM</i> L.<br>(Fesleğen)   | 53 | <i>O. basilicum</i> L.<br>(observ.)  | Fesleğen,<br>Feslikan<br>Festiken,<br>Reyhan               |      | Leaves<br>and Fresh<br>shoots,<br>Tea and<br>spice  | Cough, cold, flu and<br>mouth wounds<br>22, 32, 39,<br>44   |
| <i>ORIGANUM</i> L.<br>(Mercanköşk,<br>Kekik)   | 54 | <i>O. bilgeri</i> P.H.Davis<br>(Çinbilgel 7229)                                      | Kekik, Tüylü<br>mercan                                     | End. |   | 22, 27, 35,<br>36   |
|  | 55 | <i>O. majorana</i> L.<br>(Çinbilgel 9345)  | Yağ kekiği, Ak<br>kekik,<br>Kekik çay,<br>Mercan köşk      |      | Aerial<br>parts,<br>Tea, water<br>and oil   | Stomachache, cold,<br>wounds, sedative,<br>diaphoretic and skin<br>problems, against<br>ectoparasites on<br>animals as bees, sheep<br>25, 32, 33,<br>45 |
|  | 56 | <i>O. minutiflorum</i><br>O.Schwarz &<br>P.H.Davis<br>(Çinbilgel 2976)               | Kekik, Toka<br>kekik,<br>Sütçüler<br>kekiği                | End. | Aerial<br>parts, Tea  | Cold and stomachache<br>27, 32, 37  |
|  | 57 | <i>O. onites</i> L.<br>(Çinbilgel 9310)  | Eşekkekiği,<br>Bilyalı kekik,<br>Güve kekiği,<br>Karakekik |      | Leaves,<br>flowering<br>branches<br>and fresh<br>shoots,<br>Tea,<br>water, oil<br>and spice | Reduce cholesterol,<br>vasodilating, cold,<br>cough, diabetes, burn<br>and insecticidal<br>22, 31, 32,<br>40  |
|  | 58 | <i>O. saccatum</i><br>P.H.Davis<br>(Çinbilgel 9586)                                  | Bayır çayı,<br>Çay otu                                     | End. | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea  | Relaxing tea,<br>stomachache<br>25, 27, 39,<br>41   |
|  | 59 | <i>O. sipyleum</i> L.<br>(observ.)   | Mor mercan   | End. | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea and<br>spice                                 | Hemorrhoid and<br>diabetes<br>13, 32  |
| <i>PHLOMIS</i> L.<br>(Çalba,<br>Çobançirası,<br>Karağan otu, Ayı<br>kulağı, Ballık<br>otu) | 60 | <i>P. armeniaca</i><br>Willd.<br>(Çinbilgel 3749)                                    | Boz şavlak,<br>Karağan, Çöl<br>çayı,<br>Zorlatma otu       |      | Aerial<br>parts, Tea<br>and oil   | Antipyretic, colds,<br>asthma, bronchitis and<br>painkiller<br>6, 27, 32,<br>33   |
|  | 61 | <i>P. fruticosa</i> L.<br>(Çinbilgel 9374)   | Çoban çirası,<br>Karağan<br>çalısı,<br>Parşamba            |      | All parts,<br>Tea and<br>bath   | Rheumatism<br>32  |
|  | 62 | <i>P. grandiflora</i><br>H.S.Thompson<br>var. <i>grandiflora</i><br>(Çinbilgel 8755) | Karağan,<br>Bahar gülü,<br>Çalba,<br>Ayıkulağı             |      | Leaves<br>and All<br>plant,<br>Extracts   | Pain, reduce<br>cholesterol and Animal<br>food<br>25, 27, 39,<br>40   |
|  | 63 | <i>P. leucophracta</i><br>P.H.Davis & Hub.-<br>Mor.<br>(Çinbilgel 9247)              | Karağan,<br>Çalba  | End. |   | 25, 27, 36,<br>38   |
|  | 64 | <i>P. lunariifolia</i> Sm.<br>(Çinbilgel 9964)                                       | Karağan,<br>Ayı kulağı                                     |      |   | 22, 27, 35  |
|  | 65 | <i>P. nissolii</i> L.<br>(Çinbilgel 9898)  | Öbek çalba   | End. |   | 22, 29, 35  |
|  | 66 | <i>P. pungens</i> Willd.<br>var. <i>hirta</i> Velen.                                 | Silvanok   |      |   | 22, 36  |

|   |    |  |                                 |      |  |   |                   |
|---|----|--|---------------------------------|------|--|---|-------------------|
|   |    | (H. Demirelma 1855)  |                                 |      |  |   |                   |
|   | 67 | <i>P. rigida</i> Labill.<br>(A.Duran 3524)   | Diri çalba                      |      |  |   | 22, 35            |
|   | 68 | <i>P. samia</i> L.<br>(Çinbilgel 9428)   | Karağan,<br>Pembe çalba         |      |  |   | 22, 27, 29,<br>36 |
|   | 69 | <i>P. tuberosa</i> L.<br>(H. Demirelma 1801)   | Yer çalbası                     |      |  |   | 36                |
|   | 70 | <i>P. viscosa</i> Poir.<br>(Çinbilgel 1713)  | Karağan,<br>Yağlı çalba         |      |  |   | 25                |
| <i>PRUNELLA</i> L.<br>(Acıfesleğen)                   | 71 | <i>P. laciniata</i> (L.) L.<br>(Çinbilgel 9781)  | Bodur<br>fesleğen, Yara<br>otu  |      | Leaves,<br>Extracts                                | Wounds healing  | 13, 27, 32,<br>36 |
|   | 72 | <i>P. orientalis</i><br>Bornm.<br>(Çinbilgel 8009)                                     | Acı fesleğen                    |      |  |   | 27, 32, 36,<br>38 |
|   | 73 | <i>P. vulgaris</i> L.<br>(Çinbilgel 9764)  | Gelincikleme<br>otu, Yara otu   |      | Aerial<br>parts, Tea<br>and<br>extracts            | Wounds healing and<br>expectorant                                   | 13, 27, 32,<br>33 |
| <i>ROSMARINUS</i> L.<br>(Biberiye)                    | 74 | <i>R. officinalis</i> L.<br>(observ.)  | Biberiye,<br>Kuşdili            |      | Leaves<br>and fresh<br>shoots,<br>Tea and<br>spice | Headache, cough,<br>diabetes, indigestion<br>and heart palpitations | 32, 40            |
| <i>SALVIA</i> L.<br>(Adaçayı, Şalba,<br>Şavla, Şabla) | 75 | <i>S. adenocaulon</i><br>P.H.Davis<br>(Çinbilgel 5615)                                 | Kızlaryülmesi                   | End. |  |   | 22, 27, 35,<br>36 |
|   | 76 | <i>S. adenophylla</i><br>Hedge & Hub.-<br>Mor.<br>(Özçelik 10742)                      | Poruk                           | End. |  |   | 32                |
|   | 77 | <i>S. bracteata</i> Banks<br>& Sol.<br>(Hub.-Mor. 8369!)                               | Çoban şalbası                   |      |  |   | 12, 22            |
|   | 78 | <i>S. cadmica</i> Boiss.<br>var. <i>cadmica</i><br>(Çinbilgel 6856)                    | Kaya şalbası,<br>Ada çayı       | End. | Aerial<br>parts, Tea                               | Cold and flu  | 13, 22, 27,<br>38 |
|   | 79 | <i>S. candidissima</i><br>Vahl<br>subsp.<br><i>candidissima</i><br>(H. Demirelma 2567) | Galabor                         |      |  |   | 22, 36            |
|   | 80 | <i>S. dichroantha</i><br>Stapf<br>(H. Demirelma 1181)                                  | Kutnu                           | End. |  |   | 22, 35, 36        |
|   | 81 | <i>S. heldreichiana</i><br>Boiss. ex Benth.<br>(H. Demirelma 2722)                     | Ayaklı şalba                    | End. |  |   | 22, 36            |
|   | 82 | <i>S. microstegia</i><br>Boiss. & Balansa<br>Çinbilgel 3064)                           | Yağlambaç                       |      |  |   | 22, 27, 35,<br>36 |
|   | 83 | <i>S. pratensis</i> L.<br>(observ.)  | Bozot                           |      | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea     | Appetizing  | 32                |
|   | 84 | <i>S. sclarea</i> L.<br>(Çinbilgel 4112)   | Paskulak,<br>Şalba, Dağ<br>çayı |      | Leaves,<br>Tea                                     | Cold  | 25, 32, 33,<br>38 |
|   | 85 | <i>S. staminea</i><br>Montbret &<br>Aucher ex Benth.                                   | Erkek şalba                     |      |  |   | 22, 35            |

| (A.Duran 2766)  |     |   |  |      |   |  |
|---|-----|---|--|------|---|--|
|   | 86  | <i>S. syriaca</i> L.<br>(Dural 1765)  | Çevlik otu   |      |   | 12, 22, 31   |
|   | 87  | <i>S. tomentosa</i> Mill.<br>(Çinbilgel 9575)   | Şalba, Yakı otu  |      | Aerial parts, Extract (oil) and Tea                             | Asthma, cold and wound healing<br>6, 25, 27, 32                        |
|   | 88  | <i>S. verbenaca</i> L.<br>(Çinbilgel 7323)  | Elma kekiği  |      |   | 25, 27   |
|   | 89  | <i>S. verticillata</i> L. subsp. <i>amasiaca</i> (Freyn & Bornm.) Bornm.<br>(Çinbilgel 9474)            | Dadarak, Karabaş otu   |      | Aerial parts, Tea   | Laxative, cold, abdominal pain, stomachache, nausea<br>33, 36, 38, 46  |
|   | 90  | <i>S. virgata</i> Jacq.<br>(Çinbilgel 9015)   | Fatmana otu, Kır kekiği, Ada çayı, Ellik otu   |      | Aerial parts, Tea and spice                                     | Cold and hemorrhoid<br>6, 13, 25, 27, 32                               |
|   | 91  | <i>S. viridis</i> L.<br>(Çinbilgel 8894)  | Zarif şalba, Ada çayı  |      | Aerial parts, Tea   | Cold and flu<br>13, 25, 27, 38   |
| <i>SATUREJA</i> L.<br>(Kayakekiği)                          | 92  | <i>S. cuneifolia</i> Ten.<br>(Çinbilgel 10038)  | Kaya kekiği, Taş kekiği, Dağ kekiği, Yayla kekiği                                      |      | Leaves and flowering branches, Tea and in foods as spice        | Upper respiratory infection, cold, abdominal pain<br>25, 27, 39, 46    |
|   | 93  | <i>S. thymbra</i> L.<br>(Çinbilgel 9475)  | Halil İbrahim zahteri, Sivri kekik, Kaya kekiği, Taş kekiği, Aşk kekiği, Peynir kekiği |      | Leaves, flowering branches and fresh shoots, Oil, Tea and spice | Reduce cholesterol, gingivitis and vasodilating<br>27, 32, 38, 40      |
| <i>SCUTELLARIA</i> L.<br>(Kaside)                           | 94  | <i>S. altissima</i> L.<br>(H. Demirelma 1777)   | Uzun kaside  |      |   | 36   |
|   | 95  | <i>S. brevibracteata</i> Stapf subsp. <i>brevibracteata</i> (Çinbilgel 10036)                           | Yağlı kaside   | End. |   | 22, 25, 27, 36   |
|   | 96  | <i>S. brevibracteata</i> Stapf subsp. <i>subvelutina</i> (Rech.f.) Greuter & Burdet<br>(Çinbilgel 5644) | Kadife kaside  |      |   | 27, 36   |
|   | 97  | <i>S. megalaspis</i> Rech.f.<br>(Özçelik 11621)   | Koca kaside  |      |   | 32   |
|   | 98  | <i>S. pinnatifida</i> subsp. <i>alpina</i> (Boiss.) Rech.f.<br>(Çinbilgel 3079)                         | Kaside otu   |      |   | Abdominal pain, stomach pain<br>25, 27, 32, 33                         |
|   | 99  | <i>S. salviifolia</i> Benth.<br>(Çinbilgel 4047)  | Has kaside   | End. |   | 25, 27, 36, 38   |
| <i>SIDERITIS</i> L.<br>(Dağ çayı, Çay otu, Dalli, Ada çayı) | 100 | <i>S. arguta</i> Boiss. & Heldr.<br>(Çinbilgel 2013)  | Köy çayı, Çay, Sarı çay  | End. | Leaves and flowering branches, Tea                              | Appetizing, cold, diarrhea, sedative and carminative<br>22, 25, 38, 39 |
|   | 101 | <i>S. bilgeriana</i> P.H.Davis<br>(Dural 1804)  | Altınbaş çayı  | End. |   | 12, 22, 31   |
|   | 102 | <i>S. brevibracteata</i> P.H.Davis  | Hacimemetli çayı   | End. |   | 12, 22, 31   |

| (Dural 1562) |   |  |      |  |  |                |
|--------------|---|--|------|--|--|----------------|
| 103          | <i>S. condensata</i> Boiss. & Heldr. (Çinbilgel 7088)   | Kozalı kekik, Çay, Sarı çay                          | End. | Aerial parts, Tea                                | Cold, flu and Relaxing tea                           | 27, 32, 36, 38 |
| 104          | <i>S. congesta</i> P.H.Davis & Hub.-Mor. (Çinbilgel 8918)   | Başak çayı, Çay, Sarı çay                            | End. | Aerial parts, Tea                                | Cold, flu and Relaxing tea, Tonic                    | 22, 32, 37, 38 |
| 105          | <i>S. erythrantha</i> Boiss. & Heldr. var. <i>erythrantha</i> (Çinbilgel 4267)                        | Mor çay, Çay, Dağ çayı, Yayla çayı                   | End. | Aerial parts, Tea                                | Relaxing tea, flu and cold                           | 27, 32, 36, 38 |
| 106          | <i>S. leptoclada</i> O. Schwarz & P.H.Davis (H. Demirelma 1237)                                       | Kızlan çayı  | End. |  |  | 22, 36         |
| 107          | <i>S. libanotica</i> Labill. subsp. <i>linearis</i> (Benth.) Bornm. (H. Demirelma 1558)               | Toros çayı, Yayla Çayı, Çay otu, Boz çay, Diken çayı |      | Leaves and flowering branches, Tea               | Appetizing, cold, diarrhea, sedative and carminative | 32, 36, 39, 40 |
| 108          | <i>S. libanotica</i> Labill. subsp. <i>violascens</i> (P.H.Davis) P.H.Davis (H. Demirelma 2800)       | Topuklu çay  | End. |  |  | 22, 31, 35, 36 |
| 109          | <i>S. perfoliata</i> L. (Çinbilgel 1012)  | Eşek çayı, Fincan çayı, Çay, Sarı çay, Adaçayı       |      | Leaves, flowering branches and fresh shoots, Tea | Reduce cholesterol and vasodilating, animal food     | 25, 32, 38, 39 |
| 110          | <i>S. pisidica</i> Boiss. & Heldr. (Çinbilgel 4186)   | Eldiven çayı, Çay, Sarı çay, Hava otu                | End. | Leaves and flowering branches, Tea and extracts  | Tonic and abdominal pain                             | 27, 37, 45     |
| 111          | <i>S. serratifolia</i> Hub.-Mor. (Özçelik 11571)  | Fenerli çayı   | End. |  |  | 22, 32         |
| 112          | <i>S. stricta</i> Boiss. & Heldr. (H. Demirelma 3007)   | Tilki kuyruğu çayı                                   | End. |  |  | 22, 32, 36, 38 |
| 113          | <i>S. aleurites</i> Boiss. & Heldr. (Çinbilgel 9043)  | Köprülü çay  | End. |  |  | 28             |
| 114          | <i>S. annua</i> (L.) L. subsp. <i>annua</i> var. <i>lycaonica</i> R.Bhattacharjee (H. Demirelma 2361) | Haciosman otu  |      |  |  | 22, 36, 38     |
| 115          | <i>S. arvensis</i> (L.) L. (Hub.-Mor. 17718)  | Tarla karabaşı                                       |      |  |  | 12, 38         |
| 116          | <i>S. byzantina</i> K.Koch (Çinbilgel 4256)   | Boz karabaş, Boz çay, Eşek otu                       |      | Aerial parts, Tea                                | Cold   | 13, 25, 27, 36 |
| 117          | <i>S. citrina</i> Boiss. & Heldr. ex Benth. subsp. <i>citrina</i> (Çinbilgel 3680)                    | Altın karabaş, Boz çay                               | End. |  |  | 22, 27, 35, 36 |
| 118          | <i>S. cretica</i> L.  | Yağlı kara,  | End. | Leaves   | Cold, stomach ailments                               | 13, 27, 33,    |



|                                    |     |   |   |      |  |   |                   |
|------------------------------------|-----|---|---|------|--|---|-------------------|
|                                    |     | subsp. <i>anatolica</i><br>Rech.f.<br>(Çinbilgel 5419)  | Boz çay, Dağ<br>çayı, Kestire                       |      | and<br>flowering<br>branches,<br>Tea           |   | 36                |
|                                    | 119 | <i>S. cretica</i> L.<br>subsp. <i>mersinaea</i><br>(Boiss.) Rech.f.<br>(Hub.-Mor.<br>17719!)                        | Boncuk Şalba  | End. |  |   | 22, 38            |
|                                    | 120 | <i>S. cretica</i> L.<br>subsp. <i>smyrnaea</i><br>Rech.f.<br>(Hub.-Mor. 17248)                                      | İzmir deli<br>çayı                                  | End. |  |   | 12, 22, 31,<br>38 |
|                                    | 121 | <i>S. cretica</i> L.<br>subsp. <i>vacillans</i><br>Rech.f.<br>(Çinbilgel 1715)                                      | Dik deli çay,<br>Boz çay                            |      |  |   | 22, 25, 35,<br>36 |
|                                    | 122 | <i>S. iberica</i> M.Bieb.<br>subsp. <i>iberica</i> var.<br><i>densipilosa</i><br>R.Bhattacharjee<br>(Özçelik 10247) | Tok deli çay  | End. |  |   | 32                |
|                                    | 123 | <i>S. lavandulifolia</i><br>Vahl<br>(Çinbilgel 8757)  | Tüylü çay,<br>Yayla çayı,<br>Boz çay,<br>Tokalı çay |      | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea | Relaxing tea and<br>stomachache   | 27, 36, 39,<br>45 |
|                                    | 124 | <i>S. longispicata</i><br>Boiss. & Kotschy<br>(Özçelik 10423)   | Ak deli çay   |      |  |   | 32                |
|                                    | 125 | <i>S. pumila</i> Banks &<br>Sol.<br>(Özçelik 11039)   | Sarı karabaş  |      |  |   | 32                |
|                                    | 126 | <i>S. pseudopinardii</i><br>R.Bhattacharjee &<br>Hub.-Mor.<br>(Özçelik 10241)                                       | Ak çayçe  | End. |  |   | 32                |
|                                    | 127 | <i>S. woronowii</i><br>(Schischk. ex<br>Grossh.) R.R.Mill.<br>(Çinbilgel 8805)                                      | Ardıç<br>karabaşı                                   |      |  |   | 25, 27, 31,<br>36 |
| <i>TEUCRIUM</i> L.<br>(Kısamahmut) | 128 | <i>T. chamaedrys</i> L.<br>subsp. <i>chamaedrys</i><br>(Çinbilgel 5503)   | Kısamahmut,<br>Yer kekiği,<br>Sancı otu             |      | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Tea | Stomachache,<br>headache, toothache,<br>kidney pain, digestive,<br>heart diseases and<br>sedative | 6, 25, 33,<br>38  |
|                                    | 129 | <i>T. chamaedrys</i> L.<br>subsp. <i>lydium</i><br>O.Schwarz<br>(Çinbilgel 3939)                                    | Bodur<br>mahmut                                     |      |  |   | 22, 27, 35,<br>38 |
|                                    | 130 | <i>T. chamaedrys</i> L.<br>subsp. <i>tauricola</i><br>Rech.f.<br>[Shmida &<br>Luria(!)]                             | Çoban sargısı                                       |      |  |   | 12, 38            |
|                                    | 131 | <i>T. kotschyanum</i><br>Poech<br>(Çinbilgel 9584)  | Zırnık otu  |      |  |   | 28                |
|                                    | 132 | <i>T. lamiifolium</i><br>d'Urv.<br>subsp. <i>lamiifolium</i><br>(Çinbilgel 9446)                                    | Kumacı otu  |      |  |   | 25, 27, 36,<br>38 |
|                                    | 133 | <i>T. montanum</i> L.<br>subsp. <i>montanum</i><br>(H. Demirelma<br>3031)   | Dağdalak  |      |  |   | 22, 36            |
|                                    | 134 | <i>T. montbretii</i>  | Sürmeli   | End. |  |   | 28                |

|  |   |   |  |      |   |   |                       |
|--|---|---|--|------|---|---|-----------------------|
|  | Benth.<br>subsp.<br><i>pamphylicum</i> P. H.<br>Davis<br>(Çinbilgel 9048) | fatmacık otu  |  |      |   |   |                       |
|  | 135   | <i>T. polium</i> L. subsp.<br><i>polium</i><br>(Çinbilgel 9992)                                     | Tüylü kısa<br>mahmut otu,  |      | Leaves,<br>flowering<br>branches<br>and fresh<br>shoots,<br>Tea                   | Stomach problems,<br>intestinal disorders,<br>diarrhea, digestive,<br>hemorrhoid and<br>malaria                                     | 6, 25, 27,<br>32      |
|  | 136   | <i>T. scordium</i> L.<br>subsp. <i>scordioides</i><br>(Schreb.) Arcang.<br>(Çinbilgel 2010)         | Kurtluca   |      |   |   | 25                    |
| <i>THYMBRA</i> L.<br>(Zahter)  | 137   | <i>T. spicata</i> L. subsp.<br><i>spicata</i><br>(Çinbilgel 9556)                                   | Zahter, Aş<br>kekiği, Kara<br>kekik,<br>Karabaş<br>kekik, Taş<br>kekiği, Dağ<br>kekiği |      | Leaves,<br>flowering<br>branches<br>and fresh<br>shoots,<br>Tea, oil<br>and spice | Diabetes, ulcer,<br>hypertension,<br>appetizing, cough, cold<br>and shortness of<br>breath, tonsillitis and<br>tonsils pain, asthma | 25, 32, 38,<br>39     |
| <i>THYMUS</i> L.<br>(Kekik, Yer<br>kekiği, Dağ<br>kekiği, Yayla<br>kekiği) | 138   | <i>T. cherlerioides</i> Vis.<br>(observ.)   | Kaz kekiği   | End. | Leaves,<br>flowering<br>branches<br>and fresh<br>shoots,<br>Tea                   | Diabetes, ulcer,<br>hypertension, cold and<br>shortness of breath   | 32, 38                |
|  | 139   | <i>T. cilicicus</i> Boiss. &<br>Balansa<br>(Çinbilgel 6234)   | Kılçık kekiği,<br>Yer kekiği,<br>Yayla kekiği,<br>Dağ kekiği,<br>Limon kekiği          |      | Aerial<br>parts, Tea  | Stomachache,<br>toothache, tranquilizer   | 27, 36, 40            |
|  | 140   | <i>T. leucotrichus</i> Hal.<br>subsp. <i>leucotrichus</i><br>(Çinbilgel 5345)                       | Dağ kekiği   |      |   |   | 22, 27, 31,<br>35     |
|  | 141   | <i>T. longicaulis</i><br>C.Presl subsp.<br><i>chaubardii</i><br>(Rchb.f.) Jalas<br>(Çinbilgel 5304) | Dağ kekiği,<br>Yayla kekiği  |      |   |   | 22, 27, 36            |
|  | 142   | <i>T. longicaulis</i><br>C.Presl<br>subsp. <i>longicaulis</i><br>(Çinbilgel 6177)                   | Aş kekiği,<br>Yayla kekiği   |      |   |   | 27, 32                |
|  | 143   | <i>T. revolutus</i> Celak.<br>(Çinbilgel 9640)  | Kum kekiği   | End. |   |   | 22, 28, 35            |
|  | 144   | <i>T. sibthorpii</i> Benth.<br>(H. Demirelma<br>2626)   | Top kekik  |      | Leaves,<br>flowering<br>branches<br>and fresh<br>shoots,<br>Tea                   | Diabetes, ulcer,<br>hypertension, cold and<br>shortness of breath   | 22, 32, 36            |
|  | 145   | <i>T. sipyleus</i> Boiss.<br>(Çinbilgel 4923)   | Sipil kekiği,<br>Yayla kekiği,<br>Dağ kekiği   |      | Aerial<br>parts, Tea<br>and spice   | Stomachache,<br>hemorrhoid, diabetes<br>and vasodilating  | 13, 27, 31,<br>34, 36 |
|  | 146   | <i>T. zygioides</i> Griseb.<br>(observ.)  | Bodur kekiği   |      |   |   | 32                    |
| <i>VITEX</i> L.<br>(Hayıt)   | 147   | <i>V. agnus - castus</i> L.<br>(Çinbilgel 1169)   | Hayıt  |      | Fruits and<br>seeds, Tea  | Relaxing tea, menstrual<br>problems, carcinoma  | 25, 27, 32,<br>36     |
| <i>ZIZIPHORA</i> L.<br>(Anuk, Dağ<br>reyhani)                              | 148   | <i>Z. capitata</i> L.<br>(Çinbilgel 9833)   | Anuk, Dağ<br>reyhani, Çay<br>kekiği  |      | Leaves<br>and<br>flowering<br>branches,<br>Spice                                  | Cold  | 13, 25, 27,<br>36     |
|  | 149   | <i>Z. clinopodioides</i><br>Lam.  | Dağ reyhani,<br>Keklik otu,  |      | Aerial<br>parts, Tea  | Stomachache,<br>gastrointestinal  | 27, 32, 33,<br>47     |

---

|                  |                                     |   |
|------------------|-------------------------------------|---|
| (Çinbilgel 3843) | Kır nanesi,<br>Nane ruhu,<br>Reyhan | disorders, carminative,<br>orexigenic, cold and<br>honeybee plant |
|------------------|-------------------------------------|---|

---

End.=Endemic, observ.=observation

## Improvement in Estimating the Population Mean in Simple Random Sampling using Coefficient of Skewness of Auxiliary Attribute

Tolga ZAMAN

Çankırı Karatekin University, Faculty of Science, Department of Statistics, 18100, Çankırı  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8780-3655>)

(Alınış / Received: 06.08.2018, Kabul / Accepted: 11.02.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 19.04.2019)

### Keywords

Ratio estimator,  
Simple random sampling,  
Auxiliary attribute,  
Mean square error,  
Efficiency

**Abstract:** This paper suggested a new family of estimators for the population mean in the simple random sampling using the information of an auxiliary attribute. Theoretically, the mean square error (MSE) equations were obtained and it was shown that all the suggested ratio estimators are more efficient than some known estimators. These results were also supported by two original data sets.

## Yardımcı Özniteliğin Çarpıklık Katsayısı Kullanılarak Basit Rastgele Örneklemede Kitle Ortalamasının Tahmin Edilmesindeki İyileşme

### Anahtar Kelimeler

Oran tahmini,  
Basit rasgele örnekleme,  
Yardımcı öznitelik,  
Hata kareler ortalaması,  
Etkinlik

**Özet:** Bu makale, basit rasgele örneklemede yardımcı öznitelik bilgisini kullanarak popülasyon ortalaması için yeni bir tahmin edici ailesi önermiştir. Teorik olarak, önerilen tüm tahmin ediciler için hata kareler ortalaması (HKO) denklemleri elde edildi ve önerilen tüm oran tahmin edicilerinin bazı bilinen tahmin edicilerden daha etkin olduğu gösterildi. Bu sonuçlar ayrıca iki orijinal veri kümesi tarafından desteklendi.

### 1. Introduction

When there are positive correlation between study variable  $y_i$  and auxiliary variable  $x_i$  in the simple random sampling method, ratio-type estimators are used to estimate population mean. In the sampling literature, one way to increase the efficiency of an estimator is to use auxiliary attributes. Many authors have suggested estimators based on auxiliary attributes. Zaman [1], Kadilar and Cingi [2], Naik and Gupta [3], Kadilar and Cingi [4], Shabbir and Gupta [5], Singh et al. [6], Abd-Elfattah et al. [7], Koyuncu [8], Malik and Singh [9], Zaman [10] have considered the problem of estimating population mean  $\bar{Y}$  taking into consideration the correlation between the study variable and the auxiliary attribute.

Zaman [1] proposed ratio estimators in order to estimate population mean of study variable  $y$ , using information about population proportion possessing certain attributes in simple random sampling;

$$t_{pr1} = \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{p + \beta_1(\varphi)} [P + \beta_1(\varphi)] \quad (1)$$

$$t_{pr2} = \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{\beta_1(\varphi)p + \beta_2(\varphi)} [\beta_1(\varphi)P + \beta_2(\varphi)] \quad (2)$$

$$t_{pr3} = \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{\beta_2(\varphi)p + \beta_1(\varphi)} [\beta_2(\varphi)P + \beta_1(\varphi)] \quad (3)$$

$$t_{pr4} = \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{\beta_1(\varphi)p + C_p} [\beta_1(\varphi)P + C_p] \quad (4)$$

$$t_{pr5} = \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{C_p p + \beta_1(\varphi)} [C_p P + \beta_1(\varphi)] \quad (5)$$

where  $C_p$ ,  $\beta_2(\varphi)$  and  $\beta_1(\varphi)$  are the population coefficient of variation, the population coefficient of kurtosis of auxiliary attribute and the population coefficient of skewness of auxiliary attribute, respectively and  $b_\varphi = \frac{s_{y\varphi}}{s_\varphi^2}$  is the regression coefficient.

Here,  $s_\varphi^2$  is the sample variance of auxiliary attribute and  $s_{y\varphi}$  is the sample covariance between the auxiliary attribute and the study variable. Expressions for the MSE's of the suggested ratio-type estimators is as follows;

$$MSE(t_{pri}) \cong \frac{1-f}{n} [R_i^2 S_\varphi^2 + S_y^2 (1 - \rho_{pb}^2)], i = 1, 2, \dots, 5 \quad (6)$$

$$R_1 = \frac{\bar{Y}}{P + \beta_1(\varphi)} \quad (7)$$

$$R_2 = \frac{\bar{Y} \beta_1(\varphi)}{P \beta_1(\varphi) + \beta_2(\varphi)} \quad (8)$$

$$R_3 = \frac{\bar{Y}\beta_2(\varphi)}{P\beta_2(\varphi)+\beta_1(\varphi)} \quad (9)$$

$$R_4 = \frac{\bar{Y}\beta_1(\varphi)}{P\beta_1(\varphi)+C_p} \quad (10)$$

$$R_5 = \frac{\bar{Y}C_p}{PC_p+\beta_1(\varphi)} \quad (11)$$

Zaman [1] deduced that all estimators, given above, were more efficient than the sample mean, the ratio estimator suggested by Naik and Gupta [3], under certain restrictions. Moreover, these results were supported by the results of the original data sets which will also be used in this article.

In the next section, the novel ratio-type estimators are proposed by improving the ratio estimators presented in Zaman [1] by combining them. Then, the MSE expressions of these novel estimators are obtained. In section 4, in addition, comparisons are done among all the proposed estimators numerically. In the last section, conclusions are summarized based on the results of the paper.

### 2. Suggested Estimators

In this section, new estimators are proposed following the procedure presented in Kadilar and Cingi [2] combining ratio-type estimators between (1) and (5). The general form of the proposed estimators are as follows;

$$z_{pri} = \left[ \begin{array}{l} \vartheta \frac{\bar{y}+b_\varphi(P-p)}{p+\beta_1(\varphi)} [P + \beta_1(\varphi)] \\ +(1-\vartheta) \frac{\bar{y}+b_\varphi(P-p)}{(pk+1)} (Pk+1); i \end{array} \right] = 2,3,4,5 \quad (12)$$

where  $\vartheta$  is a real constant to be determined such that the MSE of  $z_{pri}$  is minimum.  $k \neq 0$  and  $l$  are either real number or the functions of known parameters such as  $C_p$ ,  $\beta_1(\varphi)$  and  $\beta_2(\varphi)$ , as (1)-(5)

Expressions for the MSE's of these estimators can be computed using the first-degree approximation in the Taylor series approach as Equation 12. In general, Taylor series method for  $k$  variables can be given as;

$$h(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k) = \left[ \begin{array}{l} h(\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k) \\ + \sum_{j=1}^k d_j (\bar{x}_j - \bar{X}_j) + R_k(\bar{X}_k, \alpha) + O_k \end{array} \right] \quad (13)$$

where

$$d_j = \frac{\partial h(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k)}{\partial \alpha_j} \quad (14)$$

And

$$R_k(\bar{X}_k, \alpha) = \sum_{j=1}^k \sum_{i=2}^k \left[ \begin{array}{l} \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 h(\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k)}{\partial \bar{X}_i \partial \bar{X}_j} \\ * (\bar{x}_j - \bar{X}_j)(\bar{x}_i - \bar{X}_i) + O_k \end{array} \right] \quad (15)$$

where  $O_k$  represents the terms in the expansion of the Taylor series of more than the second degree [11].

When we omit the term  $R_k(\bar{X}_k, \alpha)$ , we obtain Taylor series method for two variables as follows;

$$h(p, \bar{y}) - h(P, \bar{Y}) \cong \left[ \begin{array}{l} \frac{\partial h(c,d)}{\partial c} \Big|_{P, \bar{Y}} (p - P) \\ + \frac{\partial h(c,d)}{\partial d} \Big|_{\bar{Y}, P} (\bar{y} - \bar{Y}) \end{array} \right] \quad (16)$$

where,  $h(p, \bar{y}) = z_{pri}$  and  $h(P, \bar{Y}) = \bar{Y}$ . MSE equations of the proposed estimators compute as follows:

$$z_{pri} - \bar{Y} \cong \left( \begin{array}{l} \left[ \begin{array}{l} \frac{\partial \left( \frac{\bar{y}+b_\varphi(P-p)}{p+\beta_1(\varphi)} (P+\beta_1(\varphi)) \right)}{\partial p} \\ + \frac{\partial \left( \frac{\bar{y}+b_\varphi(P-p)}{(pk+1)} (Pk+1) \right)}{\partial p} \end{array} \right]_{P, \bar{Y}} (p - P) \\ + \left[ \begin{array}{l} \frac{\partial \left( \frac{\bar{y}+b_\varphi(P-p)}{p+\beta_1(\varphi)} (P+\beta_1(\varphi)) \right)}{\partial \bar{y}} \\ + \frac{\partial \left( \frac{\bar{y}+b_\varphi(P-p)}{(pk+1)} (Pk+1) \right)}{\partial \bar{y}} \end{array} \right]_{\bar{Y}, P} (\bar{y} - \bar{Y}) \end{array} \right) \quad (17)$$

$$z_{pri} - \bar{Y} \cong \left( \begin{array}{l} \left[ \begin{array}{l} \vartheta \frac{-b_\varphi(p+\beta_1(\varphi))-\bar{y}}{(p+\beta_1(\varphi))^2} (P + \beta_1(\varphi)) \\ + (1-\vartheta) \frac{-b_\varphi(pk+1)-k\bar{y}}{(pk+1)^2} (Pk+1) \end{array} \right]_{P, \bar{Y}} (p - P) \\ + \left[ \begin{array}{l} \vartheta \frac{p+\beta_1(\varphi)}{(p+\beta_1(\varphi))^2} (P + \beta_1(\varphi)) \\ + (1-\vartheta) \frac{pk+1}{(pk+1)^2} (Pk+1) \end{array} \right]_{\bar{Y}, P} (\bar{y} - \bar{Y}) \end{array} \right) \quad (18)$$

$$z_{pri} - \bar{Y} \cong \left[ \begin{array}{l} \vartheta(-B_\varphi - R_1) \\ + (1-\vartheta)(-B_\varphi - R_i) \end{array} \right] (p - P) + (\bar{y} - \bar{Y}) \quad (19)$$

If we take the square of each side and take the expected value is passed;

$$E(z_{pri} - \bar{Y})^2 \cong \left[ \begin{array}{l} \left( \begin{array}{l} \vartheta(B_\varphi + R_1) \\ + (1-\vartheta)(B_\varphi + R_i) \end{array} \right)^2 V(p) \\ - 2\vartheta(B_\varphi + R_1) \\ - (1-\vartheta)(B_\varphi + R_i) Cov(p, \bar{y}) \\ + V(\bar{y}) \end{array} \right] \quad (20)$$

$$\gamma_i = \vartheta(B_\varphi + R_1) + (1-\vartheta)(B_\varphi + R_i) \quad (21)$$

$$R_i = \frac{\bar{Y}k}{Pk+l} \quad (22)$$

$$R_1 = \frac{\bar{Y}}{P+\beta_1(\varphi)} \quad (23)$$

$$MSE(z_{pri}) \cong \frac{1-f}{n} [\gamma_i^2 S_p^2 - 2\gamma_i S_{yp} + S_y^2]; i = 1,2, \dots, 5 \quad (24)$$

The suggested estimator by combining the estimators presented in (1) and (2) is follows;

$$z_{pr1} = \frac{\vartheta \frac{\bar{y}+b_\varphi(P-p)}{p+\beta_1(\varphi)} (P + \beta_1(\varphi))}{(1-\vartheta) \frac{\bar{y}+b_\varphi(P-p)}{(\beta_1(\varphi)p+\beta_2(\varphi))} (\beta_1(\varphi)P + \beta_2(\varphi))} \quad (25)$$

The MSE of this estimator is found as follows;

$$MSE(z_{pr1}) \cong \frac{1-f}{n} [\gamma_1^2 S_p^2 - 2\gamma_1 S_{yp} + S_y^2] \quad (26)$$

where

$$\gamma_1 = \vartheta(B_\varphi + R_1) + (1 - \vartheta)(B_\varphi + R_2) \quad (27)$$

The suggested estimator by combining the estimators presented in (1) and (3) is also as follows;

$$z_{pr2} = \frac{\vartheta \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{p + \beta_1(\varphi)} (P + \beta_1(\varphi))}{+(1 - \vartheta) \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{(\beta_2(\varphi)p + \beta_1(\varphi))} (\beta_2(\varphi)P + \beta_1(\varphi))} \quad (28)$$

The mean square error of the estimator is the same as (26) but  $R_2$  in (27) is replaced with  $R_3$ .

Moreover, the following estimator is suggested by combining ratio estimator given in (1) and (4),

$$z_{pr3} = \frac{\vartheta \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{p + \beta_1(\varphi)} (P + \beta_1(\varphi))}{+(1 - \vartheta) \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{(\beta_1(\varphi)p + C_p)} (\beta_1(\varphi)P + C_p)} \quad (29)$$

The mean square error of this estimator is again the same as (26) but  $R_2$  in (27) is replaced with  $R_4$

Finally, it is suggested the estimator by combining ratio estimators given in (1) and (5) is follows,

$$z_{pr4} = \frac{\vartheta \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{p + \beta_1(\varphi)} (P + \beta_1(\varphi))}{+(1 - \vartheta) \frac{\bar{y} + b_\varphi(P-p)}{(C_p P + \beta_1(\varphi))} (C_p P + \beta_1(\varphi))} \quad (30)$$

The mean square error of the estimator is also the same as (26) but  $R_2$  in (27) is replaced with  $R_5$ .

The optimum value of  $\vartheta$  to minimize (26) can easily be computed as follows;

$$\frac{\partial MSE(z_{pri})}{\partial \vartheta} = \frac{1-f}{n} (2\gamma_i \gamma_i' S_p^2 - 2\gamma_i' S_{yp}) = 0 \quad (31)$$

$$\delta_i' (\delta_i S_p^2 - S_{yp}) = 0 \quad (32)$$

$$(R_1 - R_i) [(\vartheta(R_1 - R_i) + B_\varphi + R_i) S_p^2 - S_{yp}] = 0 \quad (33)$$

$$\vartheta(R_1 - R_i) + B_\varphi + R_i = B_\varphi \quad (34)$$

$$\vartheta^* = \frac{R_i}{R_i - R_1}; i = 2, \dots, 5 \quad (35)$$

When it is used  $\vartheta^*$  instead of  $\vartheta$  in (16), we get  $\gamma_1 = B_\varphi$ . As  $\gamma_1$  is independent of  $R_2$ , all suggested ratio estimators have the same minimum MSE as follows

$$MSE_{min}(z_{pri}) \cong \frac{1-f}{n} (S_y^2 - 2B_\varphi S_{yp} + B_\varphi^2 S_p^2) \quad (36)$$

It can also write this expression by

$$MSE_{min}(z_{pri}) \cong \frac{1-f}{n} S_y^2 (1 - \rho_{pb}^2) \quad (37)$$

### 3. Efficiency Comparisons

In this section, it is compared the mean square error of suggested estimators, given in (36), with the MSE of ratio estimators given in Zaman [1], presented in (6). As it is obtained the following condition by these comparison:

$$MSE_{min}(z_{pri}) < MSE(t_{pri}) \quad (38)$$

$$\frac{1-f}{n} S_y^2 (1 - \rho_{pb}^2) < \frac{1-f}{n} [R_i^2 S_\varphi^2 + S_y^2 (1 - \rho_{pb}^2)] \quad (39)$$

$$R_i^2 S_\varphi^2 > 0 \quad (40)$$

We can conclude that all suggested estimators are more efficient than all ratio-type estimators presented in Zaman [1] in all restrictions, because the restriction given in (40) is always satisfied.

Secondly, it is compared the mean square error of the suggested estimators presented in (37) with the variance of sample mean, so we have the following restriction:

$$MSE_{min}(z_{pri}) < Var(\bar{y}) \quad (41)$$

$$\frac{1-f}{n} S_y^2 (1 - \rho_{pb}^2) < \frac{1-f}{n} S_y^2 \quad (42)$$

$$\rho_{pb}^2 > 0 \quad (43)$$

Because this restriction is always satisfied, suggested estimators are more efficient than the sample mean.

Finally, it is compared the mean square error of the suggested estimators presented in (37) with the the ratio estimator suggested by Naik-Gupta [3], so we have the following restriction:

$$MSE_{min}(z_{pri}) < MSE(t_{NG}) \quad (44)$$

$$\frac{1-f}{n} S_y^2 (1 - \rho_{pb}^2) < \frac{1-f}{n} (S_y^2 - 2R_\varphi S_{y\varphi} + R_\varphi^2 S_\varphi^2) \quad (45)$$

$$\rho_{pb}^2 > \frac{2R_\varphi S_{y\varphi} - R_\varphi^2 S_\varphi^2}{S_y^2} \quad (46)$$

When the restriction (46) is satisfied, the suggested estimators are more efficient than the ratio estimator suggested by Naik-Gupta [3].

### 4. Empirical study

We have used the same data sets as in Zaman [1] to compare the efficiencies of the suggested estimators with the ratio-type estimators numerically.

The statistics about the populations I and II are presented in Tables 1 and 2 respectively. Note that the sample sizes as  $n = 20, n = 30$  [12].

**Population I (Source: see Sukhatme (1957), p. 279) [13]**

$$y = \text{Number of villages in the circles} \quad (47)$$

$$\phi_i = \begin{cases} 1 & , \text{ if } y > 5 \\ 0 & , \text{ otherwise} \end{cases} \quad (48)$$

**Table 1.** Population I Data Statistics

|                            |                      |                             |                |
|----------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------|
| $N = 89$                   | $\bar{Y} = 3.3596$   | $\beta_1(\varphi) = 2.3267$ | $R_3 = 4.2529$ |
| $n = 20$                   | $P = 0.1236$         | $S_{y\varphi} = 0.5116$     | $R_4 = 2.6359$ |
| $\beta_2(\varphi) = 3.491$ | $S_y = 2.0184$       | $R_\varphi = 27.1812$       | $R_5 = 3.3852$ |
| $\rho_{pb} = 0.766$        | $S_\varphi = 0.3309$ | $R_1 = 1.3711$              |                |
| $C_y = 0.6008$             | $C_p = 2.6779$       | $R_2 = 2.0683$              |                |

**Population II (Source: see Zaman et al. (2014)) [14]**

$$y = \text{the number of teachers} \quad (49)$$

$$\phi_i = \begin{cases} 1 & , \text{ if } y > 60 \\ 0 & , \text{ otherwise} \end{cases} \quad (50)$$

**Table 2.** Population II Data Statistics

|                            |                      |                             |                 |
|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|
| $N = 111$                  | $\bar{Y} = 29.2793$  | $\beta_1(\varphi) = 2.4142$ | $R_3 = 39.7586$ |
| $n = 30$                   | $P = 0.1171$         | $S_{y\varphi} = 6.5698$     | $R_4 = 23.0721$ |
| $\beta_2(\varphi) = 3.898$ | $S_y = 25.5208$      | $R_\varphi = 250.0367$      | $R_5 = 29.7190$ |
| $\rho_{pb} = 0.797$        | $S_\varphi = 0.3230$ | $R_1 = 11.5669$             |                 |
| $C_y = 0.8716$             | $C_p = 2.7810$       | $R_2 = 16.9073$             |                 |

When examining the conditions determined in Section 3 for these data sets, they are satisfied for the proposed estimators as follows;

For population I;

$R_i^2 S_\varphi^2 > 0, i = 1,2, \dots, 5 \rightarrow$  Conditions (40) is always satisfied.  
 $\rho_{pb}^2 > 0 \rightarrow$  Conditions (43) is always satisfied.  
 $\rho_{pb}^2 = 0.587 > \frac{2R_\varphi S_{y\varphi} - R_\varphi^2 S_\varphi^2}{S_y^2} = -13.03 \rightarrow$  Conditions (46) is satisfied.

For population II;

$R_i^2 S_\varphi^2 > 0, i = 1,2, \dots, 5 \rightarrow$  Conditions (40) is always satisfied.  
 $\rho_{pb}^2 > 0 \rightarrow$  Conditions (43) is always satisfied.  
 $\rho_{pb}^2 = 0.635 > \frac{2R_\varphi S_{y\varphi} - R_\varphi^2 S_\varphi^2}{S_y^2} = -4.97 \rightarrow$  Conditions (46) is satisfied.

In Table 3, values of mean square error, which are computed using equations given in Sections 1 and 2, are presented. When it is examined Table 3, it is observed that the suggested estimators have the smallest mean square error value among all ratio-type estimators presented Section 1. This is an expected results, as mentioned in Section 3 since the conditions presented in (40) and (43) are always satisfied.

**Table 3.** MSE values of the Ratio Estimators

| Estimator | MSE |
|-----------|-----|
|-----------|-----|

|           | Population I | Population II |
|-----------|--------------|---------------|
| $\bar{y}$ | 0.1579       | 15.8427       |
| $t_{NG}$  | 2.2157       | 94.5823       |
| $t_{pr1}$ | 0.0732       | 6.1188        |
| $t_{pr2}$ | 0.0834       | 6.5047        |
| $t_{pr3}$ | 0.142        | 9.7908        |
| $t_{pr4}$ | 0.0948       | 7.1302        |
| $t_{pr5}$ | 0.1139       | 8.0206        |
| $z_{pri}$ | 0,0653       | 5.7793        |

From the result of these numerical illustrations, it is deduced that all the suggested estimators are more efficient than all ratio-type estimators for these data sets.

**5. Conclusions**

New ratio-type estimators were produced by combining the ratio estimators considered in Zaman [1] the minimum MSE equations were obtained for the suggested estimators. Theoretically, it was shown that all the suggested estimators are always more efficient than the ratio-type estimators. These theoretical results are also supported numerically using the same original data sets as in Zaman [1].

**References**

- [1] Zaman, T. 2018. Modified Ratio Estimators Using Coefficient of Skewness of Auxiliary Attribute. International Journal of Modern Mathematical Sciences. 16(2) 87-95.
- [2] Kadilar C., Cingi, H. 2006. Improvement in estimating the population mean in simple random sampling. Applied Mathematics Letters. 19. 75-79
- [3] Naik, V.D. and Gupta, P.C. 1996. A note on estimation of mean with known population of an auxiliary character, Journal of Indian Society Agricultural Statistics, 48 (2) 151-158.
- [4] Kadilar, C. and Cingi, H. 2005. A new estimator using two auxiliary variables. Applied Mathematics and Computation, 162(2) 901-908.
- [5] Shabbir, J., and Gupta, S. 2007. On estimating the finite population mean with known population proportion of an auxiliary variable. Pakistan Journal of Statistics 23(1), 1-9.
- [6] Singh, R., Chauhan, P., and Sawan, N. 2008. On linear combination of ratio and product type exponential estimator for estimating the finite population mean. Statistics in Transition, 9(1), 105-115.
- [7] Abd-Elfattah, A. M., El-Sherpieny, E. A., Mohamed, S. M., and Abdou, O. F. 2010. Improvement in estimating the population mean in simple random sampling using information on auxiliary attribute. Applied mathematics and computation, 215(12), 4198-4202.



- [8] Koyuncu, N. 2012. Efficient estimators of population mean using auxiliary attributes. *Applied Mathematics and Computation*, 218(22), 10900-10905.
- [9] Malik, S., and Singh, R. 2013. An improved estimator using two auxiliary attributes. *Applied mathematics and computation*, 219(23), 10983-10986.
- [10] Zaman, T. 2018. New family of estimators using two auxiliary attributes. *International Journal of Advanced Research I Engineering & Management (IJAREM)*, 4(11), 11-16.
- [11] Wolter, K.M. 1985. *Introduction to Variance Estimation*, (Springer-Verlag).
- [12] Cochran, W.G. 1977. *Sampling techniques*, John Wiley and Sons, New York.
- [13] Sukhatme, P.V. 1957. *Sampling theory of surveys with applications*. The Indian Society of Agrcultural Statistics, New Delhi, pp. 279-280.
- [14] Zaman, T., Saglam, V., Sagir, M., Yucesoy, E., and Zobu, M. 2014. Investigation of some estimators via taylor series approach and an application. *American Journal of Theoretical and Applied Statistics*, 3(5) 141-147.

## Kıyı Kumlarının Doğal Radyoaktivitesi ve Doz Dağılımı: Urla Örneği

Filiz GÜR\*<sup>1</sup>, Mehmet TARAKÇI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, 35100, İzmir, Türkiye  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7266-3127>)

<sup>2</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 35390, İzmir, Türkiye  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8643-72320>)

(Alınış / Received: 07.08.2019, Kabul / Accepted: 05.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 22.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Radyoaktivite,  
Gama doz hızı,  
Kıyı şeridi,  
Plaj kumu,  
Urla

**Özet:** Çevresel radyoaktivite ölçümlerinin temel amacı, insanların doğal kaynaklardan aldıkları radyasyon dozunun tayini ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesidir. İnsanlar tarafından alınan ortalama doza en büyük katkı, doğal radyasyondan gelmektedir (%86). Doğal radyasyon kaynaklarından alınan yıllık ortalama etkin doz 2.4mSv'dir. Bu dozun büyük bir kısmını dünyanın oluşumundan beri var olan primordial radyonüklitler (<sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th ve bozunum ürünleri ve <sup>40</sup>K) oluşturmaktadır. İnsanların doğal kaynaklardan aldıkları radyasyon dozlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar son yıllarda yoğunluk kazanmıştır. Kıyı şeridinin radyoaktivitesi ve doz hızları ile ilgili dünyanın çeşitli bölgelerinde birçok çalışma yapılmıştır. Fakat Türkiye'de yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, Urla ilçesinin kıyı şeridi boyunca alınan plaj kumu örneklerinin doğal radyonüklit (<sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K) aktivite konsantrasyonları HPGe gama spektrometre sistemi ile ölçülmüş ve bu bölgede yaşayan insanlar tarafından maruz kalınan doz hızları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, dünya ortalamaları ve farklı illerde yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlardan görülmüştür ki, Urla ilçesi kıyı şeridinin gama doz hızları insan sağlığı açısından bir risk oluşturmamaktadır.

## Natural Radioactivity and Dose Distribution of Coastal Sands: Urla Sample

### Keywords

Radioactivity,  
Gamma dose rate,  
Coastline,  
Beach sand,  
Urla

**Abstract:** The main purpose of environmental radioactivity measurements is to determine the radiation dose that people receive from natural sources and the effects on human health. The greatest contribution of the average dose received by humans comes from natural radiation (86%). The average annual effective dose from natural radiation sources is 2.4 mSv. Most of this dose is the radionuclides (<sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th and decay products and <sup>40</sup>K) that have existed since the formation of the world. In recent years, study to determine the radiation doses that people receive from natural sources has been intensified. There are many studies that are concerned radioactivity and the rate of radiation of the coastal line in the various regions of the world. However, there are not enough studies in Turkey. In this study, the activity concentrations of natural radionuclides (<sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K) of beach sand samples taken along the coastline of Urla district were measured by HPGe gamma spectrometry system and the dose rates exposed by people living in this area were calculated. The results obtained are compared with the world average and studies conducted in different provinces. It is seen from the results that the gamma dose rates of the Urla district coastline are not a risk for human health.

### 1. Giriş

Dünya nüfusu tarafından alınan ortalama doza en büyük katkı doğal radyasyondan gelmektedir [1]. Doğal radyasyon kaynaklarından alınan yıllık ortalama etkin doz 2.4mSv'dir. Bunun büyük bir kısmını, primordial radyonüklitlerden alınan doz

oluşturmaktadır. Primordial radyonüklitlerden dolayı dışsal maruz kalmanın etkin doz eşdeğeri 0.48 mSv'dir. İçsel maruz kalmanın en büyük kaynağı, bina içi ortamda radon gazının solunmasıdır[2]. Tablo 1'de görüldüğü gibi radon gazının solunması ile içsel maruz kalma sonucu alınan doz, yıllık ortalama etkin dozun yarısı kadardır (1.2mSv).

**Tablo 1.** Doğal kaynaklardan alınan yıllık ortalama etkin doz eşdeğeri [2]

| Kaynak                    | Etkin doz eşdeğeri dünya ortalaması (mSv) | Tipik aralık (mSv)     |
|---------------------------|---|------------------------|
| <b>Dışsal Maruz Kalma</b> |   |                        |
| Kozmik radyasyon          | 0,4                                       | 0,3 – 1,0 <sup>a</sup> |
| Karasal radyasyon         | 0,5                                       | 0,3 – 0,6 <sup>b</sup> |
| <b>İçsel Maruz Kalma</b>  |   |                        |
| Solunum                   | 1,2                                       | 0,2 – 10 <sup>c</sup>  |
| Beslenme                  | 0,3                                       | 0,2 – 0,8 <sup>d</sup> |
| <b>Toplam</b>             | <b>2,4</b>                                | <b>1 – 10</b>          |

a: deniz seviyesinden yükseklik,

b: toprak ve bina materyallerindeki radyonüklit dağılımına bağlılık,

c: radon gazının iç ortam sirkülasyonuna bağlılık,

d: yiyecek ve içme suyundaki radyonüklit dağılımına bağlılık.

Dünyanın oluşumuyla birlikte tabiatta yerini alan primordiyal radyonüklitler (<sup>238</sup>U ve <sup>232</sup>Th serisi ve bozunum ürünleri ve <sup>40</sup>K), yaşadığımız çevre içinde normal ve kaçınılmaz olarak kabul edilen art ortam radyasyonunu oluşturmaktadırlar. İnsanların yaşadığı çevrede bulunan kayalar, topraklar, plaj kumları ve bina materyallerinin içeriğindeki doğal radyonüklitler buldukları bölgenin yerel jeolojisine bağlıyken, bu radyonüklitlerden dolayı insanların maruz kaldığı dozlar coğrafyaya bağlı olarak da değişmektedir.

Kıyı şeridinin doğal radyoaktivitesi ve oluşturduğu dozlarla ilgili dünyanın çeşitli ülkelerinde ve bölgelerinde farklı ve çok sayıda çalışma yapılırken, Türkiye’de çok az çalışma [3-9], yapılmıştır. Türkiye, Avrupa’daki en büyük plaj kumu sistemine sahiptir. 8333 km uzunluğundaki toplam kıyı şeridimizin yaklaşık %10’u yani 845km’lik kısmı plaj kumları ile kaplıdır[7].

Plaj kumları mineral çökeltileri olup, genellikle granit, rhyolite ve andezit gibi volkanik kayalardan meydana gelir ve bu kayalar U ve Th içeren minerallerce zengin olabilmektedir. Bu mineraller, kayaların erozyonu sonucunda aşınmayla ve hava şartları yardımıyla göç eder, sahillerde birikerek zenginleşmektedir. Plaj kumlarında, doğal radyoaktivitenin bölgesel zenginleşmeleri bütün dünyada gözlenmektedir. Monazit ve zirkon gibi uranyum ve toryum konsantrasyonu yüksek minerallerin bulunduğu plaj kumlarının oluşturduğu radyasyon dozları oldukça fazladır[10].

Bu çalışmada, yaz aylarında yoğun bir nüfusa sahip olan Urla’nın kıyı şeridinin insan sağlığı açısından radyolojik risk analizinin yapılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda, İzmir-Urla ilçesi kıyı şeridi boyunca plaj kumu örnekleri toplanmıştır. Toplanan örneklerin

doğal radyonüklit (<sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K) aktivite konsantrasyonları, HPGe gama dedektörü bulunan gama spektrometre sistemi ile ölçülmüştür. Ölçülen doğal radyoaktivitelerden dolayı, bu bölgelerde yaşayan ve tatil yapan insanların maruz kaldığı doz hızları; D(dış ortam doz hızı), AEDE (dış ortam yıllık efektif doz eşdeğeri), Ra<sub>eq</sub> (radyum eşdeğeri), H<sub>ex</sub> (dış ortam zarar indeksi), hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, UNSCEAR 2000 raporunda verilen değerler ve Türkiye’nin farklı illerinde yapılmış çalışmalarla karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Çalışma alanının jeolojisi

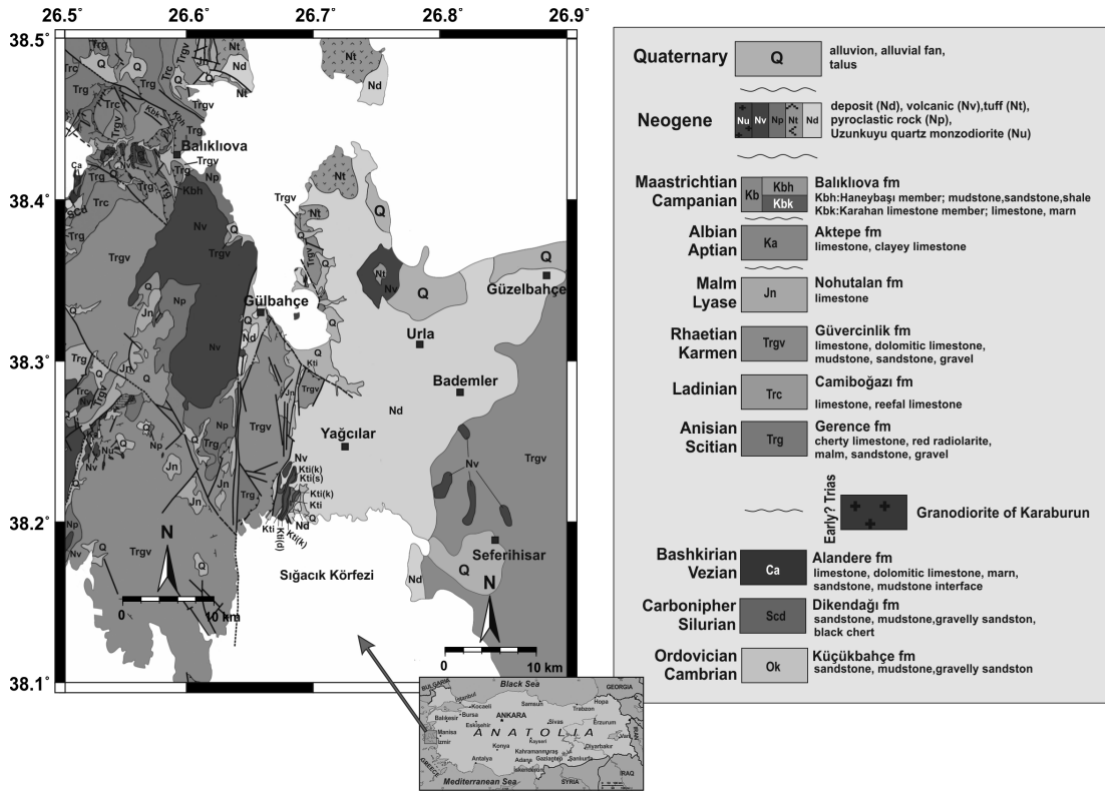
Urla ilçesinin kıyı şeridinin jeolojik yapılarına bakıldığında; Çeşmealtı bölgesinde riyolit, kuaterner ve neojen karasal ayrılmamış yapılar, İçmeler ve Gülbahçe bölgelerinde üst kretase, andezit, neojen ve kuaterner karasal ayrılmamış yapılar, Balıklıova da üst kretase yapılar, Demircili bölgesinde neojen karasal ayrılmamış ve üst kretase yapılar gözlenmektedir (Şekil 1).

### 2.2. Toplanan kum örneklerinin hazırlanması ve analizi

Urla ilçesinin Çeşmealtı, Özbek, İçmeler, Gülbahçe, Balıklıova, Demircili bölgeleri kıyı şeridinden 48 farklı noktadan, 2010-2012 yıllarının Mayıs-Ekim ayları aralığında plaj kumu örnekleri toplanmıştır. Aynı zamanda, örneklerin alındığı bölgelerde taşınabilir Scintrex-BGS-4 gama ölçüm cihazı ile yerden 1m yukarıda gama doz hızları cps (count per second) olarak ölçülmüştür. Örnekler yaklaşık 2 kg olacak şekilde yüzeyden 10 cm derinlikten alınmıştır. Alınan örneklerin koordinatları GPS ile kaydedilmiş ve örneklem noktaları Şekil 2’de gösterilmiştir.

Çalışma kapsamında plajlardan toplanan kum örnekleri laboratuara getirildikten sonra, yabancı maddeler (izmarit, çöp, plastik, cam vb.) uzaklaştırılıp etüvde 105°C’de sabit ağırlığa ulaşmaya kadar kurutulmuştur.

Kurutulan örnekler homojen hale getirilmek için <2 mm’lik eleklerden geçirilerek 1L’lik Marinelli kaplara yerleştirilerek kapatılmıştır. Radyum ve radon arasındaki dengenin oluşması için kapatılan örnekler ölçümlerden önce 28 gün bekletilmiştir. Yaklaşık 1 ay bekletilen örneklerin radyonüklit aktivite konsantrasyonları 184cc p tipi coaksial HPGe dedektör (verimi % 25, <sup>60</sup>Co’ın 1,33 MeV gama enerjisi için FWHM: 1,83 keV ve pik/compton oranı: 57:1), Ortec Model-671 spektroskopik amplifikatörü ve Canberra PC bazlı MCA (8K) Wilkinson ADC’den oluşan gama spektrometre sistemi ile ölçülmüş ve Genie 2000 programı yardımı ile analizler yapılmıştır.



Şekil 1. Çalışma alanının jeolojisi [11]

Örneklerin  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{232}\text{Th}$  aktivite konsantrasyonları, uranyum ve toryum bozunum serilerindeki ürün radyonüklitlerden yayınlanan gamalardan yararlanılarak ölçülmüştür.  $^{226}\text{Ra}$  aktivite konsantrasyonları  $^{214}\text{Bi}$ 'ün 1765 keV enerjili gamasından,  $^{232}\text{Th}$  aktivite konsantrasyonları  $^{208}\text{Tl}$ 'in 2615 keV enerjili gamasından,  $^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonları 1461 keV gama enerjili kendi piki kullanılarak ölçülmüştür. Gama spektrometre sisteminin kalibrasyonu, örneklerle benzer matris ve geometride IAEA ve Amersham kaynaklı standart referans materyaller kullanılarak yapılmıştır.

### 2.3. Gama Doz Hızlarının Belirlenmesi

Çalışma kapsamında, Urla kıyı şeridinden alınan plaj kumlarının doğal radyoaktivitelerinden dolayı, bu bölgede yaşayan insanların maruz kaldığı gama doz hızları hesaplanmıştır.

Dış ortamda yerden 1 m yükseklikte karasal gama radyasyonundan dolayı maruz kalınan doz hızı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [2].

$$D(\text{nGy/h}) = 0.462 C_{\text{Ra}} + 0.604 C_{\text{Th}} + 0.0417 C_{\text{K}} \quad (1)$$

Formüldeki  $C_{\text{Ra}}$ ,  $C_{\text{Th}}$  ve  $C_{\text{K}}$  sırasıyla  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$ 'ın Bq/kg olarak kumlardaki aktivite konsantrasyonlarıdır.

Karasal gama radyasyonundan dolayı dış ortamdaki doz hızı değeri kullanılarak, yıllık efektif doz eşdeğeri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [2].

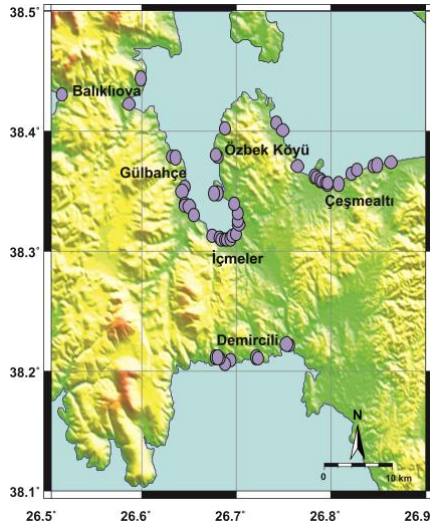
$$\text{AEDE (mSv/y)} = D \cdot 8766 \cdot 0.2 \cdot 0.7 \cdot 0.000001 \quad (2)$$

Formülde kullanılan 0.7 sayısı (Sv/Gy) absorbe edilen dozdan efektif doz hızına geçişte kullanılan bir dönüşüm katsayısıdır. Bu katsayı yetişkinler içindir ve gama ışınlarına çevresel maruz kalma üzerine deneysel ve hesaplanan veriler UNSCEAR 1993 raporundaki analiz üzerine dayandırılmıştır. Sonrasında sadece yetişkinler için değil çocuklar ve bebekler içinde katsayılar oluşturulmuştur. Dış ortam katsayısı olan 0.2 sayısı, insanların bir günün ortalama %20'sini dış ortamda geçirdikleri düşünülerek, kullanılmış bir katsayıdır. İç ortam doz hızı için günün %80'i iç ortamlarda geçirildiği için 0.8 sayısı kullanılmaktadır. UNSCEAR 2000 Raporuna göre normal doğal fonlu alanlarda yaşayan insanların maruz kaldığı yıllık ortalama efektif doz eşdeğeri 2.4mSv'dır. Dünya nüfusunun %65'lik büyük bir kısmı için yıllık ortalama efektif doz 1-3 mSv, %25'i için 1 mSv'dan küçük ve %10'u için 3 mSv'dan büyüktür.

Radyum eşdeğer aktivitesi adı verilen ve  $R_{\text{eq}}$  olarak gösterilen radyasyon zarar indeksi, kumlarda bulunan doğal radyonüklitlerden dolayı sahip oldukları farklı radyonüklit aktivite konsantrasyonlarının karşılaştırılmasında kullanılır ve aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [12]:

$$R_{\text{eq}}(\text{Bq/kg}) = C_{\text{Ra}} + 1.43C_{\text{Th}} + 0.077C_{\text{K}} \quad (3)$$

Formülde bulunan  $C_{\text{Ra}}$ ,  $C_{\text{Th}}$  ve  $C_{\text{K}}$  sırasıyla  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$ 'ın Bq/kg olarak aktivite konsantrasyonlarıdır.  $R_{\text{eq}}$  değerinin, limit değer olan 370 Bq/kg'ı aşmaması gerekmektedir [13].



Şekil 2. Urla kıyı şeridinden toplanan plaj kumu örneklerinin konumları

Dışsal zarar indeksi olarak verilen  $H_{ex}$  aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır [12]:

$$H_{ex} = \frac{C_{Ra}}{370} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \leq 1 \quad (4)$$

Formülde bulunan  $C_{Ra}$ ,  $C_{Th}$  ve  $C_K$  sırasıyla  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$  ve  $^{40}K$ 'in Bq/kg olarak aktivite konsantrasyonlarıdır.  $H_{ex}$  değerinin 1'den küçük olması gerekmektedir.

### 3. Bulgular

Çalışma kapsamında İzmir ili-Urla ilçesi kıyı şeridinden toplanan 48 adet plaj kumu örneğine ait  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$ ,  $^{40}K$  aktivite konsantrasyonları ve doz hızı değerleri Tablo 2'de verilmektedir. Urla kıyı şeridi, plaj kumlarının aktivite konsantrasyonları  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$  ve  $^{40}K$  için sırasıyla 13-38 Bq/kg, 10-38 Bq/kg, 220-804 Bq/kg aralığında değişirken, ortalamaları sırasıyla 22 Bq/kg, 20 Bq/kg, 406 Bq/kg'dır. Elde edilen bu sonuçlar, UNSCEAR 2000 raporunda verilen dünya ortalamaları olan  $^{226}Ra$  için 35 Bq/kg,  $^{232}Th$  için 30 Bq/kg,  $^{40}K$  için 420 Bq/kg ile karşılaştırıldığında, bölgesel olarak radyum aktivite değerleri dünya ortalamaları civarındadır, Gülbahçe bölgesi plaj kumları haricinde. Gülbahçe bölgesi plajlarının bulunduğu bölgelerde volkanik kökenli andezit yapılar (Şekil 1) olduğundan örneklerimizin radyum aktivitesinin yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Plaj kumu örneklerinin toryum aktivite sonuçları dünya ortalaması ile karşılaştırıldığında, İçmeler ve Gülbahçe bölgeleri haricinde sonuçlarımız dünya ortalamasının

altındadır. Bu bölgelerin de jeolojik yapılarından dolayı toryum aktivitelerinin yüksek çıkması normaldir. Örneklerimizin potasyum aktivite değerleri incelendiğinde, dünya ortalamasından düşük olduğu görülmektedir, İçmeler ve Gülbahçe bölgeleri haricinde. Bu bölgelerin yüksek potasyum aktivitelerinin, bölgede bulunan sıcak su kaynaklarından olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, Meteoroloji Genel Müdürlüğü web sayfasından (<https://www.mgm.gov.tr/>) Aylık Alansal Normal Yağış Dağılımlarına bakıldığında, çalışılan bölgenin Mayıs-Ekim ayları için verilen yağış miktarlarının normallerin çok altında olduğu görülmektedir. Bu yüzden, İçmeler ve Gülbahçe plaj kumlarında ölçülen yüksek  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$ ,  $^{40}K$  aktivite konsantrasyonlarının yağıştan ziyade bölgenin jeolojisi ile ilişkilendirilmesi daha olasıdır.

Urla kıyı şeridinin doğal radyonüklit aktivitesinden dolayı hesaplanan dış ortam doz hızları dağılımı Şekil 3'de verilmiştir. Bu sonuçlar, UNSCEAR 2000 raporunda verilen dünya ortalamaları ile karşılaştırılmıştır. Dış ortam karasal gama doz hızı (D) dünya ortalama değeri olan 60 nGy/h ile elde ettiğimiz bölgesel sonuçlar (21-70 nGy/h aralığında) karşılaştırıldığında, İçmeler ve Gülbahçe bölgeleri haricinde, doz hızı sonuçlarımız dünya ortalamasının altındadır. İçmeler ve Gülbahçe bölgelerinde yüksek doz hızlarının (69-70 nGy/h) gözlenmesi, o bölgelerin sahip olduğu yüksek radyoaktivitenin sonucudur.

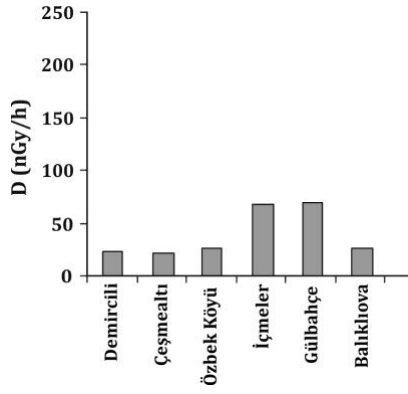
Dış ortam yıllık efektif doz eşdeğeri (AEDE) bölgesel sonuçlarımız (0.026-0.086 mSv/y aralığında) incelendiğinde (Şekil 4), UNSCEAR 2000 raporunda verilen 0.074 mSv/y dünya ortalaması değerinin altındadır, İçmeler ve Gülbahçe bölgeleri haricinde. Bu bölgelerin yıllık efektif doz eşdeğer hızları (0.084-0.086 mSv/y), dünya ortalamasından biraz yüksektir.

Çalışma alanından elde ettiğimiz radyum eşdeğer aktivite ( $Ra_{eq}$ ) sonuçları (45-147 Bq/kg aralığında) bölgesel olarak incelendiğinde (Şekil 5), limit değer olarak kabul edilen 370 Bq/kg'lık değerinin altındadır.

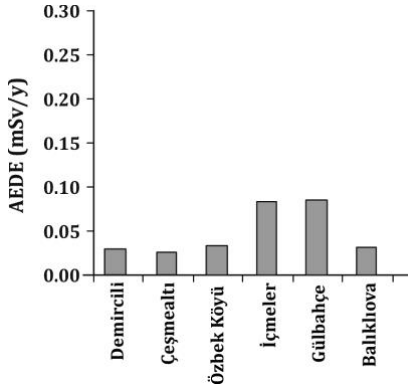
Dış ortam zarar indeksi ( $H_{ex}$ ) sonuçlarımız (0.07-0.25 aralığında) bölgesel olarak değerlendirildiğinde (Şekil 6), elde edilen tüm sonuçlar 1' den oldukça küçüktür. Urla ilçesinde çalışılan tüm kıyı şeridi bölgelerinde, hesaplanan doz hızları ile Scintrex-BGS-4 gama cihazıyla ölçülen cps değerleri oldukça uyum içindedir (Tablo 2).

Tablo 2. Urla kıyı şeridinin doğal radyoaktivitesi ve doz hızları

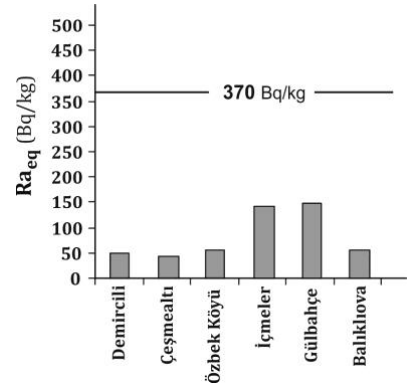
| Bölge(Örnek sayısı) | Aktivite (Bq/kg) |    |     | D (nGy/h) |    |    |        | AEDE (mSv/y) | $Ra_{eq}$ (Bq/kg) | $H_{ex}$ | cps |
|---------------------|------------------|----|-----|-----------|----|----|--------|--------------|-------------------|----------|-----|
|                     | Ra               | Th | K   | Ra        | Th | K  | Toplam |              |                   |          |     |
| Demircili (6)       | 13               | 12 | 249 | 6         | 7  | 11 | 24     | 0,029        | 50                | 0.08     | 22  |
| Çeşmealtı (14)      | 13               | 10 | 220 | 6         | 6  | 9  | 21     | 0,026        | 45                | 0.07     | 25  |
| Özbek (3)           | 19               | 13 | 247 | 9         | 8  | 10 | 27     | 0,033        | 56                | 0.10     | 25  |
| İçmeler (14)        | 31               | 34 | 804 | 14        | 21 | 34 | 69     | 0,084        | 142               | 0.22     | 59  |
| Gülbahçe (8)        | 38               | 38 | 697 | 18        | 23 | 29 | 70     | 0,086        | 147               | 0.25     | 60  |
| Balıkkıova (3)      | 18               | 14 | 221 | 8         | 9  | 9  | 26     | 0,032        | 55                | 0.10     | 25  |



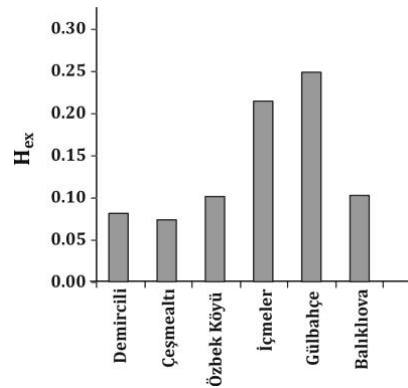
Şekil 3. Urla kıyı şeridinin doz hızları dağılımı



Şekil 4. Urla kıyı şeridinin yıllık efektif doz eşdeğer dağılımı



Şekil 5. Urla kıyı şeridinin radyum eşdeğer aktivite dağılımı



Şekil 6. Urla kıyı şeridinin dış ortam zarar indeksi dağılımı

Türkiye' nin farklı bölgelerinde ve dünyada yapılmış birçok çalışmanın ortalaması olarak verilen UNSCEAR

2000 raporundaki,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonları Tablo 3' de verilmektedir. Tablodan görüleceği gibi, ülkemizde yapılmış çalışmaların çoğunda elde edilen sonuçlar, Urla kıyı şeridinde ölçtüğümüz aktivite konsantrasyonları ile uyum içindedir. Yalnızca, Çanakkale bölgesinde yapılan farklı iki çalışmada [6,9], bizim çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlardan oldukça yüksek aktivite konsantrasyonları ölçülmüştür. Bu bölgelerde, Urla kıyı şeridinde ölçtüğümüz ortalama aktivitelerden kat kat fazla radyoaktivite konsantrasyonlarının ölçülmesi, Çanakkale bölgesinde bulunan granit sokulumları (Kestanbol graniti) ile ilişkilendirilmektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Ege bölgesinde İzmir iline bağlı, Türkiye'nin önemli turizm merkezlerinden olan Urla ilçesi kıyı şeridine ilişkin radyasyon dozları ile ilgili verilerin olmaması, bu çalışmanın yapılma amaçlarından biridir. Buna ek olarak, gelecek yıllarda yaşanabilecek doğal (depremler, sel felaketleri vb.) ve doğal olmayan (nükleer kazalar, nükleer denemeler, silah testleri vb.) olaylarla bağlantılı doğal ve yapay radyasyon kontaminasyonunun belirlenmesine ilişkin yapılacak çalışmalara veri tabanı oluşturmasını sağlamak bir diğer amacdır.

Bu bağlamda, Urla kıyı şeridi boyunca plaj kumlarında doğal ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ) radyoaktivite konsantrasyonları gama spektrometre sistemi kullanılarak ölçülmüş ve bu bölgelerde yaşayan veya tatil amaçlı olarak bulunan insanlar tarafından maruz kalınan doz hızları belirlenmiştir. Çalışılan bölgelerde, plaj kumu örneklerinin  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonları sırası ile; 13-38 Bq/kg, 10-38Bq/kg, 220-804 Bq/kg aralığında değişmektedir. Çalışmada hesaplanan dış ortam doz hızları (D) ve yıllık efektif doz eşdeğer hızları (AEDE), UNSCEAR 2000 raporunda verilen dünya ortalama değerlerinden düşüktür, İçmeler ve Gülbahçe bölgeleri haricinde. Urla kıyı şeridinden elde edilen radyum eşdeğer aktiviteleri (Ra<sub>eq</sub>), limit değer olarak kabul edilen 370 Bq/kg değerinin oldukça altındadır. Ayrıca, çalışılan bölgede hesaplanan dış ortam zarar indeksi (H<sub>ex</sub>) değerleri 1'den küçüktür. Urla kıyı şeridinde, taşınabilir Scintrex-BGS-4 cihazı ile ölçülen gama cps değerleri hesaplanan doz hızları ile uyumludur.

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar göstermektedir ki; Urla kıyı şeridinin doğal radyoaktivitesi ve doz hızları, o bölgelerde yaşayan insanlar için radyolojik bir risk oluşturmamaktadır. Üç tarafı denizlerle çevrili, turizm açısından aktif ve kıyı şeridi boyunca yoğun insan nüfusunun yaşadığı ülkemizde, bu çalışma referans alınarak tüm kıyı şeridi boyunca benzer çalışmalar yapıp, detaylı bir veri tabanının oluşturulması önerilmektedir.

**Tablo 3.**Türkiye'de yapılan diğer çalışmalar

| Konum             | <sup>238</sup> U veya <sup>226</sup> Ra (Bq kg <sup>-1</sup> ) | <sup>232</sup> Th (Bq kg <sup>-1</sup> ) | <sup>40</sup> K (Bq kg <sup>-1</sup> ) | Kaynak       |
|-------------------|--|--|--|--------------|
| Urla-İzmir        | 13-38  | 11-48                                    | 220-804                                | [Bu çalışma] |
| Zonguldak         | 9.98-56.81   | 9.93-48.87                               | 103.0-610.5                            | [3]          |
| Antalya ve Mersin | 4.0-21.5   | 1.8-27.9                                 | 19.0-590.3                             | [4]          |
| Kocaeli           | 4.41-14.04   | 2.62-16.55                               | 11.60-513.32                           | [5]          |
| Çanakkale         | 383 - 8506   | 741 - 28894                              | 624 - 2176                             | [6]          |
| Bodrum-Muğla      | 2.25-71.47   | 25.75-42.81                              | 510.17-835.28                          | [8]          |
| Ezine-Çanakkale   | 290.36   | 532.04                                   | 1160.75                                | [9]          |

**Teşekkür**

Bu çalışma, Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenen 09-NBE-018 nolu projeden üretilmiştir. Çalışmanın yazarları, Sayın Dr. Özden Yaşar, Sayın Yüksek Mühendis Alper Bektaş ve Sayın Fizikçi Mesut Sapaz'a bu çalışmadaki kıymetli yardımlarından dolayı çok teşekkür ederler.

**Kaynakça**

- [1] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 1993 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. United Nations Publication, New York, 920s.
- [2] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. Sources and Effects of Ionizing Radiation, Vol. I: Sources. United Nations Publication, New York, 654s.
- [3] Aytekin, H., Tufan, M.Ç., Küçük, C. 2015. Natural radioactivity measurements and dose assessments in sand samples collected from Zonguldak beaches in Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303, 2227-2232.
- [4] Özmen, S.F., Cesur, A., Boztosun, I., Yavuz, M. 2014. Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in beach sand samples from Mediterranean Cost of Turkey. *Radiation Physics and Chemistry*, 103, 37-44.
- [5] Korkulu, Z., Özkan, N. 2013. Determination of natural radioactivity levels of beach sand samples in the black sea coast of Kocaeli (Turkey). *Radiation Physics and Chemistry*, 88, 27-31.
- [6] Cetiner, M.A., Gündüz, H., Ilgar, A. 2011. High background radiation areas at Çanakkale in Turkey. *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 704-709.
- [7] Yalçın, M.G. 2009. Heavy mineral distribution as related to environmental conditions for modern beach sediments from the Susanoğlu (Atakent, Mersin, Turkey). *Environmental Geology*, 58, 119-129.
- [8] Karayel, G., Kırcan, B., Eren, E., Aycık, G.A. 2008. Natural radioactivity in beach sands from Muğla coast: Gokova, Marmaris and Turgutreis beaches. The Fifth Eurasian Conference on Nuclear Science and its Application, October 14-17, Ankara, 226.
- [9] Örgün, Y., Altınsoy, N., Şahin, S.Y., Güngör, Y., Gültekin, A.H., Karahan, G., Karacık, Z. 2007. Natural and anthropogenic radionuclides in rocks and beach sands from Ezine region (Çanakkale), Western Anatolia, Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 65, 739-747.
- [10] Vassas, C., Pourcelot, L., Vella, C., Carpena, J., Pupin, J.P., Bouisset, P., Guillot, L. 2006. Mechanisms of enrichment of natural radioactivity along the beaches of the Camargue, France. *Journal of Environmental Radioactivity*, 91(3), 146-159.
- [11] Çakmakoğlu, A., Bilgin, Z.R. 2006. Karaburun Yarımadası'nın Neojen Öncesi Stratigrafisi. *MTA Dergisi*, 132, 33-62.
- [12] Beretka, J., Mathew, P.J. 1985. Natural radioactivity of Australian building materials, industrial waste sand by-products. *Health Physics*, 48, 87-95.
- [13] Report by an NEA Group of Experts 1979. Exposure to Radiation from the Natural Radioactivity in Building Materials. Nuclear Energy Agency Organisation for Economic Cooperation and Development, 34s.
- [14] Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2019, Yıllık Toplam Alansal Yağış Normalleri (1981 - 2010) <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/aylik-normal-yagis-dagilimi.aspx> (Erişim Tarihi: 16.01.2019)



## Chip Morphology in Turning of AZ91D Magnesium Alloy under Different Machining Conditions

Suleyman Cinar CAGAN<sup>\*1</sup>, Berat Baris BULDUM<sup>2</sup>, Iskender OZKUL<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Mersin University, Engineering Faculty, Department of Mechanical Engineering, 33343, Mersin

<sup>1</sup>(ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5552-2135>)

<sup>2</sup>(ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2855-2571>)

<sup>3</sup>(ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4255-0564>)

(Alınış / Received: 13.07.2018, Kabul / Accepted: 03.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 23.04.2019)

### Keywords

Chip formation,  
AZ91D,  
Magnesium alloy,  
Turning

**Abstract:** In recent years, there has been an increase in research into industrial applications, especially in the machining of lightweight metals. In this study, the effect of processing of AZ91D magnesium alloy in different parameters (machining medium, cutting speed, depth of cut, feed rate and cutting tool types) on the force, chip formation and cutting tool conditions were investigated. The experiments were designed using the L<sub>18</sub> orthogonal array of the Taguchi method. Thanks to the Taguchi method, time and cost savings were achieved by reducing the number of tests required. Then, the effect of the turning parameters on the force values was obtained by analysis of variance. The most important parameters affecting the force values were the depth of cut and the feed rate. As a result, only the cutting speed has a significant effect on the chip type.

## Farklı İşleme Koşullarında AZ91D Magnezyum Alaşımının Tornalanmasında Talaş Morfolojisi

### Anahtar Kelimeler

Talaş oluşumu,  
AZ91D,  
Magnezyum alaşımı,  
Tornalama işlemi

**Özet:** Son yıllarda, özellikle hafif metallerin işlenmesinde ve bu metallerin endüstride uygulamalarına yönelik araştırmalarda önemli ölçüde artış olmuştur. Bu çalışmada, AZ91D magnezyum alaşımı farklı parametrelerde (işleme ortamı, kesme hızı, kesme derinliği, ilerleme oranı ve kesici takım tiplerine) işlenmesi sonrasında kuvvet, talaş tipleri ve kesici takım durumları incelenmiştir. Deneysel, Taguchi metodunun L<sub>18</sub> ortogonal dizini kullanılarak tasarlanmıştır. Taguchi metodu sayesinde yapılması gereken deney sayısı azaltılarak zaman ve maliyet tasarrufu sağlanmıştır. Ardından varyans analizi yapılarak tornalama parametrelerinin kuvvet değerlerine olan etkisi elde edilmiştir. Varyans analizi sonuçlarından kuvvet değerlerini etkileyen en önemli parametrelerin kesme derinliği ve ilerleme oranı olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, yalnızca kesme hızının talaş tipinde önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür.

### 1. Introduction

Magnesium is the lightest metal of all lightweight metal alloys and therefore is an excellent choice for engineering applications when weight is a critical design element [1, 2]. It is strong, has good heat dissipation, good damping and is readily available. Its properties make it easy to weldability, forging, castability or machinability [3, 4]. It can be alloyed with other metals, making them more beneficial and usable. The use of pure magnesium is rare due to its volatility at high temperatures and it is extremely corrosive in wet environments [5]. Therefore, the use of magnesium alloys when designing aerospace and automotive parts is critical [6].

Magnesium alloys are in use around the world in a variety of different applications [3, 7]. The most common applications are: aircraft and missile components; aircraft engine mounts, control hinges, fuel tanks, wings; automotive wheels, housings, transmission cases, engine blocks; bicycles and other sporting equipment; equipment for material handling; printing and textile machinery steering wheels and columns, seat frames [7, 8]. Magnesium alloys have also been used as a replacement for some engineering plastics due to their higher stiffness, high recycling capabilities and lower cost of production [9].

It is an important influence on the type of chip produced and the machining process [10, 11]. During the cutting process, the formation of long chips may interfere with the machine tool, workpiece and tool, and may cause harmful effects in the material removal process and the quality of the part [12-14]. In machining processes where long and continuous chip formation is likely, such as turning operations, it is difficult to realize chip control. It is difficult to estimate the variations in chip breaking and chip breakability as a consequence of changes in the reasons for the lack of recommendations and methods [15, 16]. The chip type and chip formation have been investigated in many different materials. However, a limited number of studies are available in the literature for AZ91D magnesium alloy.

In this paper, an experimental study on chip morphology is carried out under different machining conditions. The influence of the machining medium with cutting speed, feed rate, depth of cut and tool type on chip morphology is analyzed in turning of AZ91D magnesium alloys.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Experiments design

The Taguchi method is the best among different levels of different parameters is a widely used

method in the manufacturing industry to determine the combination. Because, for every combination of each parameter, each level, a lot of experimental work has to be done. Nowadays, time and cost are very important in terms of competition in the manufacturing sector. Reducing the number of experiments with the Taguchi method is very beneficial to the manufacturer both in terms of time and cost. In this way, research and development works can be accelerated. The test results obtained in the Taguchi method are evaluated by converting them to the signal / noise (S/N) ratio. The signal/noise ratio value is calculated and analyzed in different approaches according to the value that "the small is better", the larger is better, the nominal is better, and the quality value is targeted. In this study, L18 orthogonal array Taguchi method is used. The parameters and levels used in experiments are shown in Table 1 [17]. The orthogonal experimental design according to the Taguchi method is presented in Table 2 [17]. In the experiments, three different cutting speeds (500, 750 and 1000 m/min), three different cutting depths (0,5, 1 and 1,5 mm) and three different feed rates (0,05, 0,1 and 0,2 mm/rev) were used. The experiments were carried out in two different environments in dry and minimum quantity of lubrication (MQL). Also, uncoated DCGT, VCGT and CCGT carbide tools were used for the experiments. These cutting tools supplied from ISCAR firm.

**Table 1.** Process parameters and their limits

| Codes | Cutting Parameters    | Level 1 | Level 2 | Level 3 |
|-------|-----------------------|---------|---------|---------|
| C     | Machining medium      | MQL     | Dry     | -       |
| V     | Cutting speed (m/min) | 500     | 750     | 1000    |
| D     | Depth of cut (mm)     | 0.5     | 1       | 1.5     |
| F     | Feed rate (mm/rev)    | 0.05    | 0.1     | 0.2     |
| T     | Tool type             | CCGT    | DCGT    | VCGT    |

**Table 2.** Orthogonal experimental design according to Taguchi method

|    | Machining medium | Cutting speed (m/min) | Depth of cut (mm) | Feed rate (rev/mm) | Tool type |
|----|------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|-----------|
| 1  | 1                | 1                     | 1                 | 1                  | 1         |
| 2  | 1                | 1                     | 2                 | 2                  | 2         |
| 3  | 1                | 1                     | 3                 | 3                  | 3         |
| 4  | 1                | 2                     | 1                 | 1                  | 2         |
| 5  | 1                | 2                     | 2                 | 2                  | 3         |
| 6  | 1                | 2                     | 3                 | 3                  | 1         |
| 7  | 1                | 3                     | 1                 | 2                  | 1         |
| 8  | 1                | 3                     | 2                 | 3                  | 2         |
| 9  | 1                | 3                     | 3                 | 1                  | 3         |
| 10 | 2                | 1                     | 1                 | 3                  | 3         |
| 11 | 2                | 1                     | 2                 | 1                  | 1         |
| 12 | 2                | 1                     | 3                 | 2                  | 2         |
| 13 | 2                | 2                     | 1                 | 2                  | 3         |
| 14 | 2                | 2                     | 2                 | 3                  | 1         |
| 15 | 2                | 2                     | 3                 | 1                  | 2         |
| 16 | 2                | 3                     | 1                 | 3                  | 2         |
| 17 | 2                | 3                     | 2                 | 1                  | 3         |
| 18 | 2                | 3                     | 3                 | 2                  | 1         |

## 2.2. Experimental investigation

AZ91D series of magnesium alloys are preferred as experimental work materials. Due to the low corrosion resistance of magnesium alloys, the materials have been supplied by Yuanhong Alloy Materials Co., Ltd from China, packed in special vacuum plastic bags. The materials were supplied in dimensions  $\varnothing 60 \times 300$  mm. In the system designed for the experimental study, one material was used for each experiment. Three repetitive experiments were performed on each material. The chemical composition of AZ91D cast by the manufacturer with special casting methods is given in Table 3.

Machinability studies were performed on the YCM GT-200A CNC lathe as shown in Figure 1. In this study, the MQL system, which is frequently used as cooling system, has been used. The system delivers 0.0036 ml Werte 2000 cutting oil to each spray, 2 sprays per second and 5 - 6 bar cut point. For the experiment is used Force Measurement (Kistler 9257BA). The cutting force measurement, dynamometers which were mounted on the CNC lathe. In addition, chip morphology of the samples were examined using an optical stereo microscope (SteREO Discovery.V8; Zeiss, Jena, Germany).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Cutting force

The analysis of the total cutting force ( $F$ ) and its components is necessary for the physical and technological evaluation of the machining process. This analysis stems from the nature of the physical mechanism of the process, such as the directions of the machining movements, the geometry, the properties of the machined material, and the type of technological process [18]. High force values with cutting edge chipping lead to catastrophic wear. The cutting force (tangential) component  $F_t$  is a peak of

the total cutting force ( $F$ ) toward the main direction of motion, and the cutting rate is a determinant factor in shear. For this reason, the  $F_t$  cutting force is also called the main component of the total cutting force. The average results of the cutting force values obtained as a result of the experimental study (Table 4). The S/N ratios of the surface roughness values obtained in the experiments were calculated and the variation of the results according to the parameters is shown in Figure 2. When the results are examined, it is seen that the specific cutting energy required for machining of AZ91D magnesium alloy are much lower than the specific cutting energy generated during machining of materials such as aluminum, titanium, steel and super alloy [19-22].

### 3.2. Analysis of Variance (ANOVA)

The purpose of ANOVA is in order to obtain data such as degrees of freedom (DF), F-value, P-value, mean squares (MS), sum of squares (SS) and percent contribution. Using this analysis, it is determined how the factors examined affect the selected output values to measure the quality and how the different levels cause variability. According to the applied ANOVA in this study, it is observed that the machining medium (0.0006%), the cutting speed (0.02%), the depth of cut (58.2%), feed rate (35.1%), and tool type (0.0006%) play roles in minimizing the force (Table 5). After the tests applied to the AZ91D mg alloy workpiece, it turns out that the most notable factor affecting the force value is the depth of cut. The F-test was used to find out which turning parameters have a notable effect on the performance characteristic. Generally, the variation of the turning parameters has an important relationship between the numerical value of  $F$  and the performance features. The larger the F-value, the greater the effect of parameters on the result obtained. Considering the data in Table 5, it is seen that the depth of cut and feed rate parameter are the most dominant factor affecting the force. In ANOVA modelling the  $R^2$  is found as 95.35%.



**Figure 1.** a) YCM GT-200A CNC lathe b) display of the dynamometer and cutting tool connected to the CNC machine

**Table 3.** Chemical composition of AZ91D magnesium alloy (wt. %)

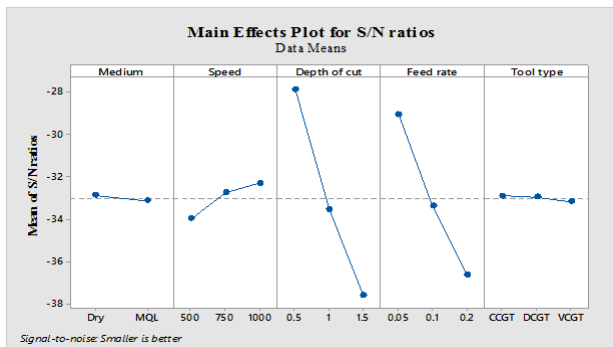
| Material | Al   | Zn   | Mn   | Fe     | Be      | Si    | Cu    | Ni      | Mg      |
|----------|------|------|------|--------|---------|-------|-------|---------|---------|
| AZ91D    | 9.21 | 0.45 | 0.17 | 0.0018 | 0.00084 | 0.016 | 0.002 | 0.00085 | Balance |

**Table 4.** The cutting force values obtained after the parameters used in the experiment

|    | Machining medium | Cutting speed (m/min) | Depth of cut (mm) | Feed rate (rev/mm) | Tool type | Force (N) | Standard Deviation | S/N ratio for force data |
|----|------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------|--------------------------|
| 1  | MQL              | 500                   | 0.5               | 0.05               | CCGT      | 19.95     | 0.72               | -25,9989                 |
| 2  | MQL              | 500                   | 1                 | 0.1                | DCGT      | 45.98     | 2.59               | -33,2514                 |
| 3  | MQL              | 500                   | 1.5               | 0.2                | VCGT      | 113.66    | 3.41               | -41,1122                 |
| 4  | MQL              | 750                   | 0.5               | 0.05               | DCGT      | 14.70     | 0.81               | -23,3463                 |
| 5  | MQL              | 750                   | 1                 | 0.1                | VCGT      | 48.54     | 1.48               | -33,7220                 |
| 6  | MQL              | 750                   | 1.5               | 0.2                | CCGT      | 107.01    | 4.14               | -40,5885                 |
| 7  | MQL              | 1000                  | 0.5               | 0.1                | VCGT      | 23.84     | 0.73               | -27,5461                 |
| 8  | MQL              | 1000                  | 1                 | 0.2                | CCGT      | 72.72     | 0.21               | -37,2331                 |
| 9  | MQL              | 1000                  | 1.5               | 0.05               | DCGT      | 45.37     | 3.75               | -33,1354                 |
| 10 | Dry              | 500                   | 0.5               | 0.2                | DCGT      | 45.61     | 2.61               | -33,1812                 |
| 11 | Dry              | 500                   | 1                 | 0.05               | VCGT      | 27.24     | 0.12               | -28,7041                 |
| 12 | Dry              | 500                   | 1.5               | 0.2                | CCGT      | 120.61    | 1.20               | -41,6277                 |
| 13 | Dry              | 750                   | 0.5               | 0.1                | CCGT      | 24.42     | 0.64               | -27,7549                 |
| 14 | Dry              | 750                   | 1                 | 0.2                | DCGT      | 80.95     | 1.48               | -38,1643                 |
| 15 | Dry              | 750                   | 1.5               | 0.05               | VCGT      | 44.01     | 0.38               | -32,8710                 |
| 16 | Dry              | 1000                  | 0.5               | 0.1                | VCGT      | 29.52     | 1.09               | -29,4023                 |
| 17 | Dry              | 1000                  | 1                 | 0.05               | CCGT      | 32.26     | 2.11               | -30,1733                 |
| 18 | Dry              | 1000                  | 1.5               | 0.2                | DCGT      | 65.48     | 3.86               | -36,3222                 |

**Table 5.** ANOVA results for surface roughness

| Parameters            | DF | SS      | MS      | F-Value | P-Value | Contribution (%) |
|-----------------------|----|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Machining medium      | 1  | 0.286   | 0.286   | 0.10    | 0.760   | 0.0006           |
| Cutting speed (m/min) | 2  | 9.077   | 4.539   | 1.58    | 0.263   | 0.02             |
| Depth of cut (mm)     | 2  | 287.043 | 143.521 | 50.09   | 0.000   | 58.2             |
| Feed rate (mm/rev)    | 2  | 173.348 | 86.674  | 30.25   | 0.000   | 35.1             |
| Tool type             | 2  | 0.281   | 0.141   | 0.05    | 0.952   | 0.0006           |
| Error                 | 8  | 22.924  | 2.866   |         |         |                  |
| Total                 | 17 | 492.959 |         |         |         |                  |

**Figure 2.** Change of force results to calculated S/N ratios

### 3.3. Chip formation

Chip morphology plays an important role in determining the machinability of alloys such as Magnesium, Titanium alloys. In addition, chip morphology significantly affects thermal behavior in the workpiece / tool interface, which affects tool life. In order to increase productivity and tool life in the machining of Mg alloys, it is necessary to study the chip formation and its effect on machinability. The types of chips obtained as experimental operating parameters are given in Figure 3. These chips are

compared and categorized with ISO 3685 standards as shown in Figure 4 [23]. When these types of chips are examined, the undesirable and worst type of chip is seen in the image 1. This figure shows 500 m / min in case of chip type MQL conditions. MQL and Dry machining types are not very effective in chip formation. It is seen that the change of cutting thickness is a little effect on the types of chips formed. In other words, as the chip depth increases, it approaches the ideal chip type. It has been seen that the feed rate is not very effective in the chip type. It has been found that the preferred chips for machining of magnesium alloys and the chip breaking tools used in the experimental work are not significantly ethical in the types of chips that are formed. As a result, cutting speed is important for chip formation. Chip types can be evaluated from three angles. Process health (cutting health and operator safety), surface quality of processed material and regarding of the cutting force evaluation for shape of chips. In terms of process health, short chips are safer. Because long chips are not only endangering operator health but also disrupting the surface quality of the material.



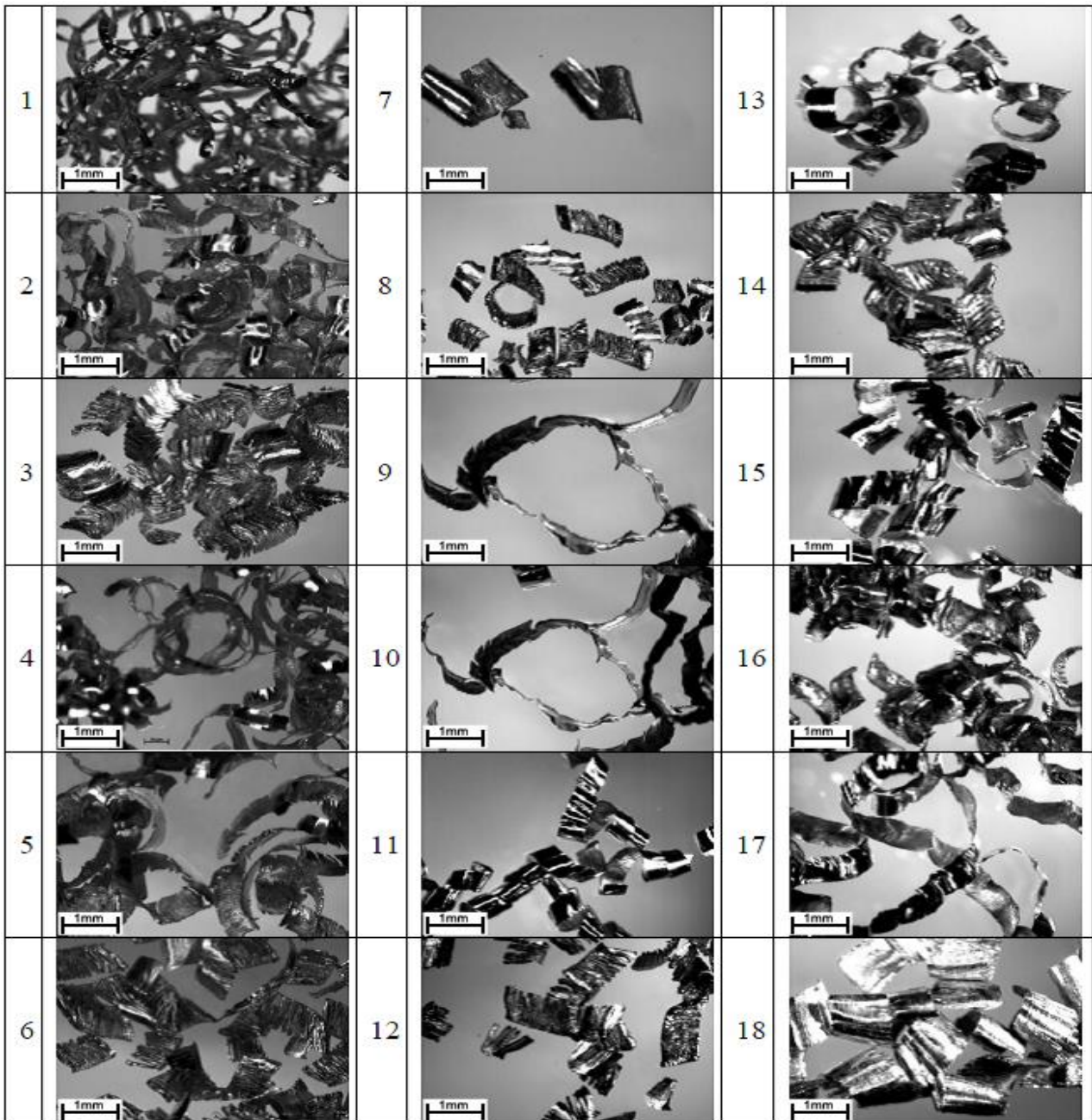


Figure 3. Optical microscopy chip morphology image comparison at different

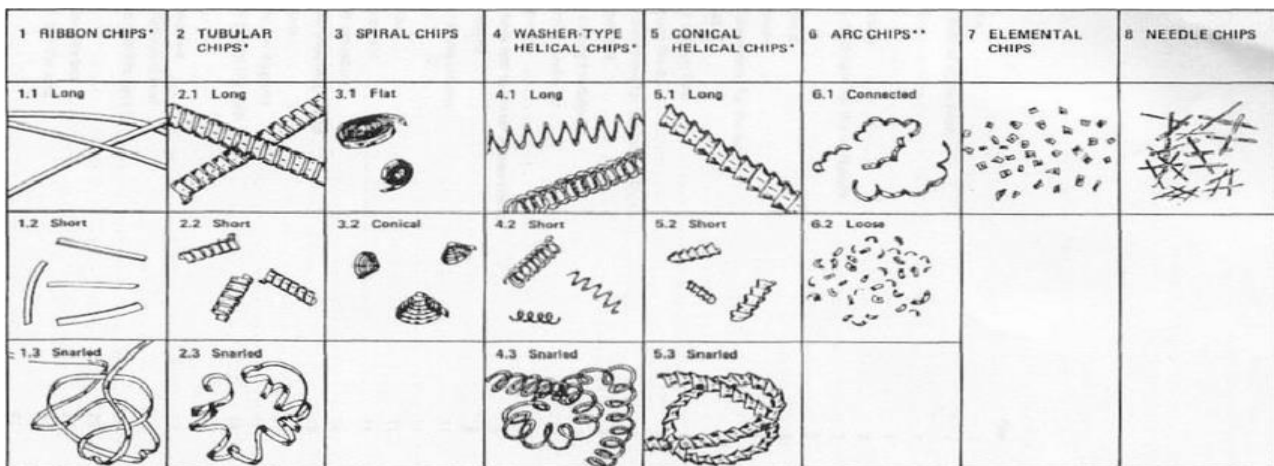
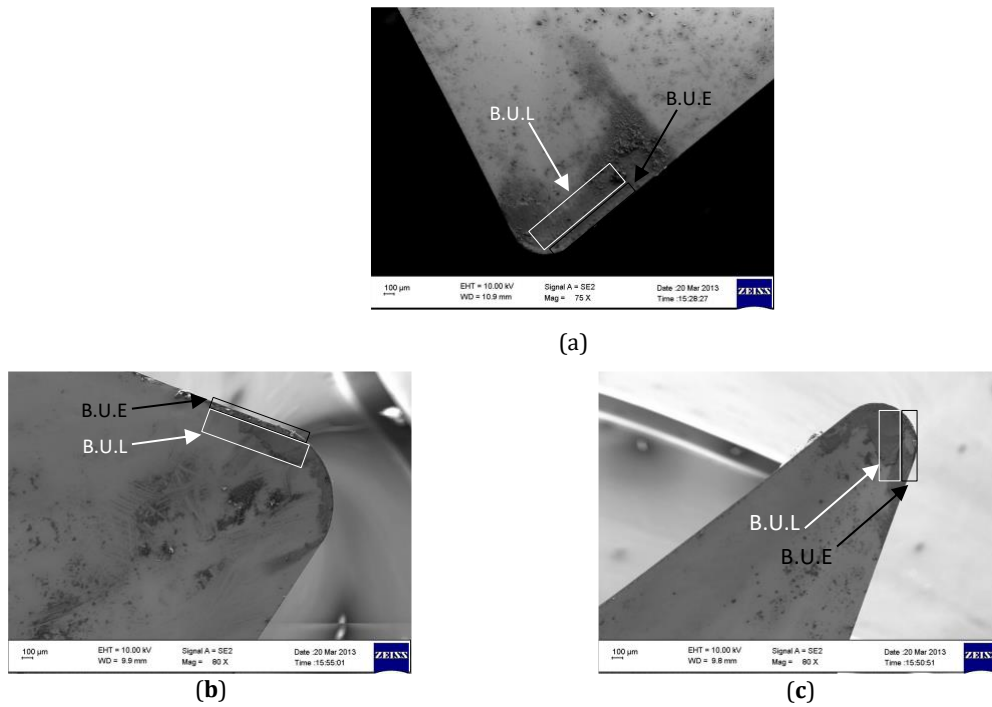


Figure 4. Chip form classification [23]

### 3.4. Cutting tool wear

The machining of aluminum alloys is relatively easy as the cutting forces involved are low. Therefore, there is no significant force on the cutting tool during cutting process. Also, the wear on cutting tools is negligible at low cutting forces. Beginning of the built up layer (B.U.L) and built up edge (B.U.E) types of wear were observed and they were marked with white and black arrows on the Figure 5. images. B.U.E complete formation can be related to the short

cutting process. The SEM image of the cutting area is shown in the Figure 5. after experiments with DCGT, VCGT and CCGT series cutting tools. AZ91D alloy adheres to the tool at cutting time along the chip depth. In these figures, it can be seen that the alloy material is present in different parts of the tools. In fact, the accumulation of materials on the edge of the tool means that BUE is formed. On the other hand, the formation of the alloy layer on the chip surface shows the presence of BUL.



**Figure 5.** a) SEM image of DCGT cutting tool after experiments b) SEM image of CCGT cutting tool after experiments c) SEM image of VCGT cutting tool after experiments

### 4. Conclusion

In our study, chip formations were investigated for magnesium alloy machining. The experiments were conducted at CNC lathe with turning process. The different machining parameters were applied and different chip formations were obtained. Generally, the chips formation was occurred as connected formation. However, no.7 experiment and no.18 experiment has can be accepted as natural broken chips. The experimental material alloy has hexagonal close-packed structure and that not allow the chips continuous formation. That's the major reason of the chip formation type for magnesium alloy. It is expected that the medium condition has the biggest effect on the chip formation, which has not been observed. Furthermore, It seems that the cutting force, feed rate, depth of cut and tool type is not a significant influence. Nevertheless, it was seen that the cutting speed was an important influence on the chip formation.

#### Conflict of interest:

There is no conflict of interest with the concerned persons.

### References

- [1] Shi, K., Ren, J., Zhang, D., Zhai, Z., Huang, X. 2017. Tool wear behaviors and its effect on machinability in dry high-speed milling of magnesium alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 90, 9-12, 3265-3273.
- [2] Suneesh, E., Sivapragash, M. 2019. Parameter optimisation to combine low energy consumption with high surface integrity in turning Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid composites under dry and MQL conditions. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 41, 2, 89.
- [3] Buldum, B. B., Aydın, S., Ozkul, I. 2013. Investigation of magnesium alloys machinability. *International Journal of Electronics, Mechanical and Mechatronics Engineering*, 2(3), 261-268.
- [4] Ugurlu, M., Cagan, S. C., Buldum, B. B. 2017. Improvement of surface roughness using ANOVA for AZ31B magnesium alloy with ball

- burnishing process. *Int J Engine Res Technol*, 6(9), 216-221.
- [5] Danish, M., Ginta, T. L., Habib, K., Abdul Rani, A. M., Saha, B. B. 2018. Effect of cryogenic cooling on the heat transfer during turning of AZ31C magnesium alloy. *Heat Transfer Engineering*, 1-10.
- [6] Viswanathan, R., Ramesh, S., Subburam, V. 2018. Measurement and optimization of performance characteristics in turning of Mg alloy under dry and MQL conditions. *Measurement*, 120, 107-113.
- [7] Ramesh, S., Viswanathan, R., Ambika, S. 2016. Measurement and optimization of surface roughness and tool wear via grey relational analysis, TOPSIS and RSA techniques. *Measurement*, 78, 63-72.
- [8] Thein, M. A., Lu, L., Lai, M. 2009. Effect of milling and reinforcement on mechanical properties of nanostructured magnesium composite. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(9), 4439-4443.
- [9] Grigoraş, C. C., Brabie, G. 2015. The influence of milling parameters on the surface roughness in the case of magnesium alloy AZ61A. *Elastic*, 3(20), 41-45.
- [10] Jović, S., Arsić, N., Vukojević, V., Anicic, O., Vujičić, S. 2017. Determination of the important machining parameters on the chip shape classification by adaptive neuro-fuzzy technique. *Precision Engineering*, 48, 18-23.
- [11] Mia, M., Dhar, N. R. 2016. Response surface and neural network based predictive models of cutting temperature in hard turning. *Journal of advanced research*, 7(6), 1035-1044.
- [12] Segreto, T., Simeone, A., Teti, R. 2014. Principal component analysis for feature extraction and NN pattern recognition in sensor monitoring of chip form during turning. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 7(3), 202-209.
- [13] Byrne, G., Dornfeld, D., Denkena, B. 2003. Advancing cutting technology. *CIRP Annals*, 52(2), 483-507.
- [14] Venkatesan, K. 2017. The study on force, surface integrity, tool life and chip on laser assisted machining of inconel 718 using Nd: YAG laser source. *Journal of advanced research*, 8(4), 407-423.
- [15] Teti, R., Jawahir, I., Jemielniak, K., Segreto, T., Chen, S., Kossakowska, J. 2006. Chip form monitoring through advanced processing of cutting force sensor signals. *CIRP annals*, 55(1), 75-80.
- [16] Hegab, H., Umer, U., Soliman, M., Kishawy, H. A. 2018. Effects of nano-cutting fluids on tool performance and chip morphology during machining Inconel 718. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 96, 9-12, 3449-3458.
- [17] Buldum, B., Esme, U., Kemal Kulekci, M., Sik, A., Kazançoğlu, Y. 2012. Use of Grey-Taguchi method for the optimization of oblique turning process of AZ91D magnesium alloy. *Materials Testing*, 54, 11-12, 779-785.
- [18] Grzesik, W. 2008. *Advanced machining processes of metallic materials: theory, modelling and applications*. Elsevier.
- [19] Shaw, M. C., Cookson, J. 2005. *Metal cutting principles*. Oxford university press New York.
- [20] Groover, M. P. 2007. *Fundamentals of modern manufacturing: materials processes, and systems*. John Wiley & Sons.
- [21] Kalpakjian, S. S. 2013. *Manufacturing engineering and technology*. Pearson Education Limited.
- [22] Warsi, S. S., Jaffery, S. H. I., Ahmad, R., Khan, M., Agha, M. H., Ali, L. 2018. Development and analysis of energy consumption map for high-speed machining of Al 6061-T6 alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1-12.
- [23] ISO I. 3685: Tool-Life Testing with Single-Point Turning Tools. 1993. International Organization for Standardization (ISO): Geneva, Switzerland.



## DNA Microarray Gene Expression Data Classification Using SVM, MLP, and RF with Feature Selection Methods Relief and LASSO

Kıvanç GÜÇKIRAN<sup>1</sup>, İsmail CANTÜRK<sup>2</sup>, Lale ÖZYILMAZ<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Bölümü, 34220, İstanbul

<sup>1</sup>(ORCID:https://orcid.org/0000-0002-9501-2068)

<sup>2</sup>(ORCID:https://orcid.org/0000-0003-0690-1873)

<sup>3</sup>(ORCID:https://orcid.org/0000-0001-9720-9852)

(Alınış / Received: 14.08.202018, Kabul / Accepted: 02.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Keywords

DNA microarray,  
Gene expression,  
Support vector machines,  
Multilayer perceptron,  
LASSO,  
Relief

**Abstract:** DNA microarray technology is a novel method to monitor expression levels of a large number of genes simultaneously. These gene expressions can be and are being used to detect various forms of diseases. Using multiple microarray datasets, this paper cross compares two different methods for classification and feature selection. Since individual gene count in microarray data are too many, most informative genes should be selected and used. For this selection, we have tried Relief and LASSO feature selection methods. After picking informative genes from microarray data, classification is performed with Support Vector Machines (SVM), Multilayer Perceptron Networks (MLP) and Random Forest (RF) methods which are widely used in multiple classification tasks. The overall accuracy and training time with LASSO and SVM outperforms most of the approaches proposed.

## LASSO ve Relief Özellik Seçimi Yöntemleri ile DVM, ÇKA ve RO Ağ Yapıları Kullanılarak DNA Mikroçip Gen İfadesi Verisetlerinin Sınıflandırılması

### Anahtar Kelimeler

DNA mikroçip,  
Gen ifadesi,  
Destek vektör makinaları,  
Çok atmanlı algılayıcı,  
LASSO,  
Relief

**Özet:** DNA Mikroçip teknolojisi, çok sayıda gen ifadesinin aynı anda gözlemlenebilmesini sağlayan özgün bir yöntemdir. Günümüzde bu gen ifadeleri bir çok hastalığı teşhis etmek için kullanılmaktadırlar. Bu çalışma iki özellik seçimi ve ağ yapısını çarpazlayarak birden çok verisetinde karşılaştırma yapmaktadır. Mikroçip verisetlerinde her bir örneğin gen sayısı çok sayıda olduğu için, bilgi kazancı en yüksek olan gen seçimi yapılmalıdır. Bu seçim için Relief ve LASSO özellik seçimi yöntemlerini kullandık. En önemli genler örnekten seçildikten sonra Destek Vektör Makinası (DVM), Çok Katmanlı Algılayıcı (ÇKA) ve Rastgele Orman (RO) gibi sıklıkla kullanılan sınıflandırıcılar kullanılarak veri sınıflandırıldı. LASSO özellik seçimi ve DVM daha önceki çalışmaları doğruluk ve eğitim hızı bakımından geride bırakmaktadır.

### 1. Introduction

DNA microarray data allows us to monitor thousands of different gene expression levels simultaneously [1]. These gene expression levels are used to identify and extract certain information regarding their biological activity. There are various studies which examine the relationship and correlation between gene expression levels and certain types of cancers [2].

Classification of microarray data is not a trivial task. There are multiple approaches being used by the bioinformatics community in order to diagnose and classify the microarray data with the help of machine learning systems. Since each sample of the microarray data consists of thousands of genes to evaluate, feature elimination methods are widely

used and adopted [3].

We compare two feature elimination methods, Relief [4] and LASSO [5] with three classifiers, Support Vector Machine, Multilayer Perceptron, and Random Forest. Relief is a highly successful feature elimination method which detects conditional dependencies between features. On the other hand, Least Absolute Shrinkage and Selection Operator (LASSO) is an L1 regularizer with a feature coefficient map. These two feature selection methods are used to prepare the input feature space (DNA microarray data) of the system. First classifier, Support Vector Machine is the de facto classifier for bioinformatics related systems [6]. To compare the results obtained from the Support Vector Machine, we propose two other architectures, Mul-

tilayer Perceptron, and Random Forest. There are also certain studies on Multilayer Perceptron usage with DNA microarray data [7], and with Random Forest [8].

We propose simple but powerful approaches to various microarray datasets with binary and non-binary classes using different classification and feature elimination methods. The novelty of this study lies within the combination of the feature selection and classifier methods. Especially SVM classifier with LASSO feature selection achieves the best accuracy and training times compared to other approaches suggested by other studies. We have tested this approach on 16 different datasets. Also, we emphasize not only on the feature selection method but also the accuracy of the classification after feature selection. There are multiple studies on stabilization and the robustness of the feature selection algorithms like [9], [10]. Accuracy evaluation is achieved with Leave-One-Out-Cross-Validation (LOOCV) method, which is the most reliable method to obtain accuracy since there are very few samples in microarray datasets. Section 2 elaborates on materials and methods used in this study. In this section, each dataset is explained and also feature elimination, classification and validation methods and the system proposed are described extensively. Section 3 describes of our simulation and results. This section contains detailed explanation regarding our system. The last section is focused on the conclusion and remarks for future research.

## 2. Material and Method

This section emphasizes the datasets and methods used by the system thoroughly. In first subsection datasets are explained. Next, the feature selection, classification and cross-validation methods are given in detail and lastly, our novel methodology is introduced.

### 2.1. Datasets

Total of 22 datasets, which each of them consists of small sample high dimensional DNA microarray input space. In this section, each dataset is named by their author and given in Table 1.

Most of the datasets are for detecting cancer/healthy samples. Also, there are cancer/disease classification datasets. In addition to diseases, there are also 3 microarray datasets which are neither disease nor cancer, like aging and environmental effects on DNA. Datasets can be found as CSV files at <https://github.com/kivancguckiran/microarray-data>.

### 2.2. Feature Selection

Feature selection methods are used to reduce the input space of the dataset and remove the unnecessary/unrelated input dimensions. Since microarray data have very high dimensional input space, feature selection is mandatory for these studies. There are two methods handled in our study, Relief, and LASSO.

Relief feature selection algorithm is proposed by Kira and Rendell in 1992 [4]. The algorithm calculates feature value differences with nearest neighbor pairs. Later, these feature scores are used as important values for the system. High feature score means high importance.

LASSO constructs a linear model and penalize the regression coefficients with L1 distance [5]. Most coefficients are reduced to zero and the remaining inputs are selected.

### 2.3. Classification

Classification is one of the important aspects of machine learning. It enables pattern recognition and likelihood estimation within given datasets. We have examined and implemented two of the widely adopted network architectures, Multilayer Perceptron (MLP) and Support Vector Machine (SVM).

The feedforward multilayer perceptron is a strong classifier which is widely used throughout the machine learning community [11]. MLP contains one or more hidden layers between the input and output layer. All nodes (neurons) are connected with each other between layers. Each connection has a weight which is trained with the backpropagation algorithm.

Random Forest is a classification and regression algorithm proposed By Breiman [12]. The algorithm is based on bootstrap aggregation (bagging), with the extension of feature subset randomization, hence the name, Random Forest. Since its development, the algorithm is used heavily throughout all types of machine learning problems.

Support Vector Machines are the most used classifier among bioinformatics studies. Introduced by Vapnik in 1992 [13], SVM is based on margin maximization and structural risk minimization. Since SVM is very powerful on small sized datasets, it is the state of the art mechanism for microarray data.

### 2.4. Cross Validation

Cross-validation is an important step to acquire the validity of results. For small sampled datasets like microarray data, it is convenient to use Leave-one-out Cross Validation (LOOCV) for the task [14]. Leave-one-out Cross Validation works by leaving each sample out one at a time and test the system with that sample. Each evaluation is then averaged to compute the overall score.

### 2.5. Methodology

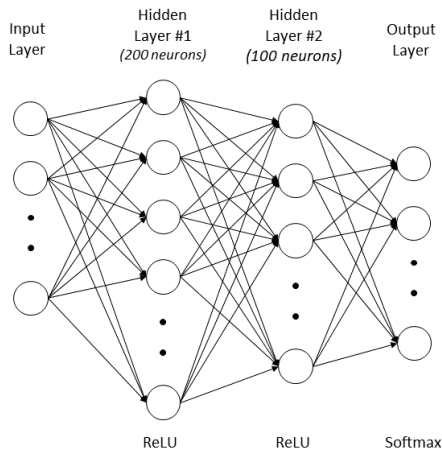
Our methodology consists of multiple classification tasks. For MLP, we propose 2 hidden layers with 200 and 100 neurons respectively, with Rectified Linear Units (ReLU) as activation functions at each hidden layer [15]. Output layer's activation function is Softmax to overcome classification tasks with multiple classes. As for the backpropagation algorithm, Stochastic Gradient Descent (SGD) with learning rate as 0.005 and momentum as 0.9 is used [16]. Optimizer is selected as Adamax [17]. For batch size as 1, training is achieved with 50 epochs. Weights are initialized via Lecun Uniform distribution [18]. MLP architecture can be seen in Figure ??.

We have selected estimator count of 100 and a maximum depth of 2 for Random forest algorithm. There was no significant change in classification accuracy regarding these parameters. Estimator count and maximum depth change only affected the training time for the algorithm.

**Table 1.** Detailed Datasets Table

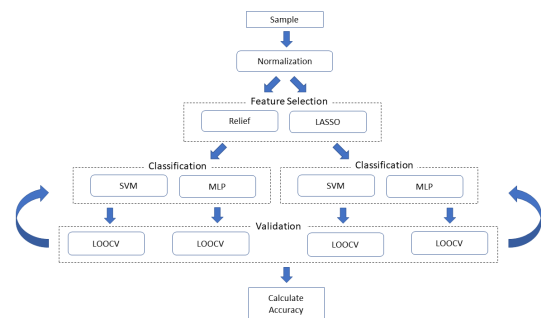
| Dataset                 | Disease              | No. of Samples | No. of Features | No. of Classes |
|-------------------------|----------------------|----------------|-----------------|----------------|
| Chin (2006) [19]        | Breast Cancer        | 118            | 22215           | 2              |
| Chowdary (2006) [20]    | Breast Cancer        | 104            | 22283           | 2              |
| Gravier (2010) [21]     | Breast Cancer        | 168            | 2905            | 2              |
| Sorlie (2001) [22]      | Breast Cancer        | 85             | 456             | 5              |
| West (2001) [23]        | Breast Cancer        | 49             | 7129            | 2              |
| Pomeroy (2002) [24]     | CNSET                | 60             | 7128            | 2              |
| Burczynski (2006) [25]  | Crohn's Disease      | 127            | 22283           | 3              |
| Alon (1999) [26]        | Colon Cancer         | 62             | 2000            | 2              |
| Sun (2006) [27]         | Glioma               | 180            | 54613           | 4              |
| Borovecki (2005) [28]   | Huntington's Disease | 31             | 22283           | 2              |
| Chiaretti (2004) [29]   | Leukemia             | 128            | 12625           | 2              |
| Golub (1999) [30]       | Leukemia             | 72             | 7129            | 2              |
| Yeoh (2002) [31]        | Leukemia             | 248            | 12625           | 6              |
| Gordon (2002) [32]      | Lung Cancer          | 181            | 12533           | 2              |
| Shipp (2002) [33]       | Lymphoma             | 77             | 6817            | 2              |
| Tian (2003) [34]        | Myeloma              | 173            | 12625           | 2              |
| Singh (2002) [35]       | Prostate Cancer      | 102            | 12600           | 2              |
| Nakayama (2007) [36]    | Sarcoma              | 105            | 22283           | 10             |
| Khan (2001) [37]        | SRBCT                | 63             | 2308            | 4              |
| Christensen (2009) [38] | N/A                  | 217            | 1413            | 3              |
| Su (2002) [39]          | N/A                  | 102            | 5565            | 4              |
| Subramanian (2005) [40] | N/A                  | 50             | 10100           | 2              |

We have used linear kernel for SVM with L2 penalty, the loss function is calculated via squared hinge loss and we have selected tolerance of the stopping criteria as  $1e^{-4}$  and the maximum iteration count as 1000.

**Figure 1.** MLP Architecture

Our steps are as follows, first, we apply the LASSO feature selection algorithm to the datasets and get the selected features. We have selected as the alpha parameter for LASSO as 0.001. Feature count at this step is noted for the related dataset. Then, we use MLP and SVM classifiers to classify and validate the results using LOOCV to calculate their scores. After this step, we apply the Relief feature selection algorithm to the datasets and select the most important features. Selected feature count is taken from LASSO to equally compare their perfor-

mances. Like the step before, SVM and MLP networks are used to classify and LOOCV to validate. The number of features selected for each dataset can be seen in Table 2. Figure ?? represents our methodology in a diagram. The feature selection and classification is achieved with the help of Python and frameworks like NumPy, SciPy, Pandas, Keras and Matplotlib. The code for training and testing is open-sourced and can be found at <https://github.com/kivancguckiran/microarray-classification>.

**Figure 2.** Methodology

### 3. Results

Using LOOCV, each sample is left out and other samples are used for training. After the training, the sample we left out is validated against the network and the result is noted. After the training and tests, the accuracy results are very promising. Results can be seen from Table 2.

The training times must be noted since MLP training takes way much longer time. SVM is nearly 500 times faster. We can also derive from the results that, LASSO feature

**Table 2.** Results

| Dataset     | Features | MLP          |              | SVM          |             | RF           |        |
|-------------|----------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------|
|             |          | LASSO        | Relief       | LASSO        | Relief      | Lasso        | Relief |
| Chin        | 112      | <b>100%</b>  | 85.6%        | <b>100%</b>  | 85.6%       | 90.7%        | 89.0%  |
| Chowdary    | 83       | <b>100%</b>  | 99.0%        | <b>100%</b>  | 99.0%       | 98.1%        | 96.2%  |
| Gravier     | 128      | 96.4%        | 79.8%        | <b>98.2%</b> | 79.8%       | 74.4%        | 71.4%  |
| Sorlie      | 74       | 88.2%        | <b>92.9%</b> | 84.8%        | 88.2%       | 62.4%        | 76.5%  |
| West        | 51       | <b>98.0%</b> | 87.6%        | 94.2%        | 89.8%       | 95.9%        | 85.7%  |
| Pomeroy     | 56       | <b>100%</b>  | 85%          | <b>100%</b>  | 85%         | 66.7%        | 75.0%  |
| Burczynski  | 122      | <b>97.6%</b> | 91.3%        | 93.5%        | 89.8%       | 75.6%        | 80.3%  |
| Alon        | 58       | 96.8%        | 85.5%        | <b>98.4%</b> | 83.9%       | 83.9%        | 85.5%  |
| Sun         | 181      | <b>89.4%</b> | 70%          | 83.3%        | 67.8%       | 60.0%        | 69.4%  |
| Borovecki   | 30       | <b>100%</b>  | 96.8%        | <b>100%</b>  | <b>100%</b> | <b>100%</b>  | 96.8%  |
| Chiaretti   | 123      | 95.3%        | 86.7%        | <b>96.1%</b> | 88.3%       | 81.3%        | 79.7%  |
| Golub       | 64       | <b>100%</b>  | 95.8%        | <b>100%</b>  | 97.2%       | 98.6%        | 97.2%  |
| Yeoh        | 231      | <b>98.8%</b> | 98.0%        | 98.0%        | 98.4%       | 84.3%        | 74.6%  |
| Gordon      | 97       | <b>100%</b>  | 98.9%        | <b>100%</b>  | 98.9%       | 99.4%        | 98.9%  |
| Shipp       | 66       | <b>100%</b>  | 96.1%        | <b>100%</b>  | 98.7%       | 93.5%        | 92.2%  |
| Tian        | 158      | <b>100%</b>  | 79.2%        | <b>100%</b>  | 82.7%       | 79.2%        | 78.6%  |
| Singh       | 84       | 99.0%        | 95.1%        | <b>100%</b>  | 95.1%       | 94.1%        | 93.1%  |
| Nakayama    | 129      | 68.6%        | <b>74.3%</b> | 69.7%        | 64.8%       | 58.1%        | 53.3%  |
| Khan        | 56       | <b>100%</b>  | <b>100%</b>  | <b>100%</b>  | <b>100%</b> | <b>100%</b>  | 85.7%  |
| Christensen | 72       | <b>100%</b>  | <b>100%</b>  | <b>100%</b>  | <b>100%</b> | <b>100%</b>  | 98.6%  |
| Su          | 90       | <b>100%</b>  | 99.0%        | <b>100%</b>  | <b>100%</b> | 99.0%        | 96.1%  |
| Subramanian | 46       | <b>100%</b>  | 94%          | <b>100%</b>  | 96%         | 88.0%        | 90.0%  |
| Average     |          | <b>96.7%</b> | 90.5%        | <b>96.2%</b> | 90.4%       | <b>85.6%</b> | 84.7%  |

selection significantly outperforms Relief feature selection. From the network perspective, SVM is overwhelmingly faster at training, but for accuracy, MLP is slightly better. Random Forest’s training time is faster than MLP and slower than SVM, but in terms of accuracy, unfortunately, it was the least successful among classifiers used in this study.

There are a great number of studies on DNA microarray classification. We have tried to pick approaches which contain state-of-the-art evaluations on multiple datasets to achieve a fair comparison in terms of accuracy. In addition to this, it must be noted that the cross-validation methods might not be LOOCV in these studies. For example, in [41], Arias-Michel uses 5 fold cross-validation and in [42], Huertas derives cross-validation strategy from Logistic Regression.

We compare our proposed approach, LASSO and SVM, to other studies, and notice that our approach is significantly better. There are various works within this area of research and there are multiple approaches to compare. Since most of the studies focused mostly on one or two datasets, we have tried to pick the ones that generalize well and contains multiple datasets to compare. Accuracies reported from other studies for comparison were the best results within their studies. The comparison can be seen in Table 3. “Ours” column represents the Lasso and SVM approach. We have paid too much attention on not to cherry pick the results for comparison. For example, we have taken the best results from Arias-Michel’s study [41], even though the best results were not from the same algorithm. But on

our side, we have picked LASSO and SVM strictly for the comparison.

#### 4. Discussion and Conclusion

In this study, we propose a network with LASSO and SVM to classify microarray datasets with few samples and very high dimensional input space. The method is proved to be a reliable classification system compared to other approaches. Although in terms of accuracy, MLP is slightly better than SVM, the training speed is overwhelmingly slower. In addition to this, MLP accuracy heavily depends on the initial values. If we take the training speed and the uncertainty of the training into consideration, it can be argued that LASSO and SVM is the viable solution to this problem. Using SVM as a classifier on a DNA microarray classification problem is widely accepted among literature, but none of the previous works combined LASSO feature selection with SVM.

Unlike other linear regularization models, LASSO can further decrease coefficients to zero using L1 regularization. Since microarray data has a great number of features, canceling out coefficients reduces variance greatly. This way, LASSO also prevents model to overfit to the data. It is observed that these advantages make LASSO a viable approach for DNA microarray data compared to other feature selection methods. As for the classification method, SVM works incredibly well with small datasets using hyperplanes to separate different classes. This makes SVM an optimal approach for microarray data since most of the datasets have around 100 samples.



**Table 3.** Comparison

| Dataset | Ari. [41] | Hue.[42] | Phu. [43]   | Mun. [44] | Le. [45]     | Ours         |
|---------|-----------|----------|-------------|-----------|--------------|--------------|
| Alon    | -         | 82.1%    | 88.7%       | 91.1%     | 82.5%        | <b>98.4%</b> |
| Gravier | 76.2%     | 75.0%    | 79.8%       | -         | -            | <b>98.2%</b> |
| Chow.   | 95.2%     | 97.3%    | 98.1%       | -         | -            | <b>100%</b>  |
| Tian    | -         | 78.7%    | -           | -         | -            | <b>100%</b>  |
| Golub   | -         | -        | <b>100%</b> | 98.4%     | -            | <b>100%</b>  |
| Pomer.  | 63.3%     | -        | -           | 92.1%     | -            | <b>100%</b>  |
| Shipp   | 92.3%     | -        | 58.6%       | -         | -            | <b>100%</b>  |
| Gordon  | 99.4%     | -        | <b>100%</b> | 99.9%     | 99.3%        | <b>100%</b>  |
| Singh   | 99.5%     | -        | -           | 97.2%     | -            | <b>100%</b>  |
| Chin    | 88.0%     | -        | -           | -         | -            | <b>100%</b>  |
| Burc.   | 86.5%     | -        | -           | -         | -            | <b>93.5%</b> |
| Chia.   | -         | -        | 85.2%       | -         | -            | <b>96.1%</b> |
| Khan    | -         | -        | -           | -         | 99.6%        | <b>100%</b>  |
| Yeoh    | -         | -        | -           | -         | 97.1%        | <b>98.0%</b> |
| Nak.    | -         | -        | -           | -         | <b>89.9%</b> | 69.7%        |
| Sun     | -         | -        | -           | -         | 72.3%        | <b>83.3%</b> |

We propose this system as a general approach to classify DNA microarray datasets. We have tried to generalize the approach by increasing the dataset variety. Since all of the classifiers' overall performance is pretty well, it can be argued that the challenge microarray datasets pose is the feature selection. It should be noted that Nakayama [36] dataset with the soft tissue sarcoma disease has the highest number of classes and the least accuracy. It can further be studied with more data if any microarray dataset with sarcoma disease comes to light or with data augmentation methods in the future.

## References

- [1] Schena, M., Shalon, D., Davis, R. W., & Brown, P. O. (1995). Quantitative monitoring of gene expression patterns with a complementary DNA microarray. *Science*, 270(5235), 467-470.
- [2] Alizadeh, Ash & B Eisen, Michael & Davis, Richard & Ma, Chi & S Lossos, Izidore & Rosenwald, Andreas & C Boldrick, Jennifer & Sabet, Hajeer & Tran, Truc & Yu, Xin. (2000). Distinct types of diffuse large B-cell lymphoma identified by gene expression profiling. *Nature*. 403. 503-511.
- [3] Hira, Z. M., & Gillies, D. F. (2015). A Review of Feature Selection and Feature Extraction Methods Applied on Microarray Data. *Advances in Bioinformatics*, 2015, 198363.
- [4] Kira, K., & Rendell, L. A. (1992). A practical approach to feature selection. In *Machine Learning Proceedings 1992* (pp. 249-256).
- [5] Tibshirani, R. (1996). Regression shrinkage and selection via the lasso. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 267-288.
- [6] Brown, M. P., Grundy, W. N., Lin, D., Cristianini, N., Sugnet, C., Ares, M., & Haussler, D. (1999). Support vector machine classification of microarray gene expression data. University of California, Santa Cruz, Technical Report UCSC-CRL-99-09.
- [7] Rafii, F., Kbir, M. H. A., & Hassani, B. D. R. (2015, November). MLP network for lung cancer presence prediction based on microarray data. In *Complex Systems (WCCS), 2015 Third World Conference on* (pp. 1-6). IEEE.
- [8] Díaz-Uriarte, R., & De Andres, S. A. (2006). Gene selection and classification of microarray data using random forest. *BMC bioinformatics*, 7(1), 3.
- [9] Drotár, P., Gazda, J., & Smékal, Z. (2015). An experimental comparison of feature selection methods on two-class biomedical datasets. *Computers in biology and medicine*, 66, 1-10.
- [10] Gutkin, M., Shamir, R., & Dror, G. (2009). SlimPLS: a method for feature selection in gene expression-based disease classification. *PloS one*, 4(7), e6416.
- [11] Lippmann, R. (1987). An introduction to computing with neural nets. *IEEE Assp magazine*, 4(2), 4-22.
- [12] Breiman, L. (2001). Random forests. *Machine learning*, 45(1), 5-32.
- [13] Vapnik, V. (2013). *The nature of statistical learning theory*. Springer science & business media.
- [14] Radmacher, M. D., McShane, L. M., & Simon, R. (2002). A paradigm for class prediction using gene expression profiles. *Journal of Computational Biology*, 9(3), 505-511.
- [15] Nair, V., & Hinton, G. E. (2010). Rectified linear units improve restricted boltzmann machines. In *Proceedings of the 27th international conference on machine learning (ICML-10)* (pp. 807-814).
- [16] Bottou, L. (2010). Large-scale machine learning with stochastic gradient descent. In *Proceedings of COMPSTAT'2010* (pp. 177-186). Physica-Verlag HD.
- [17] Kingma, D. P., & Ba, J. (2014). Adam: A

- method for stochastic optimization. arXiv preprint arXiv:1412.6980.
- [18] LeCun, Y., Huang, F. J., & Bottou, L. (2004). Learning methods for generic object recognition with invariance to pose and lighting. In *Computer Vision and Pattern Recognition, 2004. CVPR 2004. Proceedings of the 2004 IEEE Computer Society Conference on* (Vol. 2, pp. II-104). IEEE.
- [19] Chin, K., DeVries, S., Fridlyand, J., Spellman, P. T., Roydasgupta, R., Kuo, W. L., ... & Chen, F. (2006). Genomic and transcriptional aberrations linked to breast cancer pathophysiologies. *Cancer cell*, 10(6), 529-541.
- [20] Chowdary, D., Lathrop, J., Skelton, J., Curtin, K., Briggs, T., Zhang, Y., ... & Mazumder, A. (2006). Prognostic gene expression signatures can be measured in tissues collected in RNAlater preservative. *The journal of molecular diagnostics*, 8(1), 31-39.
- [21] Gravier, E., Pierron, G., VincentSalomon, A., Gruel, N., Raynal, V., Savignoni, A., ... & Fourquet, A. (2010). A prognostic DNA signature for T1T2 nodenegative breast cancer patients. *Genes, chromosomes and cancer*, 49(12), 1125-1134.
- [22] Sørli, T., Perou, C. M., Tibshirani, R., Aas, T., Geisler, S., Johnsen, H., ... & Thorsen, T. (2001). Gene expression patterns of breast carcinomas distinguish tumor subclasses with clinical implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(19), 10869-10874.
- [23] West, M., Blanchette, C., Dressman, H., Huang, E., Ishida, S., Spang, R., ... & Nevins, J. R. (2001). Predicting the clinical status of human breast cancer by using gene expression profiles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(20), 11462-11467.
- [24] Pomeroy, S. L., Tamayo, P., Gaasenbeek, M., Sturla, L. M., Angelo, M., McLaughlin, M. E., ... & Allen, J. C. (2002). Prediction of central nervous system embryonal tumour outcome based on gene expression. *Nature*, 415(6870), 436.
- [25] Burczynski, M. E., Peterson, R. L., Twine, N. C., Zuberak, K. A., Brodeur, B. J., Casciotti, L., ... & Spinelli, W. (2006). Molecular classification of Crohn's disease and ulcerative colitis patients using transcriptional profiles in peripheral blood mononuclear cells. *The journal of molecular diagnostics*, 8(1), 51-61.
- [26] Alon, U., Barkai, N., Notterman, D. A., Gish, K., Ybarra, S., Mack, D., & Levine, A. J. (1999). Broad patterns of gene expression revealed by clustering analysis of tumor and normal colon tissues probed by oligonucleotide arrays. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(12), 6745-6750.
- [27] Sun, L., Hui, A. M., Su, Q., Vortmeyer, A., Kotliarov, Y., Pastorino, S., ... & Rosenblum, M. (2006). Neuronal and glioma-derived stem cell factor induces angiogenesis within the brain. *Cancer cell*, 9(4), 287-300.
- [28] Borovecki, F., Lovrecic, L., Zhou, J., Jeong, H., Then, F., Rosas, H. D., ... & Krainc, D. (2005). Genome-wide expression profiling of human blood reveals biomarkers for Huntington's disease. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(31), 11023-11028.
- [29] Chiaretti, S., Li, X., Gentleman, R., Vitale, A., Vignetti, M., Mandelli, F., ... & Foa, R. (2004). Gene expression profile of adult T-cell acute lymphocytic leukemia identifies distinct subsets of patients with different response to therapy and survival. *Blood*, 103(7), 2771-2778.
- [30] Golub, T. R., Slonim, D. K., Tamayo, P., Huard, C., Gaasenbeek, M., Mesirov, J. P., ... & Bloomfield, C. D. (1999). Molecular classification of cancer: class discovery and class prediction by gene expression monitoring. *science*, 286(5439), 531-537.
- [31] Yeoh, E. J., Ross, M. E., Shurtleff, S. A., Williams, W. K., Patel, D., Mahfouz, R., ... & Cheng, C. (2002). Classification, subtype discovery, and prediction of outcome in pediatric acute lymphoblastic leukemia by gene expression profiling. *Cancer cell*, 1(2), 133-143.
- [32] Gordon, G. J., Jensen, R. V., Hsiao, L. L., Gullans, S. R., Blumenstock, J. E., Ramaswamy, S., ... & Bueno, R. (2002). Translation of microarray data into clinically relevant cancer diagnostic tests using gene expression ratios in lung cancer and mesothelioma. *Cancer research*, 62(17), 4963-4967.
- [33] Shipp, M. A., Ross, K. N., Tamayo, P., Weng, A. P., Kutok, J. L., Aguiar, R. C., ... & Ray, T. S. (2002). Diffuse large B-cell lymphoma outcome prediction by gene-expression profiling and supervised machine learning. *Nature medicine*, 8(1), 68.
- [34] Tian, E., Zhan, F., Walker, R., Rasmussen, E., Ma, Y., Barlogie, B., & Shaughnessy Jr, J. D. (2003). The role of the Wnt-signaling antagonist DKK1 in the development of osteolytic lesions in multiple myeloma. *New England Journal of Medicine*, 349(26), 2483-2494.
- [35] Singh, D., Febbo, P. G., Ross, K., Jackson, D. G., Manola, J., Ladd, C., ... & Lander, E. S. (2002). Gene expression correlates of clinical prostate cancer behavior. *Cancer cell*, 1(2), 203-209.
- [36] Nakayama, R., Nemoto, T., Takahashi, H., Ohta, T., Kawai, A., Seki, K., ... & Hasegawa, T. (2007). Gene expression analysis of soft tissue sarcomas: characterization and reclassification of malignant fibrous histiocytoma. *Modern pathology*, 20(7), 749.
- [37] Khan, J., Wei, J. S., Ringner, M., Saal, L. H., Ladanyi, M., Westermann, F., ... & Meltzer, P. S. (2001). Classification and diagnostic prediction of cancers using gene expression profiling and artificial neural networks. *Nature medicine*, 7(6), 673.
- [38] Christensen, B. C., Houseman, E. A., Marsit, C. J., Zheng, S., Wrensch, M. R., Wiemels, J. L., ... & Sugraker, D. J. (2009). Aging and environmental exposures alter tissue-specific DNA methylation dependent upon CpG island context. *PLoS genetics*, 5(8), e1000602.
- [39] Su, A. I., Cooke, M. P., Ching, K. A., Hakak, Y.,

- Walker, J. R., Wiltshire, T., ... & Patapoutian, A. (2002). Large-scale analysis of the human and mouse transcriptomes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(7), 4465-4470.
- [40] Subramanian, A., Tamayo, P., Mootha, V. K., Mukherjee, S., Ebert, B. L., Gillette, M. A., ... & Mesirov, J. P. (2005). Gene set enrichment analysis: a knowledge-based approach for interpreting genome-wide expression profiles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(43), 15545-15550.
- [41] Arias-Michel, R., García-Torres, M., Schaerer, C. E., & Divina, F. (2015, September). Feature selection via approximated Markov blankets using the CFS method. In *Data Mining with Industrial Applications (DMIA)*, 2015 International Workshop on (pp. 38-43). IEEE.
- [42] Huertas, C., & Juarez-Ramirez, R. (2016). Automatic Threshold Search for Heat Map Based Feature Selection: A Cancer Dataset Analysis. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Computer, Electrical, Automation, Control and Information Engineering*, 10(7), 1341-1347.
- [43] Huynh, P. H., Nguyen, V. H., & Do, T. N. (2018, December). Random ensemble oblique decision stumps for classifying gene expression data. In *Proceedings of the Ninth International Symposium on Information and Communication Technology* (pp. 137-144). ACM.
- [44] Mundra, P. A., & Rajapakse, J. C. (2010). Gene and sample selection for cancer classification with support vectors based t-statistic. *Neurocomputing*, 73(13-15), 2353-2362.
- [45] Le Thi, H. A., & Phan, D. N. (2017). DC programming and DCA for sparse Fisher linear discriminant analysis. *Neural Computing and Applications*, 28(9), 2809-2822.



## ***Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae) ile Mücadelede Toprakta Uygulanan Bazı Pestisitlerin Etkisi**

Mehmet MANAVOĞLU<sup>1</sup>, Ali KAYAHAN<sup>2\*</sup>, İsmail KARACA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Isparta

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4272-3867>)

<sup>3</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3671-254X>)

<sup>2</sup>Yozgat Bozok Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Yozgat

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0975-789X>)

(Alınış / Received: 15.08.2018, Kabul / Accepted: 15.02.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 23.04.2019)

### **Anahtar Kelimeler**

Chlorantraniliprole,  
Domates güvesi,  
Flubendiamide,  
Thiometoxam

**Özet:** Dünyada üretilen sebzeler içerisinde büyük paya sahip olan sebze domatestir. Ülkemizde ve dünyada yoğun şekilde üretimi yapılan domates bitkilerini tehdit eden çok sayıda hastalık ve zararlı yer almaktadır. Bu zararlılardan birisi olan *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae), domates bitkisi yaprağının iki epidermisi arasında, sürgünlerde ve meyvede beslenerek ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu çalışmada, bazı pestisitlerin Akdeniz Bölgesi'nde seralarda ve açık alanlarda ekonomik zarara neden olan Domates güvesi (*T. absoluta*) ile kimyasal mücadelede klasik uygulamaların dışında topraktan uygulama denemeleri yürütülmüştür. Uygulanan pestisitlerin özellikle böceğin davranışı, beslenmesi, yaşamları üzerindeki etkilerinin yanında uygulanan alanda zararlıya karşı kültür bitkisinin koruma süresi araştırılmıştır. Bu çalışmada değişik etkili maddelere sahip ticari ilaçlar (İlaç1, İlaç2 ve İlaç3) kullanılmıştır. İlaçlar arasında etkililik açısından fark olup olmadığının kıyaslaması için SPSS programı kullanılmış, ortaya çıkabilecek istatistiki farklılıklar ise Tukey çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. Denemelerden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında İlaç1 ve İlaç2 isimli kimyasalların topraktan uygulandığında *T. absoluta*'ya etkili olduğu görülmüştür.

## **Effects of Some Pesticides Against *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae) by Soil Application**

### **Keywords**

Chlorantraniliprole,  
Tomato leaf miner,  
Flubendiamide,  
Thiometoxam

**Abstract:** Tomato has a large share in the vegetables produced on the world. So many diseases and insects are threaten the tomato in Turkey and World. One of these insect *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae), is making economical loses by feeding itselfs between two epidermis of leaf, shoots and fruits of tomatoes. In this study, in case of classical thereatments in chemical control againts Tomato Leaf Miner (*T. absoluta*), in the Mediterranean area, soil application trials has setted. Checked the effect of pesticides against insect behavior, feeding and lives and also protection time for cultivation plant. In this research different active ingredient pesticides were used. (Pesticide1, Pesticide2 ve Pesticide3). To check the differences between the pesticides SPSS program were used and for the different statistical results Tukey test has used. When you check out the results Pesticide1 and Pesticide2 were effective against *T. absoluta* by drip irrigation.

### **1. Giriş**

Dünyada besin olarak kullanılan ve önemli derecede üretimi olan sebzelerin yetiştiriciliği 19. yüzyılda

başlamıştır [1]. FAO verilerine göre dünyada 57.2 milyon hektar alanda 1.1 milyar ton yaş sebze üretimi yapılmış ve yıllar geçtikçe bu üretimin arttığı görülmektedir. Dünyada ve ülkemizde önemli

derecede üretim potansiyeline sahip olan domates patatesten sonra en önemli sebze konumundadır. İlk defa Meksikalılar tarafından kültüre alınan domates daha sonra Amerika, Avrupa ve diğer ülkelere yayılmıştır [2]. Türkiye'nin hemen hemen tüm bölgelerinde yetiştiriciliği yapılan domates, gerek taze tüketim gerekse ketçap, salça ve domates suyu şeklinde de değerlendirilmektedir. Son yıllarda yapılan üretime bakıldığında, dünyada yaklaşık 4,8 milyon hektar alanda yaklaşık 177 milyon ton domates üretimi yapılmaktadır. Ülkemiz ise yaklaşık 13 milyon ton üretim ile Çin, ABD ve Hindistan'dan sonra 4. sırada gelmektedir [3,4]. Ülkemizde açık ve örtü altına alınmış alanlarda yetiştiriciliği yapılan domatesin en fazla üretimi Akdeniz Bölgesi'nde (3.7 milyon ton), ikinci Ege Bölgesi'nde (1.3 milyon ton), üçüncü Karadeniz Bölgesi'nde (984 bin ton), dördüncü olarak da Marmara Bölgesi'nde (912 bin ton) yapılmaktadır [5].

Dünya geneline bakıldığında sebze üretimini ekonomik anlamda olumsuz etkileyen çok sayıda hastalık ve zararlı bulunmaktadır. Çalışmamızın da konusu olan *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae) önemli bir domates zararlısıdır [6]. Anavatanı Güney Amerika olan ve dünyada ilk kez 1917 yılında Peru'da tespit edilen bu zararlı, daha sonra 1964 yılında Arjantin'de görülmüştür. Ülkemizde ise 2009 yılında İzmir'in Urla ilçesinde tespit edilmiştir [7]. Domates bitkilerinin yapraklarının iki epidermisi arasında, sürgünlerde ve meyvede beslenerek büyük zarar yapan *T. absoluta*, üretim yapılan alanlara kısa sürede yayılmaktadır [1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. *T. absoluta*'nın domatesten başka konukçuları da vardır. Patlıcan, patates, tütün, yabani tütün, fasulye, kaz üzümü, kurt üzümü, it üzümü ve tarla sarmaşığı bunlardan bazılarıdır [14, 16, 20, 21].

Domates bitkisinin kök hariç tüm organlarında beslenebilen bu zararlı, %100'e varan oranda ürün kaybına neden olabilmektedir. Çok kısa sürede uzun mesafelere yayılabilen *T. absoluta*'nın, son yıllarda domateste meyve kalitesini bozarak verim kayıplarına ve pazar değerinin düşmesine neden olduğu görülmüştür [9, 22].

Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında insektisitlerin yapraktan uygulanması, Güney Amerika'da ekonomik yönden zarara neden olan lepidopterlerle mücadelede önemlidir. Ancak çok sayıda bitkinin bir arada üretildiği alanlarda zararlı organizmalara karşı yapraktan insektisit uygulamaları (özellikle klorlu hidrokarbonlar, organofosfatlar, karbamatlar ve pretroidler) zararlılar üzerinde direnç gelişimine yol açmakta ve onlarla mücadelede olumsuz sonuçlar doğurmaktadır [23, 24, 25, 26, 27]. Diamide grubu insektisitler 2008'de piyasaya girmiştir [28]. Bu grubun bir etki mekanizması vardır ve ryanodine reseptör modülatör olarak sınıflandırılmıştır [29]. Bu insektisit grubunda iki temsilci yer almaktadır. Bunlar bir antranilik

diamide olan Clorantraniliprole ve bir phtalic asit diamide olan Flubendiamide'dir [30].

Chlorantraniliprole ksilemlerde aşağıdan yukarı doğru taşınan bir insektisit grubudur [31]. Bunlar genellikle brassica ve diğer sebzelerin olduğu karışık üretimlerde tohum ya da topraktan sulama yoluyla uygulanmaktadır [31, 32, 33, 34, 35, 36]. Yapılan bu uygulamalarla insektisitler köklerle alınır ve lepidopterlerin ve yapraklar üzerinde zararlı olan diğer organizmaların kontrolünde etkilidir [31, 36]. Bu etkili maddenin aksine Flubendiamide sadece yapraktan uygulamalar için sınıflandırılmıştır ve sistemik bir kimyasal olarak bilinmemektedir. Ayrıca Chlorantraniliprole ile benzer olarak diğer insektisitlerle karşılaştırıldığında daha yüksek kalıntı etkinliğine sahiptir [37].

Bu çalışmada, bazı pestisitlerin Akdeniz Bölgesi'nde seralarda ve açık alanlarda ekonomik zarara neden olan Domates Güvesi (*Tuta absoluta* Meyrick (Lepidoptera: Gelechiidae))'ne karşı klasik uygulamaların dışında topraktan uygulama denemeleri yürütülmüştür. Uygulanan pestisitlerin özellikle böceğin davranışı, beslenmesi, yaşamları üzerindeki etkilerinin yanında uygulanan alanda zararlıya karşı kültür bitkisinin koruma süresi araştırılmıştır. Yapılan bu çalışma ile özellikle seraların yoğun olduğu bölgelerde üreticilerin en büyük problemlerinden olan domates güvesi için daha uzun süre etkili mücadele yönteminin detayları ve sonuçları ile bu zararlıyla mücadelede yeni bir aşama kazanılmaya çalışılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmanın ana materyalini domates (*Solanum lycopersicum* L.) bitkisi, domates bitkisinin ana zararlısı olan Domates güvesi, *T. absoluta* ve bu zararlıya karşı denemesi yapılmış üç farklı pestisit (Tablo 1) oluşturmuştur. Bunlara ek olarak domates fidelerinin içerisine dikilmiş olduğu 2 litrelik plastik saksılar, 10x30x40 boyutlarında plastik küvetler, sayımların yapılması için Leica® EZ4 marka stereomikroskop kullanılmıştır.

**Tablo 1.** Denemelerde kullanılmış olan bitki koruma ürünleri ve özellikleri

| Firma   | Ticari İsim | Etkili Madde                      | Doz            | Uyg. şekli |
|---------|-------------|-----------------------------------|----------------|------------|
| Firma 1 | İlaç1       | Chlorantraniliprole               | 10g/100lt su   | Toprak     |
| Firma 1 | İlaç1       | Chlorantraniliprole               | 10g/100lt su   | Üst        |
| Firma 2 | İlaç2       | Chlorantraniliprole + Thiometoxam | 80ml/da        | Toprak     |
| Firma 3 | İlaç3       | Flubendiamide                     | 30 ml/100lt su | Toprak     |

## 2.2. Metot

Bitki üretimleri, zararlı böceğin üretimi ve denemelerin tamamı Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü Biyolojik Mücadele Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında bulunan, 25±1 °C sıcaklık, %65±5 nisbi nem ve 16:8 saat ışıklandırma (Aydınlık:Karanlık) koşullarına sahip iklim odalarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Denemelerde kullanılan iklim odası

### 2.2.1. Bitki üretimi

Zararlı konukçusu olarak kullanılan domates bitkisi çalışma için iki şekilde temin edilmiştir. İlk olarak domates tohumları laboratuvardaki iklim odalarında viyollere ekilmiş ve şaşırtma için uygun döneme geldiklerinde içerisinde 1:1 oranında steril toprak ve torf karışımı bulunan saksılara dikilmiştir. İkinci olarak da ticari üretim yapan firmalardan temin edilen fideler yine aynı yöntem uygulanarak saksılara aktarılmıştır. Saksılara aktarılan fidelerin gerekli bakımları ve sulama işlemleri iki günde bir gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresince kullanılan kimyasallar dışında herhangi bir kimyasal uygulaması yapılmamıştır. Saksılara aktarılan bitkiler 8 yapraklı döneme geldiklerinde denemeler gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.2. Zararlının (*Tuta absoluta*) üretimi

*T. absoluta*'nın larva ve ergin bireyleri, Antalya'daki domates üretimi yapılan seralardan 2014 yılı sezonunda toplanmış ve plastik kaplar içerisinde Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Biyolojik Mücadele Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne getirilmiş ve temiz domates bitkileri üzerine bulaştırılarak üretimi sağlanmıştır. Yapılan denemelerde kullanılan zararlılar buradaki kitle üretiminden sağlanmıştır.

### 2.2.3. Denemelerin Kurulması

Denemelerde kullanılan domates bitkileri 8 yapraklı döneme geldiklerinde Tablo 1'de gösterilen ilaçların uygulaması iki farklı şekilde yapılmıştır. İlk yöntemde 3 farklı kimyasal (İlaç1, İlaç2 ve İlaç3) topraktan uygulanırken; İlaç1 isimli kimyasalın topraktan

denemesinin yanında üstten de püskürtme şeklinde uygulanması yapılmıştır.

İlaç uygulaması yapılan domates bitkileri, uygulanan ilacı bünyelerine alması için iki gün süre ile içerisinde herhangi zararlı bulundurmeyen 25±1 °C sıcaklık, %65±5 nem ve 16:8 (Aydınlık:karanlık) saat ışıklandırma koşullarına sahip iklim odalarında bekletilmiştir.

İki gün sonra ilaçlı domates bitkileri *Tuta absoluta*'nın olduğu iklim odasına alınmıştır. Her bir uygulamada 10'ar adet domates bitkisi kullanılmış ve her sayımda 15'er adet yaprak alınmıştır. Uygulamaların yapıldığı domates bitkilerinin yanına zararlı ile bulaşık domates bitkileri konulmuş ve domates güvesinin ilaçlı bitkilere tesadüfi bulaşması sağlanmıştır. Bu işlem her bir uygulama için aynı iklim odası içinde fakat ayrı ayrı raflarda gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Denemelerin gerçekleştirildiği oda içerisindeki raflar ve uygulamalar

Domates güvesi ile bulaşık iklim odasında tutulan (30 gün boyunca) ve pestisit uygulaması yapılan bitkiler 10'ar gün aralıklarla örneklenmiştir. Bu amaçla, her bir uygulamadan ikişer saksı sayım için laboratuvara taşınmıştır. Bitkiler yaprağın gövdeye birleştiği yerden kesilerek, stereo mikroskop altında zararlının canlı-öl- larvaları, yumurtaları ve galerileri sayılmıştır (15 yaprak üzerinde). Sayımlar 10., 20. ve 30. gün olmak üzere 3 kez yapılmıştır. Sayımlar sonucunda, *T. absoluta* ile mücadelede uygulanan ilaçların etki süreleri belirlenmiştir.

### 2.2.4. Denemelerin değerlendirilmesi

İlaçlar arasında etkililik açısından fark olup olmadığını kıyaslaması için SPSS programı kullanılmış, ortaya çıkabilecek istatistiksel farklılıklar ise Tukey çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. Analizlerin yapılmasında SPSS (Ver. 17), MS Excel, Curve Expert (ver. 1.6), JMP (Ver. 9) programlarından yararlanılmıştır.

## 3. Bulgular

Bu çalışmada elde edilen verilere göre 10. günde yapılan sayım sonuçlarına bakılarak *T. absoluta*'nın farklı uygulamalardaki domates bitkilerinin

yaprakları üzerine yumurta bırakma miktarlarının uygulamalara göre değişiklik gösterdiği saptanmıştır. Elde edilen verilere göre İlaç3 ile İlaç2 uygulamalarında elde edilen yumurta sayıları ve İlaç1 (Topraktan) ile Kontrol uygulamalarında elde edilen yumurta sayıları kendi aralarında benzer iken ( $p>0.05$ ); bu iki grubun arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ( $p<0.05$ ). Yapılan hesaplamalara göre en fazla bırakılan yumurtanın İlaç1 (Topraktan) ve Kontrol uygulamalarında olduğu saptanmıştır. Aynı sayım sonucunda elde edilen verilere göre farklı uygulamalarda İlaç2 uygulamasında canlı larvalara rastlanmazken; en yüksek canlı larva kontrol uygulanmasında görülmüştür. Bunlara ek olarak İlaç1 (Topraktan), İlaç2 uygulamalarında elde edilen canlı larva sayıları kontrole göre farklı bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Ayrıca en yüksek ölü larva sayısının İlaç1 (Topraktan) uygulamasında olduğu görülmüştür; İlaç2 uygulamasında ölü larvaya rastlanmamıştır. Buna ek olarak İlaç2 uygulaması ile kontrol kendi aralarında benzerlik gösterirken ( $p>0.05$ ); bu iki uygulamanın İlaç1 (Topraktan) uygulamasından farklı olduğu görülmüştür ( $p<0.05$ ). Galeri sayıları incelendiğinde, İlaç1 (Topraktan) ve İlaç2 uygulamalarında galeriye rastlanmazken; en yüksek galeri sayısı İlaç3 uygulamasında gözlenmiştir. Ayrıca İlaç3 uygulamasında elde edilen galeri sayıları ile kontrol parseli dâhil olmak üzere diğer uygulamalardaki galeri sayıları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmektedir ( $p<0.05$ ) (Tablo 2).

**Tablo 2.** Denemenin 10. gündeki bitki sayım sonuçları

|                | N  | Yumurta                  | Canlı                     | Ölü                      | Galeri                  |
|----------------|----|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| İlaç1 (Üst)    | 15 | 2.60±<br>0.584 <b>ab</b> | 1.20±<br>0.416 <b>ab</b>  | 0.93±<br>0.358 <b>ab</b> | 3.60±<br>0.786 <b>b</b> |
| İlaç1 (Toprak) | 15 | 4.40±<br>1.370 <b>a</b>  | 0.07±<br>0.067 <b>bc</b>  | 1.87±<br>0.631 <b>a</b>  | 0.00±<br>0.000 <b>c</b> |
| İlaç2 (Toprak) | 15 | 0.67±<br>0.667 <b>b</b>  | 0.00±<br>0.000 <b>c</b>   | 0.00±<br>0.000 <b>b</b>  | 0.00±<br>0.000 <b>c</b> |
| İlaç3 (Toprak) | 15 | 0.60±<br>0.254 <b>b</b>  | 1.13±<br>0.256 <b>abc</b> | 0.73±<br>0.182 <b>ab</b> | 5.93±<br>0.643 <b>a</b> |
| Kontrol        | 15 | 4.27±<br>0.679 <b>a</b>  | 1.93±<br>0.463 <b>a</b>   | 0.67±<br>0.667 <b>b</b>  | 2.60±<br>0.576 <b>b</b> |

(Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki açıdan bir farkın olduğunu göstermektedir,  $p<0.05$ ;  $DF_{yumurta}$ : 4,  $F_{yumurta}$ : 1.79,  $P_{yumurta}$ : 0.140;  $DF_{canlı}$ : 4,  $F_{canlı}$ : 7.41,  $P_{canlı}$ : 0.001;  $DF_{ölü}$ : 4,  $F_{ölü}$ : 5.11,  $P_{ölü}$ : 0.001;  $DF_{galeri}$ : 4,  $F_{galeri}$ : 23.38,  $P_{galeri}$ : 0.001; N: Yaprak sayısı)

Elde edilen verilere göre 20. günde yapılan sayım sonuçlarına bakılarak *T. absoluta*'nın farklı uygulamalardaki domates bitkilerinin yaprakları üzerine yumurta bırakma miktarlarının uygulamalara göre değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. En fazla yumurta İlaç1 (Topraktan) uygulanmasında görülmüştür; bu uygulamanın istatistiksel olarak diğer uygulamalardan farklı olduğu tespit edilmiştir ( $p<0.05$ ). Aynı sayımdan elde edilen verilere göre farklı uygulamalarda İlaç1 (Topraktan) uygulamasında canlı larvalara rastlanmazken; en yüksek canlı larva kontrol uygulanmasında görülmüştür. Bunlara ek olarak Kontrol

uygulamasında elde edilen verilerin diğer uygulamalara göre aralarında istatistiksel bir farkın olduğu tespit edilmiştir ( $p<0.05$ ). Ayrıca en yüksek ölü larva sayısının İlaç1 (Topraktan) uygulamasında olduğu görülmüştür; en düşük ölü larva sayısının kontrol uygulamasında saptanmıştır. Bunun yanında İlaç1 (Topraktan) uygulamasının diğer uygulamalardan istatistiksel olarak farklı olduğu görülmüştür ( $p<0.05$ ). Buna ek olarak en yüksek galeri sayısına kontrol uygulamasında rastlanırken; en düşük galeri sayısının ise İlaç1 (Topraktan) ve İlaç2 uygulamalarında olduğu görülmüştür. Bu iki uygulamada elde edilen verilerin istatistiksel olarak diğer uygulamalardan farklı olduğu saptanmıştır ( $p<0.05$ ) (Tablo 3).

**Tablo 3.** Denemenin 20. gündeki bitki sayım sonuçları

|                | N  | Yumurta                 | Canlı                    | Ölü                      | Galeri                  |
|----------------|----|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| İlaç1 (Üst)    | 15 | 1.60±<br>0.600 <b>b</b> | 1.93±<br>0.539 <b>b</b>  | 5.00±<br>0.822 <b>bc</b> | 12.2±<br>1.230 <b>b</b> |
| İlaç1 (Toprak) | 15 | 3.87±<br>0.716 <b>a</b> | 0.00±<br>0.000 <b>c</b>  | 10.47±<br>1.18 <b>a</b>  | 1.27±<br>0.345 <b>c</b> |
| İlaç2 (Toprak) | 15 | 1.33±<br>0.523 <b>b</b> | 0.13±<br>0.133 <b>bc</b> | 4.07±<br>0.651 <b>bc</b> | 2.73±<br>0.358 <b>c</b> |
| İlaç3 (Toprak) | 15 | 1.33±<br>0.347 <b>b</b> | 0.40±<br>0.163 <b>bc</b> | 5.80±<br>0.927 <b>b</b>  | 9.40±<br>1.080 <b>b</b> |
| Kontrol        | 15 | 0.80±<br>0.341 <b>b</b> | 8.73±<br>0.913 <b>a</b>  | 2.20±<br>0.393 <b>c</b>  | 17.3±<br>1.240 <b>a</b> |

(Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki açıdan bir farkın olduğunu göstermektedir,  $p<0.05$ ;  $DF_{yumurta}$ : 4,  $F_{yumurta}$ : 5.19,  $P_{yumurta}$ : 0.001;  $DF_{canlı}$ : 4,  $F_{canlı}$ : 58.99,  $P_{canlı}$ : 0.001;  $DF_{ölü}$ : 4,  $F_{ölü}$ : 13.55,  $P_{ölü}$ : 0.001;  $DF_{galeri}$ : 4,  $F_{galeri}$ : 49.87,  $P_{galeri}$ : 0.001; N: Yaprak sayısı)

Bu çalışmada son sayım olan 30. gün sonundaki elde edilen verilere göre *T. absoluta*'nın farklı uygulamalardaki domates bitkilerinin yaprakları üzerine yumurta bırakma miktarlarının uygulamalara göre çok az değişiklik gösterdiği saptanırken; aralarında istatistiksel bir farkın olmadığı görülmüştür ( $p>0.05$ ). Ayrıca İlaç1 (Topraktan) ve İlaç2 uygulamalarında canlı larvalara rastlanmazken; en yüksek canlı larvaya kontrol uygulanmasında rastlanmıştır. Bunun yanında ilk dört uygulama kendi aralarında istatistiksel benzerlik gösterirken ( $p>0.05$ ); bu uygulamaların kontrole göre farklı olduğu belirlenmiştir ( $p<0.05$ ). Elde edilen verilere göre en fazla ölü larvanın olduğu uygulama İlaç2 uygulaması iken; en düşük ölü larva sayısının İlaç1 (Üstten) uygulamasında olduğu saptanmıştır. İlaç2 uygulamasında elde edilen verilerin istatistiksel olarak diğer uygulamalardan farklı olduğu görülmüştür ( $p<0.05$ ). Elde edilen verilere bakarak, en yüksek galeri sayısına kontrol ve İlaç1 (Üstten) uygulamalarında rastlanırken; en düşük galeri sayısının ise İlaç1 (Topraktan) ve İlaç2 uygulamalarında olduğu görülmüştür. Bu iki uygulamada elde edilen verilerin istatistiksel olarak diğer uygulamalardan farklı olduğu saptanmıştır ( $p<0.05$ ) (Tablo 4).

**Tablo 4.** Denemenin 30. gündeki bitki sayım sonuçları

|                   | N  | Yumurta                 | Canlı                   | Ölü                      | Galeri                  |
|-------------------|----|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| İlaç1<br>(Üst)    | 15 | 1.13±<br>0.467 <b>a</b> | 1.60±<br>0.388 <b>b</b> | 1.20±<br>0.296 <b>c</b>  | 13.33±<br>1.71 <b>a</b> |
| İlaç1<br>(Toprak) | 15 | 1.53±<br>0.350 <b>a</b> | 0.00±<br>0.000 <b>b</b> | 3.60±<br>0.646 <b>bc</b> | 2.73±<br>0.771 <b>c</b> |
| İlaç2<br>(Toprak) | 15 | 0.47±<br>0.336 <b>a</b> | 0.00±<br>0.000 <b>b</b> | 10.33±<br>1.38 <b>a</b>  | 1.53±<br>0.336 <b>c</b> |
| İlaç3<br>(Toprak) | 15 | 1.33±<br>0.374 <b>a</b> | 0.27±<br>0.153 <b>b</b> | 4.73±<br>0.808 <b>b</b>  | 8.53±<br>0.506 <b>b</b> |
| Kontrol           | 15 | 1.80±<br>0.341 <b>a</b> | 11.93±<br>0.81 <b>a</b> | 1.87±<br>0.363 <b>bc</b> | 17.47±<br>1.29 <b>a</b> |

(Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki açıdan bir farkın olduğunu göstermektedir,  $p < 0.05$ ;  $DF_{\text{yumurta}}$ : 4,  $F_{\text{yumurta}}$ : 5.19,  $P_{\text{yumurta}}$ : 0.001;  $DF_{\text{canlı}}$ : 4,  $F_{\text{canlı}}$ : 159.99,  $P_{\text{canlı}}$ : 0.001;  $DF_{\text{ölü}}$ : 4,  $F_{\text{ölü}}$ : 20.61,  $P_{\text{ölü}}$ : 0.001;  $DF_{\text{galeri}}$ : 4,  $F_{\text{galeri}}$ : 41.67,  $P_{\text{galeri}}$ : 0.001; N: Yaprak sayısı)

Elde edilen verilere değerlendirildiğinde yapılan tüm sayımların analizine göre *T. absoluta*'nın farklı uygulamalardaki domates bitkilerinin yaprakları üzerine yumurta bırakma miktarlarının uygulamalara göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. *T. absoluta* en fazla yumurtayı İlaç1 (Toprakta) uygulamasındaki domates bitkileri üzerine bırakırken; en az yumurtayı İlaç2 uygulamasındaki domates bitkileri üzerine bırakmıştır. Yapılan analizlere göre en fazla yumurtayı İlaç1 (Toprakta) uygulamasındaki domates bitkileri üzerine bırakmasına rağmen; uygulama sonundaki analizlere göre en az galeri, en az canlı larva ve en fazla ölüm bu uygulamada görülmüştür. Benzer şekilde İlaç2 uygulamasında bırakılan yumurta sayısı İlaç1 (Toprakta) uygulamasına göre farklı olmasına rağmen ( $p < 0.05$ ); canlı, ölü larva sayıları ve galeri sayıları arasında istatistiksel bir benzerlik olduğu görülmektedir ( $p > 0.05$ ). Bunun yanında elde edilen verilere göre olması beklediği gibi en yüksek canlı larva ve galeri sayısı, en düşük ölü larva sayısı kontrol uygulamasında saptanmıştır. Burada elde edilen verilerin de diğer uygulamalardan istatistiksel olarak farklı olduğu görülmektedir ( $p < 0.05$ ) (Tablo 5).

**Tablo 5.** Yapılan sayımların tümünden elde edilen sonuçlar

|                   | N  | Yumurta                  | Canlı                    | Ölü                      | Galeri                   |
|-------------------|----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| İlaç3<br>(Toprak) | 45 | 1.09±<br>0.193 <b>bc</b> | 0.60±<br>0.125 <b>bc</b> | 3.76±<br>0.521 <b>ab</b> | 7.96±<br>0.493 <b>b</b>  |
| İlaç1<br>(Toprak) | 45 | 3.27±<br>0.549 <b>a</b>  | 0.02±<br>0.022 <b>c</b>  | 5.31±<br>0.740 <b>a</b>  | 1.33±<br>0.323 <b>c</b>  |
| İlaç2<br>(Toprak) | 45 | 0.82±<br>0.230 <b>c</b>  | 0.04±<br>0.044 <b>c</b>  | 4.80±<br>0.811 <b>a</b>  | 1.42±<br>0.232 <b>c</b>  |
| İlaç1<br>(Üst)    | 45 | 1.78±<br>0.325 <b>bc</b> | 1.58±<br>0.259 <b>b</b>  | 2.38±<br>0.416 <b>bc</b> | 9.71±<br>0.983 <b>ab</b> |
| Kontrol           | 45 | 2.29±<br>0.349 <b>ab</b> | 7.53±<br>0.759 <b>a</b>  | 1.38±<br>0.225 <b>c</b>  | 12.47±<br>1.22 <b>a</b>  |

(Aynı sütundaki farklı harfler istatistiki açıdan bir farkın olduğunu göstermektedir,  $p < 0.05$ ;  $DF_{\text{yumurta}}$ : 4,  $F_{\text{yumurta}}$ : 7.75,  $P_{\text{yumurta}}$ : 0.001;  $DF_{\text{canlı}}$ : 4,  $F_{\text{canlı}}$ : 76.49,  $P_{\text{canlı}}$ : 0.001;  $DF_{\text{ölü}}$ : 4,  $F_{\text{ölü}}$ : 7.94,  $P_{\text{ölü}}$ : 0.001;  $DF_{\text{galeri}}$ : 4,  $F_{\text{galeri}}$ : 44.08,  $P_{\text{galeri}}$ : 0.001; N: Yaprak sayısı)

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan bir çalışmada araştırmacılar *Tuta absoluta*'ya karşı savaşında önerilen Chlorantraniliprole (CTPR) + Abamectin ile bazı çevreye zararı olmayan ilaçların (*Bacillus thuringiensis* var. *kurstaki*, Thiodicarb) etkilerini püskürtme yöntemiyle belirlemeye çalışmışlardır. Kurdukları denemelerden ilkinin bakanlık standart yöntemine göre hazırlarlarken; ikincisinde uygulamadan 15 gün sonraki bulaşık yaprak ve meyve oranını belirlemişlerdir. Elde ettikleri verilere göre denemelerin ilk kısmında bulaşıklık oranını *B. thuringiensis* var. *kurstaki* parsellerinde %4.46, Thiodicarb'ta %8.13 olarak belirlemişlerdir. Denemelerin ikinci kısmında ise bitki başına düşen larva sayısını *B. thuringiensis* var. *kurstaki* parseline 0.12, Cryomazine'de 0.28, Diflubenzuron'da 0.34 ve CTPR+Abamectin'de 0.17 adet olarak belirlemişlerdir. Bulaşıklık oranını ise *B. thuringiensis* var. *kurstaki* parseline %15, Cryomazine'de %24.42, Diflubenzuron'da %25.97, CTPR+Abamectin'de ise %4.94 olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri verilere göre araştırmacılar *T. absoluta* mücadelesinde CTPR+Abamectin'in en etkili ilaç olarak gözlemlendiğini, bundan sonra etkili olanın ise *B. thuringiensis* var. *kurstaki* olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada da literatürle bir benzerlik olduğu görülmektedir [38].

Dünyada yapılan çalışmalarda Chlorantraniliprole aktif maddesinin zararlı lepidopterlere karşı kökten verildiğinde iyi etki gösterdiği bildirilmiştir [31, 32, 33, 34, 35, 39]. Yapılan bir çalışmada bir sezon boyunca *Ostrinia nubilalis* (Hubner)'in mücadelesinde dipten sulama yoluyla iki kez uygulanan chlorantraniliprole'in, yaprakta dokuz kez yapılan uygulama kadar etkili olduğunu belirtmişlerdir [34]. Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında yaprakta yapılan chlorantraniliprole uygulamasının sistemik etkinliğinin, uygulama zamanında bitkinin boyuna ve hangi aşamada olduğuna bağlı olduğu bildirilmiştir [40]. Chlorantraniliprole aktif maddesi bitkilerde ksilem boyunca hareket eder ve onlar tarafından taşınmaktadır. Bu sayede topraktan verilen aktif maddenin bitkide yukarıya doğru taşındığı görülmekte ve zararlılara karşı etkili olduğu bilinmektedir [31]. Yapılan bir çalışmada soya fasulyesinde zarar yapan mısır kurduunun ve diğer zararlı lepidopterlerin mücadelesinde chlorantraniliprole aktif maddesinin flubendiamide aktif maddesinden sistemik etki açısından daha üstün olduğunu belirtmiştir [41].

Uygulama yapıldıktan sonraki toplam sayımlardan elde edilen sonuçlara göre topraktan uygulanan İlaç1 ve İlaç2 uygulamalarında canlı larva ve galeri sayılarının oldukça düşük, ölü larva sayılarının ise yüksek olduğu görülmektedir. Zararlıların bu bitkileri tercih etmemesine bu kimyasalların topraktan uygulanmasının neden olduğu düşünülmektedir. Ancak İlaç1 isimli kimyasal, üreticilerin tercih ettiği gibi üstten püskürtme yöntemiyle uygulandığında,



canlı larva ve galeri sayılarının üstteki iki uygulamaya göre yüksek olduğu gör¼l¼rken; ölü larvaların sayılarının ise düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna göre topraktan uygulanan kimyasalların daha etkili olduğu belirlenmiştir. İlaç3 isimli kimyasalın ise topraktan uygulanan diğer iki kimyasal kadar etkili olmadığı, elde edilen verilerin üstten uygulaması yapılan İlaç1 isimli kimyasaldan elde edilen sonuçlara yakın olduğu saptanmıştır.

Elde edilen bütün sonuçlar karşılaştırıldığında İlaç1 ve İlaç2 isimli kimyasalların topraktan uygulandığında *Tuta absoluta*'ya karşı etkili olduğu söylenmektedir. Değişik bölgelerde domates üretimi yapan üreticilere de bu topraktan uygulama yönteminin başarılı olabileme potansiyelinin olduğu belirtilebilir. Ancak tarım ilaçlarının topraktan uygulanmasının zararlılara karşı direnç gelişimini hızlandırabilme riski olduğu göz ardı edilmemelidir. Bu nedenle söz konusu yöntemler üzerine arazi koşullarında ve uygulamadan sonra meyve analizleri konusunda daha gelişmiş çalışmalar yapılmasında fayda olacağı düşünülmektedir.

#### Kaynakça

- [1] Karabüyük, F. 2011. Doğu Akdeniz Bölgesi Sebze Alanlarında Domates Yaprak Galeri Güvesi *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917)'nin Pop¼lasyon Gelişmesi, Yayılışı, Konukçuları ile Parazitoit ve Predatörlerinin Saptanması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 48s, Adana.
- [2] Anonim, 2011. Domates Hastalık ve Zararlıları ile Mücadele. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı ve Karantina Daire Başkanlığı, 68 s, Ankara.
- [3] Anonim, 2016. Tomatoes production on the World.<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim Tarihi: 03.07.2018).
- [4] Anonim, 2017. Türkiye'de domates üretimi. [http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=100](http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=100). (Erişim Tarihi: 03.07.2018).
- [5] TÜİK, 2014. Bitkisel Üretim İstatistikleri. [http://tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=1001](http://tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001) (Erişim tarihi: 4.2.2015).
- [6] Anonim, 2005. European and Mediterranean Plant Protection Organization data sheets on quarantine pests. OEPP/EPPO Bulletin, 35, 434-435.
- [7] Kılıç, T. 2010. First record of *Tuta absoluta* in Turkey. *Phytoparasitica*, 38(3), 243-244.
- [8] Harizanova, V., Stoeva, A., Mohamedova, M. 2009. Tomato leaf miner, *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae) - first record in Bulgaria. *Agricultural Science and Technology*, 1(3), 95-98.
- [9] Roditakis, E., Papachristos, D., Roditakis, N. E. 2010. Current status of the tomato leafminer *Tuta absoluta* in Greece. *Bulletin OEPP/EPPO Bulletin*, 40, 163-166.
- [10] Bloem, S., Spaltenstein, E. 2011. New Pest Response Guidelines Tomato Leafminer (*Tuta absoluta*). *Emergency and Domestic Programs, United States*, 176p.
- [11] Karut, K., Kazak, C., Döker, İ., Ulusoy, M.R. 2011. Mersin ili domates seralarında domates yaprak galeri güvesi *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın yaygınlığı ve zarar durumu. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 35(2), 339-347.
- [12] Loni, A., Rossi, E., van Achterberg, K. 2011. First report of *Agathis fuscipennis* in Europe as parasitoid of the tomato leafminer *Tuta absoluta*. *Bulletin of Insectology*, 64(1), 115-117.
- [13] Tatlı, E., Göçmen, H. 2011. Domates güvesi, *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın Batı Akdeniz Bölgesi domates üretim alanlarında yayılışının ve pop¼lasyon değişiminin izlenmesi. *Türkiye IV. Bitki Koruma Kongresi*, 28-30 Haziran 2011, Kahramanmaraş, 271.
- [14] Ünlü, L. 2012. Potato: A new host plant of *Tuta absoluta* Povolny (Lepidoptera: Gelechiidae) Turkey. *Pakistan Journal of Zoology*, 44(4), 1183-1184.
- [15] Balzan, M. V., Moonen, A. C. 2012. Management strategies for the control of *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae) damage in open-field cultivations of processing tomato in Tuscany (Italy). *Bulletin OEPP/EPPO Bulletin*, 42(2), 217-225.
- [16] Öztemiz, S. 2012. Domates güvesi *Tuta absoluta* Meyrick (Lepidoptera: Gelechiidae) ve biyolojik mücadelesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Doğa Bilimleri Dergisi*, 15(4), 47-57.
- [17] Cuthbertson, A. G. S., Mathers, J. J., Blackburn, L. F., Korycinska, A., Luo, W., Jacobson, R. J., Northing, P. 2013. Population development of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) under simulated UK glasshouse conditions. *Insects*, 4, 185-197.
- [18] Portakaldalı, M., Öztemiz, S., Küt¼k, H., Büyüköztürk, H. D., Çolak Ateş, A. 2013. Doğu Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde *Tuta absoluta* (Meyrick, 1917) (Lepidoptera: Gelechiidae)'nın yayılış durumu. *Türkiye Entomoloji B¼lteni*, 3(3), 133-139.
- [19] Bayram, Y., Bektaş, Ö., Büyük, M., Bayram, N., Duman, M., Mutlu, Ç. 2014. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde domates güvesi [*Tuta absoluta* Meyrick] (Lepidoptera: Gelechiidae) ve doğal

- düşmanlarının sürveyi. Türkiye Biyolojik Mücadele Dergisi, 5(2), 99-110.
- [20] Arnó, J., Gabarra, R. 2010. Controlling *Tuta absoluta*, a new invasive pest in Europe. Training in Integrated Pest Management-Number 5, Project number: 031499.
- [21] Ögür, E., Ünlü, L., Karaca, M. 2014. *Chenopodium album* L.: A new host plant of *Tuta absoluta* Povolny (Lepidoptera: Gelechiidae). Türkiye Entomoloji Bülteni, 4(1), 61-65.
- [22] Seplyarsky V., Moshe W., Ami H. 2010. *Tuta absoluta* Povolny (Lepidoptera: Gelechiidae), a new invasive species in Israel. Phytoparasitica, 38(5), 445-446.
- [23] Sparks, T. C. 1981. Development of insecticide resistance in *Heliothis zea* and *Heliothis virescens* in North America. Bulletin of the Entomological Society of America, 27, 186-192.
- [24] Brown, T. M., Bryson, P. K., Brickle, D. D., Pimprale, S., Arnette, F., Roof, M. E., Walker, J. T., Sullivan, M. J. 1998. Pyrethroid-resistant *Helicoverpa zea* and transgenic cotton in South Carolina. Crop Protection, 17, 441-445.
- [25] Temple, J. H., Cook, D. R., Bommireddy, P. L., Micinski, S., Waltman, W., Stewart, A. M., Garber, B., Leonard, B. R. 2006. Monitoring cypermethrinsusceptibility in Louisiana bollworm 2004-2005, pp. 1236-1240. In Proceeding Beltwide Cotton Conference, 3-6 January 2006, San Antonio, TX. National Cotton Council America, Memphis, TN.
- [26] Jacobson, A., Foster, R., Krupke, C., Hutchison, W., Pittendrigh, B., Weinzierl, R. 2009. Resistance to pyrethroids insecticides in *Helicoverpa zea* (Lepidoptera: Noctuidae) in Indiana and Illinois. Journal of Economical Entomology, 102, 2289-2295.
- [27] Lai, T., Su, J. 2011. Assessment of resistance risk in *Spodoptera exigua* (Hubner) (Lepidoptera: Noctuidae) to chlorantraniliprole. Pest Management Science, 67, 1468-1472.
- [28] Environmental Protection Agency (EPA), 2008. Pesticide fact sheet, Chlorantraniliprole. [http://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/registration/fs\\_PC-090100\\_01-Apr-08.pdf](http://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-090100_01-Apr-08.pdf) (Erişim Tarihi: 01.01. 2016).
- [29] Insecticide Resistance Action Committee (IRAC), 2015. IRAC mode of action classification scheme. Version 8.0 [Online]. (<http://www.irac-online.org/documents/moa-classification/>) (Erişim Tarihi: 01.01. 2016).
- [30] Lahm, G. P., Cordova, D., Barry, J. D. 2009. New and selective ryanodine receptor activators for insect control. Bioorganic and Medicinal Chemistry, 17, 4127-4133.
- [31] Lahm, G. P., Stevenson, T. M., Selby, T. P., Freudenberger, J. H., Cordova, D., Flexner, L., Bellin, C. A., Dubas, C. M., Smith, B. K., Hughes, K. A. 2007. Rynaxypyr: a new insecticidal anthranilic diamide that acts as a potent and selective ryanodine receptor activator. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letter, 17, 6274-6279.
- [32] Kuhar, T. P., Doughty, H., Hitchner, E., Cassell, M. 2008. Evaluation of insecticide treatments for the control of lepidopteran pests in bell peppers in Virginia, 2007. Arthropod Management Tests, 33, E7.
- [33] Palumbo, J. C. 2008. Systemic efficacy of Coragen applied through drip irrigation on romaine lettuce, fall 2007. Arthropod Management Tests, 33, E24.
- [34] Ghidui, G. M., Ward, D. L., Rogers, G. S. 2009. Control of European corn borer in bell peppers with chlorantraniliprole applied through a drip irrigation system. International Journal of Vegetable Science, 15, 193-201.
- [35] Schuster, D. J., Shurtleff, A., Kalb, S. 2009. Management of armyworms and leafminers on fresh market tomatoes, fall 2007. Arthropod Management Tests, 34, E79.
- [36] Cameron, R. A., Williams, C. J., Portillo, H. E., Marcon, P. C., Teixeira, L. A. 2015. Systemic application of chlorantraniliprole to cabbage transplants for control of foliar-feeding lepidopteran pests. Crop Protection, 67, 13-19.
- [37] Hardke, J. T., Temple, J. H., Leonard, B. R., Jackson, R. E. 2011. Laboratory toxicity and field efficacy of selected insecticides against fall armyworm (Lepidoptera: Noctuidae). Florida Entomologist, 94, 272-278.
- [38] Doğanlar, M., Yıldırım, A. E., Yiğit, A. 2011. Sera domateslerinde zararlı *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) mücadelesinde çevre dostu bazı ilaçların etkileri. Türkiye IV. Bitki Koruma Kongresi, 28-30 Haziran 2011, Kahramanmaraş, 54.
- [39] Ghidui, G. M., Kuhar, T., Palumbo, J., Schuster, D. 2012. Drip chemigation of insecticides as a pest management tool in vegetable production. Journal of Integrated Pest Management, 3, E1-E5.
- [40] Pedersen, P. 2004. Soybean growth and development. Iowa State University, Ames, IA. PM1945.
- [41] Adams, A., Gore, J., Catchot, A., Musser, F., Cook, D., Krishnan, N., Irby, T. 2016. Residual and Systemic Efficacy Chlorantraniliprole and Flubendiamide Against Corn Earworm (Lepidoptera: Noctuidae) in Soybean. Journal of Economic Entomology, 109(6), 2411-2417.



## The Effects of Different Ga Doping on Structural, Optical and Electrical Properties of CdO Films

Senem AYDOĞU<sup>1</sup>, Gökhan ÇABUK<sup>2</sup>, M. Burak ÇOBAN<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Kutahya Dumlupınar University, Faculty of Science and Art, Department of Physics, 43100, Kutahya, Turkey

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2426-9162>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8294-312X>)

<sup>3</sup>Balikesir University, Faculty of Science and Art, Department of Physics, 10145, Balikesir, Turkey

<sup>3</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3488-5284>)

(Alınış / Received: 14.09.2018, Kabul / Accepted: 05.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Keywords

Cadmium oxide,  
Gallium doping,  
Ultrasonic spray pyrolysis,  
Optical properties,  
Electrical properties

**Abstract:** CdO and CdO:Ga films were produced using the ultrasonic spray pyrolysis method. The structural, optical and electrical properties of produced films were defined by x-ray diffraction pattern (XRD), UV-VIS spectrophotometer and electrical measurements, respectively. The XRD patterns show that all the films deposited at  $275 \pm 5$  °C are in face center cubic polycrystalline structure. The optic band gaps of Ga doped films were obtained with the optical method and observed to change from 2.50 to 2.66 eV with the increase of Ga doping. Additionally, the resistivity, conductivity and I-V characteristics of the samples are investigated with four point and two point probe methods. It is clearly seen that the electrical properties of CdO have improved with the appropriate Ga doping. The best conductivity was obtained with 4% and 8% Ga doping of CdO films.

## CdO Filmlerinin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özellikleri Üzerine Farklı Ga Katkılamaının Etkileri

### Anahtar Kelimeler

Kadmiyum oksit,  
Galyum katkılama,  
Ultrasonik sprey piroliz,  
Optiksel özellikler,  
Elektriksel özellikler

**Özet:** CdO ve CdO:Ga filmleri ultrasonik sprey piroliz metodu kullanılarak üretilmiştir. Üretilen filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri sırasıyla, x ışını kırınım deseni (XRD), UV-VIS spektrofotometresi ve elektriksel ölçümleri ile tanımlanmıştır. XRD desenleri  $275 \pm 5$  °C sıcaklığında biriktirilen bütün filmlerin yüzey merkezli kübik polikristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ga katkılı filmlerin optik band aralıkları optik metod ile elde edildi ve Ga katkısının artması ile 2.50 eV'den 2.66 eV'a değiştiği gözlenmiştir. Bunlara ek olarak, örneklerin özdirençleri, iletkenlikleri ve I - V karakteristikleri dört nokta prob ve iki nokta prob metodları ile incelendi. Ga'un uygun katkısı ile CdO'nun elektriksel özelliklerini geliştirdiği açıkça görülmüştür. En iyi iletkenliğin CdO filmlerinin %4 ve %8 Ga katkısıyla elde edildi.

### 1. Introduction

CdO, InO and ZnO thin films showing promising perspectives in modern optoelectronic and photovoltaic devices are known as transparent conductive oxides (TCO) [1]. In recent years, the transparent conductive oxides are attracted attention because of excellent carrier concentration, conductivity close to metallic properties and simple cubic rock salt crystal structure [2,3,4,5]. Zn, In, Sn and

Cd oxide thin films commonly use photovoltaic solar cells, gas sensors, transparent electrodes, architectural windows, flat panel displays, smart windows, polymer-based electronic [6,7]. The use of indium oxide in TCO applications is limited due to the low availability and high cost of indium, relatively low conductivity and chemical instability [8]. In addition, extensive works have been done on indium, tin, zinc oxides [8,9,10,11]. Due to the relatively low band gap and toxicity, CdO has not been studied as extensively

as other oxides [12,13]. TCO materials have been studied as binary and multi junction enhanced mobility and the conductivity of materials [5,14].

Although some investigations have stated that it is not toxic [15], in recent years, the works on the toxicity of Cd have been made [10,16,17]. In these studies, the toxicities of the nanoparticles have been identified as having toxic effects on the biological systems according to the ratio of the increased surface area to the volume of the nanoparticles. Srekanth et al. [16] reported that the nanoparticles smaller than 100nm easily enters the cells, below 40nm infiltrate into the nuclei and below 35nm the blood brain barrier. Although it is toxic, recently studies on CdO are continuing [16,17]. Because, when CdO is coated with carbon, its toxicity decreases and if CdO applications are industrial waste, it should be ensured that they do not come into contact with people by physical and respiration [16,17].

CdO from transparent conductive oxides is a promising photovoltaic material [1,18,19]. Even if pure, this material has the high electrical conductivity, and the high optical transmittance in the solar spectrum [1,20]. Reddy et al [21] have point out that the optical transmittance and an electrical conductivity of CdO films could be 85% and up to  $5 \times 10^4 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ , respectively. CdO can be characterized by very low resistivity ( $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) [22]. The energy band gap values of CdO, a n type degenerate semiconductor, ranges from 2.3 to 2.7 eV [23,24,25]. Two indirect band gaps of these materials are ranges of 1.18 to 1.2 eV and 0.8 to 1.12 eV [25]. CdO possesses the high refractive index ( $n_o = 2.49$ ) because of high electrical conductivity [26,27]. The optical and electrical properties of CdO with the atomic radius (0,097 nm) and the ion-storey properties can be adjusted.

CdO film can be produced with vacuum evaporation [28,29], dc reactive magnetron sputtering [30], pulse laser deposition (PLD) [31,32], chemical bath deposition [33], metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) [34,35] spray pyrolysis [36,37] and sol-gel technique [38,39]. Among these techniques, the spray pyrolysis technique has lower cost and suitable properties [40]. The spray pyrolysis method is a simple and economic method, and allows the deposition on the large area without vacuum [41]. It's also provides the production of materials in the different band gaps during deposition processes. However, the spraying process is influenced by the changes in the droplet size due to the thermal behaviour depending on the droplet mass. The ultrasonic spray pyrolysis technique possesses the higher deposition rate, more homogeneous particle composition with controlling of particle size and better thickness uniformity deposition over a large area than the spray pyrolysis technique [42]. For these

reasons, the ultrasonic spray pyrolysis technique is preferred in this work.

Pure CdO film generally shows low resistivity due to the native defects of oxygen vacancies and the cadmium interstitials. High ionic radius impurities, such as F, In, Ga, while producing solar cells and diodes are suitable for reducing impurity diffusion in the pn junction [43]. Cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  ion (0.097 nm) have a ionic radius longer than that of  $\text{Ga}^{3+}$  (0.062 nm). The Ga dopant compresses the CdO lattice lighter than other dopants and also allows it to be preferred because of its low concentration [43]. Eventually CdO with doping Ga can reduce its resistivity, thereby increasing its conductivity. Moreover, very little work has on gallium-doped CdO films [44,45]. Therefore, the aim of this work has been tried to research the characteristic of CdO films by Ga doping.

## 2. Material and Method

The ultrasonic spray pyrolysis technique were used to depositing the films on microscope glass substrates ( $10 \times 12 \times 1 \text{mm}^3$ ). Undoped CdO sample was obtained aqueous 0.1 M  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and 0.1 M gallium nitrate hydrate  $\text{GaN}_3\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  was used as Ga sources. Doping was achieved by adding  $\text{GaN}_3\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  at different concentrations (2%, 4%, 6% and 8%) to spraying solution. Substrates were heated by an electrical heater formed quartz lamps and up to  $275 \pm 5$  °C.

The optimized experimental parameters such as spray nozzle-substrate distance, spray times, precursor solutions and the pressure of carrier gas were taken stationary as 30 cm, 10 min, 50 ml and 0.2 kg/cm<sup>2</sup>, respectively. When the spraying process is finished, after the precursor solution, carrier gas and heater were closed, and the glass substrates were left to cooling for 4-5 hours in air atmosphere.

For each doped concentration, the produced films are researched to characterize. The film thicknesses are determined in the range of 178 to 235 nm using PHE-102 spectroscopic ellipsometer (250–2300 nm). The D8 Advance Bruker model x-ray spectrophotometer with  $\text{CuK}_\alpha$  radiation (1.5406 Å) were used to analyse the crystal structures of samples. The crystallinity levels of films were determined the lattice constant, the texture coefficient and the crystallite size. Shimadzu UV-VIS 1200 Model spectrophotometer is used to analyse the absorption and transmittance spectrums of samples, and used to determine the band gap values of films. I-V measurements are investigated at room temperature under light conditions by four point probe method using Keithley Model 2400 dc device. Hewlett Packard 4140B Model pA Meter/DC voltage source is used to determine the DC conductivities by two point probe method.

**Table 1.** The data obtained from XRD patterns.

| Material        | 2θ      | d(Å)    | a(Å)    | TC(111) | D(nm)  | $\delta \times 10^{-3}(\text{nm})^{-2}$ |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|--------|---|
| PDF 03-065-2908 | 33.042  | 2.70899 | 4.69180 | -       | -      | -                                       |
| CdO             | 33.1098 | 2.7034  | 4.68935 | 1.67154 | 22.603 | 1.957                                   |
| CdO:Ga 2%       | 33.1683 | 2.69879 | 4.65885 | 1.66324 | 22.607 | 1.957                                   |
| CdO:Ga 4%       | 33.0709 | 2.70652 | 4.68783 | 1.7897  | 24.886 | 1.615                                   |
| CdO:Ga 6%       | 33.0514 | 2.70807 | 4.6905  | 1.638   | 22.599 | 1.958                                   |
| CdO:Ga 8%       | 33.0514 | 2.70807 | 4.6905  | 1.77541 | 24.885 | 1.615                                   |

### 3. Results

#### 3.1. Structural Properties of CdO:Ga Films:

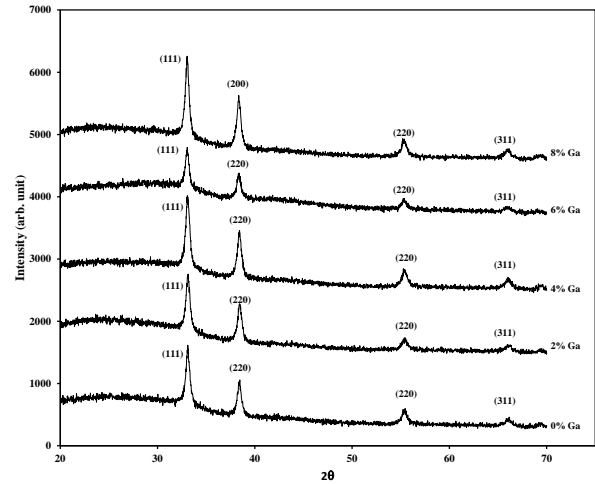
The structural properties of films are investigated with XRD patterns in 2θ range of 20–70°, shown in Fig. 1. It is seen from Fig.1 that the polycrystalline nature of CdO and Ga doped CdO has cubic structure basis of PDF Card No: 03–065–2908 data. Fig. 1 also indicates that the face center cubic CdO and on the CdO:Ga films have the planes of (111), (200), (220) and (311). The preferential orientation in the previously reported works for Ga doped CdO films is indicated as preferential growth along (200) plane. [43]. However in this work, XRD patterns obtained for samples are seen that films have preferential growth along (111) direction. The preferential growth orientation may vary with the nature of doped, minimum surface energy plane and experimental parameters [43]. No peaks of any phase were observed in the films due to the addition of gallium to the calcium oxide films. The shift of 2θ value in the XRD patterns indicates the presence of Ga in the CdO films (Table 1). Furthermore it is observed that the intensities of all plane were increased by increase of gallium doping up to 4 at%, which then decreased in 6% and again increased in 8%.

For the comparison of the observed and standard d and a values of the deposited CdO and CdO:Ga films are given in Table 1. As shown in Table 1, the lattice constants of pure and Ga doped CdO are very small different from PDF card and decreased with increase in Ga concentration. The very small change in lattice parameter is related to input Ga<sup>3+</sup> ions into the crystalline structure of CdO. Because Ga<sup>3+</sup> ionic radius is the smaller than that of Cd<sup>2+</sup> ion. Thus it is considered that Ga<sup>3+</sup> ions changes with Cd<sup>2+</sup> ions in the lattice at lower Ga concentrations. When Ga concentration exceeds at 4%, most of the doped Ga ions are in interstitial of CdO lattice rather than lattice sites [43,45].

The crystalline size is identified by using the following Scherer's formula

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where β is the full width at half-maxima (FWHM) of a diffraction peak expressed in radians and λ is the x-ray wavelength (1.5406 Å). For different Ga concentrations, the crystallite sizes and dislocation densities are tabulated in Table 1. The crystallite size is influenced by the experimental parameters: substrate temperature, spray rate, growth atmosphere, concentration of the solution etc. Therefore, it is difficult to obtain the uniform crystallite size of the films. In Table 1, it is observed that the crystallite size increases by increasing of Ga

**Figure 1.** XRD patterns of CdO:Ga films.

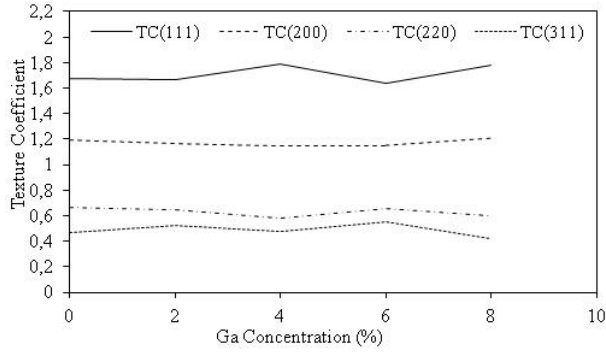
doped except for CdO film with Ga doped at 6%. The deviation of texture coefficient (TC) from unity indicates the preferred growth. The preferential orientations of films for all the planes are examined using below equation [5]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_o(hkl)}{\frac{1}{N} \sum I(hkl)/I_o(hkl)} \quad (2)$$

where TC(hkl) is the texture coefficient of (hkl) plane, I is the measured intensity, I<sub>o</sub> is the standard intensity of plane (hkl) taken from the PDF card and N is the number of reflections observed in x-ray diffraction pattern. Fig. 2 is illustrated the variation of TC(hkl) with the gallium concentration for obtained planes. Although TC(200) and other values show nearly stability in the complete range, TC(111) indicates the increase up to 4% and in 8%. If it is in 6%, TC(111) shows quite remarkably decreasing. This indicates the

effect of gallium concentration on crystal orientation. TC(111) values for Ga concentrations in range of 0–8% are given at Table 1.

The dislocation density ( $\delta$ ) defines the amount of defects in films. The formula suggested by Williamson and Smallman is used to obtain the dislocation density of films [46];



**Figure 2.** Variation of texture coefficient with the gallium concentrations.

$$\delta = \frac{\tau}{D^2} \quad (3)$$

where  $\delta$  is dislocation density and  $\tau$  is dislocation factor. For the minimum value of  $\delta$ , it is taken as  $\tau = 1$  [34]. The smaller  $\delta$  value, the better crystallization shows [47]. It is also observed that the 4% and 8% Ga doped CdO films have better crystallization on comparison with other (Table 1).

### 3.2. Optical Properties of CdO:Ga Films

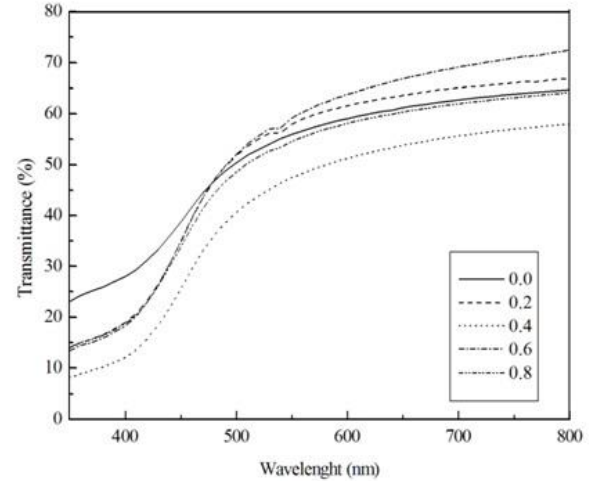
The transmission spectra of CdO and CdO:Ga films in Figure 3 is seen that their transmittances are low at short wavelengths and high at long wavelengths. It is seen in Fig. 3 that the transmittance of CdO film increased from 50% to 72% with Ga-doping. Thus the films behave as an opaque material. This considers that the obtained films exhibit a good optical quality because of low scatter or absorption losses.

The energy values of photons of incident light are enough to exceed the energy band gap, if they equal to or bigger than the band gap values of CdO films. It can be utilized to determine the optical band gap of semiconductor films from the absorbing spectrum. The absorption coefficient obtained from absorbance spectra is used to have the detailed information about energy band gaps. Considering that this transition remains stable at the absorption side, the absorption coefficient can be taken as a function of photon energy of the incident light as;

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

where  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $h\nu$  is the photon energy,  $E_g$  is the optical band gap and  $B$  is the slope of Tauc edge called the band tailing parameter.

In Equation (4),  $n=1/2$ ;  $3/2$ ;  $2$ ;  $3$  are for a direct allowed transition, a direct forbidden transition, an indirect allowed transition and an indirect forbidden transition, respectively [48,49]. The band gap of film is determined as direct from linearity of the plots of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  and as indirect from linearity of the plots of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $(h\nu)$ . From plots the band gap is obtained by extrapolating the linear portion of curve to the zero of  $(\alpha h\nu)^2$  or  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ . Fig. 4 shows



**Figure 3.** The transmittance spectra of CdO:Ga films.

the typical  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  graph of cadmium oxide and Ga doped cadmium oxide films, obtained as direct band gap,  $n=1/2$ .

In Fig. 4, it is seen that the band gap of cadmium oxide film increases with doping gallium. The band gap of CdO film are slightly smaller than that of CdO:Ga films. The band gap value of pure CdO film is 2.50 eV and further it increases up to 2.66 eV with increasing Ga concentration from 2% to 8%. The increase of band gap of films with Ga contribution can be stated as the blue shift of absorption edge defined by Burstein-Moss (B-M) effect. This shift is that in degenerated n-type semiconductors, the optical absorption edge is shifted to higher energy. But it is seen that the value of band gap decreases in doping 8% in comparison the other doped films (Table 2). The trend of decreasing on  $E_g$  may be explained to the band shrinkage effect. This effect occurs as a result of electron-dopant interactions, electron-electron Coulomb interactions and exchange interactions in the conduction band by virtue of increasing of carrier concentration [50,51].

### 3.3. Electrical Properties of CdO:Ga Films

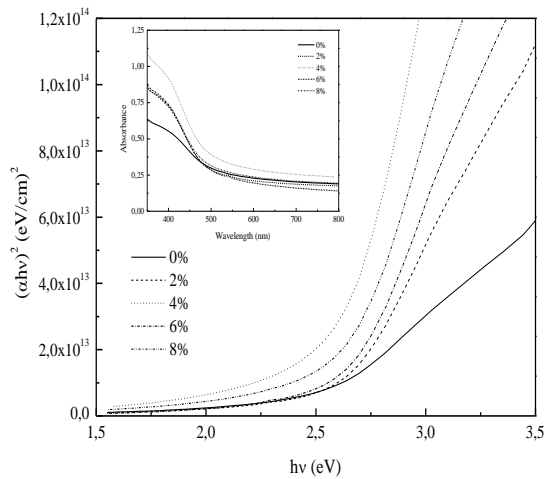
To investigate the electrical properties of films, I-V characteristics, conductivity and resistivity values of films are measured using four-point probe and the two-probe methods at room temperature in light condition, respectively.

It can be injected to semiconductor sufficiently electrons with an applied electric field to contact.

Space charge limited (SCL) current is observed in metal–semiconductor–metal structures with the ohmic contact property. It should be sent to enough carriers for the occurring of SCL current in semiconductors. SCL current varies according to the crystalline defects and impurities. The energy levels of impurities locate in the forbidden band gap, and act as a trap. Traps above and below Fermi energy level are called by the deep trap and shallow trap, respectively. The SCL current behaves differently according to the shallow and deep traps. I–V characteristic of a semiconductor, depending on the expression  $I \propto V^m$ , shows  $m = 1$  for the ohmic transmission and  $m = 2$  for the SCL transmission characteristic [24]. Figure 5 shows I–V plots of CdO films for different Ga concentrations at room temperature in light condition. I–V plots of films shown in Fig. 5 are achieved with two–probe method. In the two–probe method, the contact is made with silver paste, and the contact–distance and the distance between two contacts for all films are measurement as  $\sim 1$  mm and as  $\sim 5$  mm, respectively. It is determined the current values

**Table 2.** The energy band gap values of CdO and CdO:Ga films.

| Films  | Doping (%) | $E_g$ (eV) |
|--------|------------|------------|
| CdO    | 0          | 2.50       |
| CdO:Ga | 2          | 2.62       |
| CdO:Ga | 4          | 2.63       |
| CdO:Ga | 6          | 2.66       |
| CdO:Ga | 8          | 2.60       |



**Figure 4.**  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$  plots of CdO:Ga films: Inset: Absorbance spectra of CdO:Ga films.

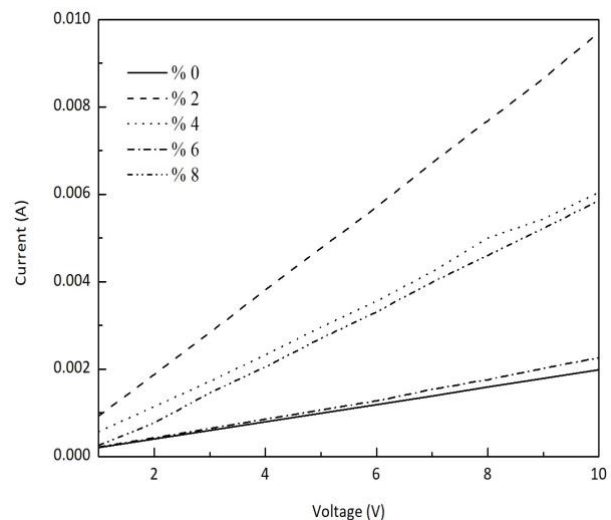
corresponding to the voltage applied between contacts material with two metal contacts in semiconductor. As can be seen from this figure, the ohmic conduction is dominant in 1–10V voltage range because the slope is smaller than 1. I–V slopes of CdO, 2%, 4%, 6% and 8% Ga doped CdO films possess about to 1. In this ohmic region, more free carriers is injected from metal contact to semiconductor. It was seen from

I–V characteristic that these films have not got trapped structure.

It is observed by four–point probe method that the resistivity of all CdO films decreases with doping gallium. It is seen that as gallium is incorporated to CdO films, the electrical resistivity of films generally decreases. This decrease in resistivity with Ga doping is due to increase in grain size, reduction in grain boundary scattering, and thereby increased conductivity. Hence a decrease of donor sites trapped at dislocations and grain boundaries was lead to an enhanced crystallinity. The reason for this can be attributed to the increase in free–electron concentration with gallium doping in CdO film [44]. We obtained that the best conductivity was at 4% and 8% Ga doping of CdO films (Table 3). This can be explained by possessing lower dislocation densities and better crystallizations of these two films than other films. Dakhel was observed the better conductivity in 6% CdO:Ga film [25]. We suggest that this difference is due to the use of different production methods. Also, produced films in Dakhel’s study [25] were annealed and so films may be lose some oxygen vacancies, and this can change the conductivity of CdO.

**Table 3.** The calculated values of DC conductivities and resistivity of films using four–point probe method.

| Films     | Four–Point Probe Method |                                |
|-----------|-------------------------|--------------------------------|
|           | $\rho(\Omega\text{cm})$ | $\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$ |
| CdO       | $3.668 \times 10^{-2}$  | $0.2276 \times 10^1$           |
| CdO:Ga 2% | $1.123 \times 10^{-2}$  | $0.8904 \times 10^2$           |
| CdO:Ga 4% | $5.209 \times 10^{-3}$  | $1.8680 \times 10^2$           |
| CdO:Ga 6% | $6.190 \times 10^{-2}$  | $1.6136 \times 10^1$           |
| CdO:Ga 8% | $7.986 \times 10^{-3}$  | $1.2521 \times 10^2$           |



**Figure 5.** The I–V characteristics of CdO and CdO:Ga films.

#### 4. Discussion and Conclusion

Ultrasonic spray pyrolysis method was used to produce the pure and CdO:Ga samples. The structural properties of produced films were determined by examining the XRD patterns of films. It has been seen

that all films possess the cubic polycrystalline structure. The preferential growth of all films have along the (111) direction and no extra peaks due to the addition of gallium were observed. However it was seen that the intensity of (111) peak increased with increasing Ga concentration doped to CdO. Nevertheless, we observed that the intensities of all peaks decrease on 6 % gallium doping (Fig.1). Ga might also be occupying lattice along with interstitial sites.

The grain size of CdO doped 6% Ga is smaller than others and accordingly it possesses the highest density. In response to the highest transmittance, it was observed that this film (CdO: Ga 6%) has the highest energy band gap. In the analysis of electrical properties of films, gallium doping decreases the resistivity of CdO and correspondingly increases the conductivities of the films. Because this increase in the conductivity can be explained to a decrease in grain size and an increase in grain boundary scattering. The best conductivity was obtained with 4% and then 8% Ga doping of CdO films (Table 3). The obtained results, CdO films doped Ga at 4% and 8% are preferably available as a transparent conducting oxide layer for optoelectronic and photovoltaic devices.

### Acknowledgment

This research was supported by the Research Fund of Dumlupinar University, Kutahya, Turkey (Project No: 2011-5). Authors would like to thank Assoc. Prof. A. Senol Aybek of Anadolu University of Science Faculty for XRD spectra measurements and Prof. Ferhunde Atay and Assoc. Prof. İdris Akyüz of Eskişehir Osmangazi University of Science and Art Faculty for spectroscopic ellipsometry measurements.

### References

- [1] Yildirim, M.A., Ates, A. 2009. Structural, optical and electrical properties of CdO/Cd(OH)<sub>2</sub> thin films grown by the SILAR method. *Sensors and Actuators A*, 155, 272-277.
- [2] Kumaravel, R., Ramamurthi, K., Krishnakumar, V. 2010. Effect of indium doping in CdO thin films prepared by spray pyrolysis technique. *J. Phys. Chem. Solid*, 71, 1545-1549.
- [3] Ferro, R., Rodriguez, J. A. 1999. Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 347, 295-298.
- [4] Ghosh, P.K., Maity, R., Chattopadhyay, K. K. 2004. Electrical and optical properties of highly conducting CdO:F thin film deposited by sol-gel dip coating technique. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 81, 279-289.
- [5] Deokate, R. J., Pawar, S. M., Moholkar, A. V., Sawant, V. S., Pawar, C. A., Bhosale, C. H., Rajpure, K. Y. 2008. Spray deposition of highly transparent fluorine doped cadmium oxide thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 254, 2187-2195.
- [6] Carballeda-Galicia, D. M., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, O., Jimenez-Sandoval, S., Torre -Delgado, G., Zuniga-Romero, C. I. 2000. High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 371, 105-108.
- [7] Li, X., Gessert, T., DeHart, C., Barnes, T., Moutinho, H., Yan, Y., Young, D., Young, M., Perkins, J., Coutts, T. 2001. A Comparison of Composite Transparent Conducting Oxides Based on the Binary Compounds CdO and SnO<sub>2</sub>, in NCPV Program Review Meeting, Colorado, ABD, 255-256.
- [8] Velusamy, P., Ramesh Babu, R., Ramamurthi, K., Elangovan, E., Viegas, J., Sridharan M. 2018. Gas sensing and opto-electronic properties of spray deposited cobalt doped CdO thin films, *Sensors and Actuators B*, 255, 871-883.
- [9] Chaari, M., Ben Belgacem, R., Matoussi, A. 2017. Impedance analysis, dielectric relaxation and modulus behaviour of ZnO-Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 49-56.
- [10] Chang, S. H., Cheng, H-M., Tien, C-L., Lin, S-C., Chuang, K-P. 2014. Optical, electrical and mechanical properties of Ga-doped ZnO thin films under different sputtering powers, *Optical Materials* 38, 87-91.
- [11] Djessas, K., Bouchama, I., Gauffier, J. L., Ben Ayadi, Z.. 2014. Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells, *Thin Solid Films*. 555, 28-32.
- [12] Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Kahol, P.K. 2011. Low temperature processed highly conducting, transparent, and wide bandgap Gd doped CdO thin films for transparent electronics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4146-4149.
- [13] Gurumurugan, K., Mangalaraj, D., Narayandass, Sa.K. 1995. Structural characterization of cadmium oxide thin films deposited by spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth*, 147, 355-360.
- [14] Kul, M., Zor, M., Aybek, A.Ş., Irmak, S., Turan, E. 2007. Electrical and optical properties of fluorine-doped CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 91(2007), 882 - 887.
- [15] Li, Y., Zhang, T. J., Song, Y. L., Ji, P. F., Zhou, F. Q., Tian, M. L., Wen, N., Yuan, S. Q. 2018. Photoluminescence and electrical properties from CdO/Cd-nanocrystallites on Cd foil, *Journal of Luminescence*, 203, 396-400.

- [16] Sreekanth, T. V. M., Pandurangan, M., Dillip, G. R., Kim, D. H., Lee, Y. R. 2016. Toxicity and efficacy of CdO nanostructures on the MDCK and Caki-2 cells, *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 164, 174–181.
- [17] Balmuri, S. R., Selvaraj, U., Kumar, V. V., Anthony, S. P., Tsatsakis, A. M., Golokhvast, K. S., Raman, T. 2017. Effect of surfactant in mitigating cadmium oxide nanoparticle toxicity: Implications for mitigating cadmium toxicity in environment, *Environmental Research*, 152, 141–149.
- [18] Dantus, C., Rusu, G.G., Dobromir, M., Rusu, M. 2008. Preparation and characterization of CdO thin films obtained by thermal oxidation of evaporated Cd thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 2665–2670.
- [19] Vigil, O., Cruz, F., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., Vaillant, L., Santana, G. 2001. Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Chem. Phys.*, 68, 249–252.
- [20] Ferro, R., Rodriguez, J.A. 2000. Influence of F-doping on the transmittance and electron affinity of CdO thin films suitable for solar cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 64, 363–370.
- [21] Reddy, R., Shanthini, K. T., Jhonston, G. M. D., Miles, P. W. 2003. Highly transparent and conducting CdO films grown by chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 427, 397–400.
- [22] Gupta, R. K., Ghosh, K., Patel, R., Kahol, P. K. 2009. Wide band gap  $\text{Cd}_{0.83}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  thin films by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 4466–4469.
- [23] Dakhel, A. A. 2008. Influence of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdO:Tl thin films, *Thin Solid Films*, 517, 886–890.
- [24] Yakuphanoglu, F. 2010. Nanocluster n-CdO thin film by sol-gel for solar cell applications, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 1413–1419.
- [25] Dakhel, A. A. 2009. Influence of dysprosium doping on the electrical and optical properties of CdO thin films, *Solar Energy*, 83, 934–939.
- [26] Askarinejad, A., Morsali, A. 2008. Syntheses and characterization of  $\text{CdCO}_3$  and CdO nanoparticles by using a sonochemical method, *Mater. Lett.*, 62, 478–482.
- [27] Krishna Kumar, V., Ramamurthi, K., Elangovan, E. 2004. Preparation of  $(\text{CdO})_{1-x}(\text{PbO})_x$  and  $(\text{CdS})_{1-x}(\text{PbS})_x$  thin films by spray pyrolysis technique and their characterization, *State. Comm.*, 132, 673–677.
- [28] Dakhel, A. A. 2009. Bandgap narrowing in CdO doped with europium, *Opt. Mater.*, 31, 691–695.
- [29] Dakhel, A. A. 2009. Influence of annealing in nitrogen on the structural, electrical, and optical properties of CdO films doped with samarium, *Mater. Chem. Phys.*, 117, 284–287.
- [30] Ma, D., Ye, Z., Wang, L., Huang, J., Zhao B. 2003. Deposition and characteristics of CdO films with absolutely (200)-preferred orientation, *Mater. Lett.*, 58, 128–131.
- [31] Chang, Q., Chang, C., Zhang, X., Ye, H., Shi, G., Zhang, W., Wang, Y., Xin, X. Q., Song, Y. 2007. Enhanced optical limiting properties in suspensions of CdO nanowires, *Optic Comm.* 274, 201–205.
- [32] Zheng, B. J., Lian, J. S., Zhao, L., Jiang, Q. 2010. Optical and electrical properties of In-doped CdO thin films fabricated by pulse laser deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 2910–2914.
- [33] Salunkhe, R. R., Shinde, V. R., Lokhande, C. D. 2008. Liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of nanocrystalline CdO thin films prepared by chemical route: Effect of molarities of precursor solution, *Sensors Actuators B*, 133, 296–301.
- [34] Zhao, Z., Morel, D. L., Ferekides, C. S. 2002. Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films.*, 413, 203–211.
- [35] Li, X., Yan, Y., Mason, A., Gessert, T.A., Coutts, T. J. 2001. High Mobility CdO Films and Their Dependence on Structure, *Electrochem. Solid. State. Lett.*, 4(9), C66–C68.
- [36] Khan, M. K. R., Rahman, M. A., Shahjahan, M., Rahman, M. M., Hakim, M. A., Saha, D. K., Khan, J. U. 2010. Effect of Al-doping on optical and electrical properties of spray pyrolytic nanocrystalline CdO thin films, *Curr. Appl. Phys.*, 10, 790–796.
- [37] Akyuz, I., Kose, S., Ketenci, E., Bilgin, V., Atay, F. 2011. Optical, structural and surface characterization of ultrasonically sprayed CdO:F films, *J. Alloy. Comp.*, 509, 1947–1952.
- [38] Aksoy, S., Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M. 2009. Effect of heat treatment on physical properties of CdO films deposited by sol-gel method, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 34, 5191–5195.
- [39] Santos-Cruz, J., Torres-Delgado, G., Castanedo-Perez, R., Zuniga-Romero, C. I., Zelaya-Angel, O. 2007. Optical and electrical characterization of fluorine doped cadmium oxide thin films prepared by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 515, 5381–5385.



- [40] Aydogu, S., Sendil, O., Coban, M. B. 2012. The Optical and Structure Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique, *Chin. J. Phys.*, 50(1), 89–100.
- [41] Bilgin, V., Kose, S., Atay, F., Akyuz, I. 2005. The effect of substrate temperature on the structural and some physical properties of ultrasonically sprayed CdS films, *Mater. Chem. Phys.*, 94, 103–108.
- [42] Kul, M., Aybek, A. S., Turan, E., Zor, M., Irmak, S. 2007. Sol. Effects of fluorine doping on the structural properties of the CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Energ. Mater. Sol. Cell.*, 91, 1927–1933.
- [43] Deokate, R. J., Salunkhe, S. V., Agawane, G. L., Pawar, B. S., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Moholkar, A. V., Kim, J. H. 2010. Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed nanosized gallium doped CdO thin films, *J. Alloy Comp.*, 496, 357–363.
- [44] Moholkar, A. V., Agawane, G. L., Sim, Kyu-Ung, Kwon, Ye-bin., Rajpure, K. Y., Kim, J. H. 2010. Influence of deposition temperature on morphological, optical, electrical and opto-electrical properties of highly textured nanocrystalline spray deposited CdO:Ga thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 93–101.
- [45] Dakhel, A. A. 2008. Correlated transport and optical phenomena in Ga-doped CdO films, *Solar Energy*, 82, 513–519.
- [46] Williamson, G. B., Smallman, R. C. 1956. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. *Philosophical Magazine*, 1, 34–36.
- [47] Ergin, B., Ketenci, E., Atay, F. 2009. Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 5249–5254.
- [48] Pankove, J.I. 1971. *Optical Processes in Semiconductors*, in Princeton Press, New Jersey, 1971.
- [49] Mott, N. F., Davis, E. A. 1971. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London, 1971.
- [50] Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., Demirci B. 2008. Polycrystalline indium-doped ZnO thin films: preparation and characterization, *Journal of Optoelectronics and Advance Materials*, 10, 2592–2598.
- [51] Dou, Y., Fishlock, T., Egdell, R. G., Law, D. S. L., Beamson G. 1997. Band-gap shrinkage in n-type-doped CdO probed by photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B.*, 55(20), R13 381–384.

## Organofosfatlı Pestisitlerin Pilot Ölçekli Sulak Alan Reaktörlerinde Gideriminin İncelenmesi

Çağrı ŞAHİN<sup>1,2</sup>, M. Ekrem KARPUZCU\*<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Urla, İzmir  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8886-6698>)

<sup>2</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6245-9621>)

(Alınış / Received: 28.08.2018, Kabul / Accepted: 15.02.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Organofosfatlı pestisitler,  
Sulak alanlar,  
Tarımsal kirlilik,  
Pilot ölçekli reaktör,  
Meriç – Ergene havzası

**Özet:** Modern tarımın yaygınlaşmasıyla birlikte dünyada pestisit kullanımı artmıştır. Birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de aşırı ve bilinçsizce pestisit kullanımı sonucunda su ve toprak ortamında giderek artan miktarlarda pestisit kirlenmesi görülmektedir. Meriç- Ergene Havzası'nda bulunan ve etrafında yoğun bir şekilde çeltik tarımı yapılan Meriç Deltası sulak alanları da bu kirlenmenin görüldüğü bölgelerden biridir. Bu çalışma kapsamında, Meriç Deltası sulak alanlarından numuneler alınarak organofosfatlı pestisitlerin akıbeti incelenmiştir. Sulak alanları temsil etmesi amacıyla pilot ölçekli reaktörle çalışılmış, seçilen 4 organofosfatlı pestisit (Chlorpyrifos, Dichlorvos, Fenthion, Diazinon) için biyolojik ayrışma ve adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Pilot ölçekli sistemde, seçilen pestisitlerin yarı ömürleri belirlenmiş ve bitki ve sediment üzerine adsorpsiyon miktarları ölçülmüştür. Aynı zamanda pestisitlerin yeraltı suyuna sızma potansiyelleri GUS ("Groundwater Ubiquity Score" / "Yeraltı Suyunda Mevcudiyet Katsayısı") kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar serbest yüzey akışlı yapay sulak alan sistemlerinin organofosfatlı pestisitlerin giderimindeki etkinliğini ortaya koymuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, organofosfatlı pestisitlerin giderimi için önerilen yapay sulak alanların tasarımı için yol gösterici niteliktedir.

## Investigating Fate of Organophosphate Pesticides in Pilot Scale Wetland Reactors

### Keywords

Organophosphate pesticides,  
Wetlands,  
Agricultural pollution,  
Mesocosms,  
Meriç- Ergene basin

**Abstract:** With the widespread use of modern agriculture, the use of pesticides in the world has increased. As in many countries, pesticide pollution has increasingly been observed in Turkey due to excessive and unconscious use of pesticides. Meric Delta, located in the Meric-Ergene Basin and receiving agricultural drainage from paddy fields, is one of the regions subject to pesticide pollution. In this study, samples were taken from the wetlands in Meric Delta and the fate of four organophosphate pesticides (Chlorpyrifos, Dichlorvos, Fenthion, Diazinon) was investigated in a pilot scale wetland reactor. In the pilot scale reactor set up to represent wetlands in Meric-Ergene Basin, half-lives and adsorption amounts of pesticides to plants and sediments were determined. Additionally, the potential of pesticides for leaching to the groundwater has been determined by calculating GUS ("Groundwater Ubiquity Score"). The results showed the effectiveness of free surface flow constructed wetlands in organophosphate pesticide removal. The results of this study provide key guidelines for the design of constructed wetlands for the mitigation of organophosphate pesticides.

### 1. Giriş

Modern tarımın yaygınlaşmasıyla kullanımı artan pestisitler (tarım ilaçları), bugün çevreye fazlasıyla yayılmış durumdadır. Bunlardan birçoğu tehlikeli ve zehirli olarak kabul edilen kirlenici maddelerdendir

[1]. Pestisitlerin çevrede uzun süre aktif kalmaları, biyolojik birikme eğilimleri ve hedef olmayan türlere olan etkileri sağlık ve ekosistem açısından büyük tehlike oluşturmaktadır. Pestisitlerin çevreye istenmeyen biçimde yayılmasında en önemli faktörlerden biri tarımsal kaynaklı yüzey akışıdır.

\*İlgili yazar: [karpuzcu@itu.edu.tr](mailto:karpuzcu@itu.edu.tr)

İlaçlama sonrası sulanan veya yağış alan tarımsal arazilerden kaynaklanan yüzey akışı, çözünmüş halde bulunan veya ince partiküllere adsorbe olmuş pestisitleri yüzey sularına taşımakta ve burada yaşayan balıklara ve diğer su canlılarına zarar vermektedir [2]. Aynı zamanda toprak matrisine adsorbe olmayan pestisit türlerinin yeraltı suyuna sızma eğilimleri bilinmekte olup, yeraltı suyundan yüzeysel sulara taşınımı ve sucul ekosistem üzerinde etkileri değerlendirilmektedir [3].

Zirai mücadelede dünya çapında geniş bir kullanıma sahip olan organofosfatlı pestisitler (OP), ülkemizde de yaygın olarak kullanılmaktadır [4, 5]. Türkiye’de senelik 30.000 tonun üzerinde pestisit kullanılmaktadır. Kullanılan pestisitlerin %47’sini böcek ilaçları (insektisitler) oluşturmaktadır [6]. Günümüzde kullanılan insektisit grubu üyelerinin büyük çoğunluğu organofosfatlı bileşiklerdir [5]. OP’lerin çoğu biyolojik ayrışma eğilimi yüksek olan bileşiklerdir. Bu nedenle OP’ler, DDT gibi organoklorlu pestisitlerin yerini almışlardır. Ancak, özellikle memeliler üzerinde oluşturdukları yüksek akut toksisite nedeniyle kullanımları tartışılmaktadır [7]. Türkiye’de pestisit kaynaklı zehirlenmelerin yaklaşık %21’inin, Amerika Birleşik Devletleri’nde (ABD) ise %33’ünün kaynağı organofosfatlı pestisitlerdir [8]. Bu veriler göz önüne alındığında, organofosfatlı pestisitlerin çevreye yayılmasının önlenmesi ve etkin bir biçimde kontrolünün ve gideriminin sağlanması gerektiği açıktır.

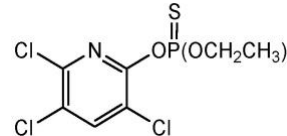
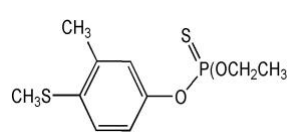
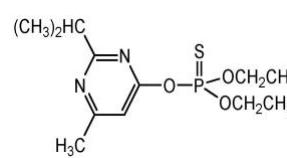
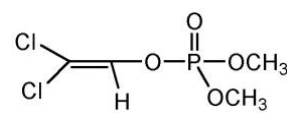
Bu projede çalışma alanı olarak seçilen Meriç-Ergene Havzası, Türkiye’nin önemli tarım bölgelerinden biridir. Türkiye’deki pirinç üretiminin %54’ü bu bölgeden karşılanmaktadır [9]. Meriç Nehri’nin Ege Denizi’ne döküldüğü yerde bulunan Meriç Deltası sulak alanı, uluslararası öneme sahip bir sulak alan ekosistemidir. Sulak alan sınırları içerisinde bulunan Gala Gölü, Pamuklu Göl ve çevresindeki 2369 ha genişliğindeki alan, 1991 yılında “Tabiatı Koruma Alanı” ilan edilerek “Milli Parklar Kanunu” kapsamına girmiştir. Sulak alan çevresinde yoğun bir şekilde çeltik tarımı yapılmaktadır. Tarım arazilerinden gelen sulama suları içerisinde bulunan yüksek miktardaki gübre ve pestisitler, Meriç Nehri’ne ve diğer su kaynaklarına ulaşmakta, havzadaki ekosistemi ve su kalitesini tehdit etmektedir. Öterler (2009) tarafından Gala Gölü’nde yapılan bir çalışmada, su fazında toksisite değerlerini aşan miktarlarda organofosfatlı pestisitlere rastlanmıştır. Bu pestisitlerin hidrofobik yapıları göz önüne alındığında, su fazında ölçülen konsantrasyonlardan çok daha fazlasının sediment fazında bulunması beklenmektedir. Bu durum, havzadaki su kaynaklarının içinde bulunduğu tehlikenin boyutlarını ortaya koymaktadır.

Tarımsal faaliyetler sonucu çevreye yayılan kirleticiler, yüzey akışları ile yerüstü sularına doğrudan karışmaktadır. Bu durumu engellemek ve etkili bir pestisit giderimi sağlamak için doğal ve yapay sulak alanlar, özellikle Avrupa ve Amerika’da yaygın

olarak kullanılmaya başlanmıştır [10-18]. Sulak alanlar, inşaat maliyetinin düşük olması ve işletilmesinde kalifiye teknik eleman gerektirmemesi nedeniyle, arazinin müsait olduğu yerlerde kirletici gideriminde büyük avantaj sağlamaktadırlar [19, 20]. Sulak alanlarda OP’lerin giderimi, bitki ve sediment yüzeyine adsorpsiyon, biyolojik ve kimyasal ayrışma süreçleriyle sağlanır. Bu mekanizmalardan hangisinin daha etkin rol oynayacağı söz konusu pestisit fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır.

Orman ve Su İşleri Bakanlığı tarafından 2013 yılında, “Bitki Koruma Ürünlerinin Kullanımı Neticesinde Meydana Gelen Su Kirliliğinin Tespiti ve Madde veya Madde Grubu Bazında Çevresel Kalite Standartlarının Belirlenmesi Projesi (BİKOP) Çalışma Grubu” kurulmuştur. Bu grubun çalışmaları ışığında, ülkemizde geçmiş yıllarda kullanılan ve kullanılmaya devam eden pestisitler belirlenerek, BİKOP aktif madde karşılaştırma listesi oluşturulmuştur. Bu listede, pestisitlerin yarı ömürleri (kalıcılığı) ve biyobirikim özellikleri göz önüne alınarak önceliklendirme yapılmış, bunun sonucunda “Öncelikli Pestisitler Listesi” adı altında ek bir liste elde edilmiştir. Bu çalışma kapsamında, listede belirtilen pestisitler göz önüne alınarak kullanımı yaygın olan dört organofosfatlı pestisit seçilmiştir. Seçilen organofosfatlı pestisitler ve kimyasal formülleri Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Çalışma kapsamında incelenen organofosfatlı pestisitler.

| Pestisit Adı | Yapısal Formülü   |
|--------------|---|
| Chlorpyrifos |  |
| Fenthion     |  |
| Diazinon     |  |
| Dichlorvos   |  |

Sulak alanlar için kirleticilerin akıbetinin belirlenmesinde pilot ölçekli (mezokozmos) çalışmalar yaygın olarak kullanılmaktadır [21]. Bu tarz çalışmalar yapay sulak alan modelleri için alt yapı oluşturulmasına yardımcı olmaktadır [22]. Pilot ölçekli çalışmalarda sediment içeriği, akış tipi, temas

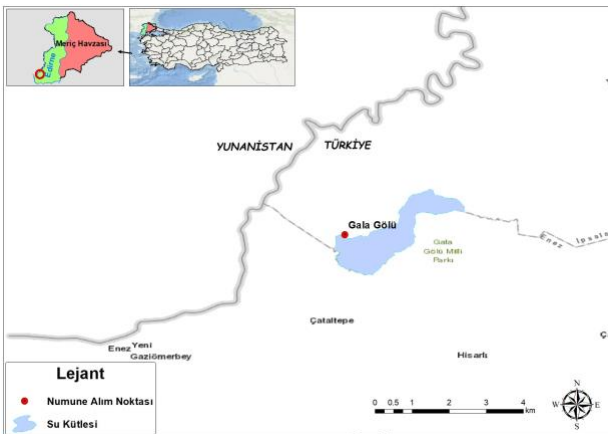
yüzey alanı ve su derinliği gibi parametreler değişkenlik göstermektedir. Bu durum, pilot ölçekli çalışmaların birbirleriyle direk olarak kıyaslanmasını engellemektedir [3]. Farklı pestisit tipleri ve farklı koşullar için farklı tasarım kriterleri mevcuttur [3, 21-25]. Pestisit giderim verimini arttırmak için bitkilendirilmiş şerit destekli pilot ölçekli çalışmalar da kullanılmaktadır. Farklı bitki türlerinin kullanıldığı sistemler OP'lerin giderimi için önemli sonuçlar vermektedir [11, 26-28]. Son yıllarda kullanımı fazla olan OP'ler için pilot ölçekli sistemlerde aerobik şartlar altında 1 ile 48 gün arasında değişen yarı ömürler tespit edilmiştir [1, 29-33].

Bu çalışmanın amacı, (1) ülkemizde kullanımı yaygınlaşmaya başlayan yapay sulak alanların tarım arazilerinden gelen drenaj sularında bulunan organofosfatlı pestisitlerin gideriminde ne derece etkili olduğunun belirlenmesi, (2) drenaj kanallarına yerleştirilen bitkilendirilmiş şerit gibi en iyi uygulama yöntemlerinin, pestisitlerin adsorpsiyon özellikleri göz önüne alınarak giderim verimine olan katkılarının incelenmesi, (3) organofosfatlı pestisitlerin giderimi için önerilen yapay sulak alanların tasarımında yol gösterici niteliğe sahip birtakım kriterlerin ortaya konmasıdır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Çalışma alanı

Saha çalışması kapsamında Meriç-Ergene Havzası'nda yer alan Gala Gölü'nden (koordinatları; 40.769045, 26.167406 ) Eylül 2015 ve Temmuz 2016 tarihleri arasında iki kere olmak üzere sediment numuneleri alınmıştır. Gala Gölü, çevresinde yoğun çeltik tarımı yapılan ve daha önce yapılan çalışmalarda pestisit konsantrasyonu tespit edilen [9, 34] bir sulak alandır.



Şekil 1. Çalışma alanı ve numune alma noktaları

Çalışma sahasından sediment numuneleri 5L hacimli plastik kavanozlara paslanmaz çelik kürek yardımıyla alınmıştır. Kavanozların içinde yaklaşık olarak 10 kg ağırlığında sediment numuneleri bulunmaktadır. Numuneler alınmadan önce plastik kavanozlar biyolojik olarak ayrışabilen özel bir deterjanla (ALCANOX, Inc.) ile üç sefer yıkanmış ve örneklerin

alındığı kürek için de aynı işlemler yapılmıştır. Sediment numuneleri, içinde buz kalıpları bulunan soğutucu kutuya alınıp aynı gün pilot ölçekli reaktörün bulunduğu laboratuvara götürülmüştür.

### 2.2. Kullanılan kimyasallar

Deneylerde kullanılan pestisitler, (Sigma-Aldrich, ABD) şirketinden temin edilmiştir. Fenthion (FTH), Diazinon (DIA) ve Dichlorvos (DDVP) sıvı halde ve 250 mg miktarda, Chlorpyrifos (CPF) ise katı toz halde 100 mg miktarda temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan bu dört pestisit için Merck, Almanya şirketinden temin edilen %99,8 saflık yüzdesine sahip ve gaz kromatografisi standartlarında olan n-hekzan solventi kullanılarak 1g/L'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltiler, 4°C sıcaklığa sahip karanlık bir dolapta saklanmıştır. HPLC cihazında yapılan analizlerde mobil faz içeriğinde bulunan asetonitril solventi (Merck, Almanya) şirketinden temin edilmiştir. %99,9 saflıkta olup HPLC standartlarındadır.

### 2.3. Deneysel yöntemler ve kullanılan cihazlar

Seçilen dört pestisit için analiz ve kalibrasyonu, Shimadzu marka 20A tipi HPLC cihazı ile yapılmıştır. Analizler için Inertsil marka ODS-3V tipi 5µm 4,6 x 250 mm boyutunda bir kolon kullanılmıştır. Mobil faz için asetonitril-su karışımı kullanılan analizlerde, mobil faz oranları analizi yapılan pestisit için polarlık derecesine göre ayarlanmıştır. Analizlerde kullanılan mobil faz (asetonitril-su) oranları; FTH ve DIA için 7:3, DDVP için 3:2 ve CPF için 4:1 olarak belirlenmiştir. Akış süresi 1,4 ml/dk., enjeksiyon hacmi 20µL ve kolon sıcaklığı ise 40°C'dir. 15 dakikalık analiz süresinde, 5 mg/L, 1 mg/L, 0,5 mg/L, 0,1 mg/L, 0,05 mg/L ve 0,01 mg/L konsantrasyonuna sahip pestisit çözeltileri için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. CPF, DDVP, FTH ve DIA için alıkonma süresi sırasıyla 8,16, 7,51, 7,55 ve 8,87 dakika olarak tespit edilmiştir. HPLC analizlerinde UV detektör ile 190-800 nm bandında tarama yapılmış ve CPF, DDVP, FTH ve DIA için maksimum dalga boyları sırasıyla 225 nm, 200 nm, 254 nm ve 246 nm olarak bulunmuştur.

### 2.4. Pilot ölçekli reaktörün kurulumu

Yapılan çalışmalarda sulak alanları en iyi şekilde temsil etmesi amacıyla pilot ölçekli reaktör sistem kullanılmıştır. Yaklaşık 105L hacime sahip iki reaktörden oluşan sistemde, her reaktör (70 cm x 50 cm x 30 cm, Boy x Yükseklik x En) boyutuna sahiptir. Bitişik yerleştirilen iki reaktöre yükleme işlemi pompa sistemleriyle yapılırken, reaktörlerin tahliyesi vana yardımıyla yapılmaktadır. 4 adet 6500 K led ışıklandırma sistemi reaktörlerin 50 cm üstünde olacak şekilde yerleştirilmiş ve bitkilerin günlük metabolik faaliyetlerini yerine getirmeleri amaçlanmıştır. Reaktörler, kesikli reaktör olarak işletilmeye uygun olacak şekilde tasarlanmıştır.

## 2.5. Biyolojik Ayırışma Deneyleri

Biyolojik ayırışma deneyleri için pilot ölçekli sistem kesikli reaktör olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan sediment numuneleri Gala Gölü'nü besleyen drenaj kanallarından alınmış ve reaktörlere 20 cm yüksekliğinde olacak şekilde doldurulmuştur. Ekimi yapılan bitkiler ise, Meriç Delta'sında nadir olarak bulunan narin sulak alan saz bitkisi *Vallisneria spiralis*'dir [35]. Bitkilerin ve alınan sediment numunelerinde bulunan mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetlerini gerçekleştirmek ve büyümelerini sağlamak amacıyla hazırlanan besin maddeleri ile birlikte çalışılacak pestisitleri içeren 20 L hacmindeki çözelti, reaktörde bulunan sediment katmanı üzerine YT600-1J-endüstriyel tip peristaltik pompa (Longer Precision Pump, İngiltere) yardımıyla doldurulmuştur. Pilot ölçekli sistemde kullanılan besleme çözeltisi, Gala Gölü su kalitesi parametrelerine göre düzenlenmiş olup, yapılan literatür çalışmalarına göre dört mevsim boyunca gözlenen ve ortalaması alınan değerleri yansıtmaktadır. Buna göre besleme çözeltisi, 15 L hacminde saf suda 0,005g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,1g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,005g KNO<sub>3</sub>, 2 g NaCl, 0,25g MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 2,25g CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O bileşikleri çözülerek hazırlanmıştır. Çözeltinin pH değeri NaOH ve MOPS çözeltisi ile 8.3'e sabitlemiştir. Konsantrasyonlar teorik olarak hesaplanmıştır. Fosfat ve nitrat konsantrasyonlarının ölçümleri nitrat ve fosfat kiti (Hanna Instrument, ABD) ile yapılmıştır. Bu ölçümlerde, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonu 2,26 mg/L ve P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> konsantrasyonu 0,2 mg/L olarak belirlenmiş ve Gala Gölü su kalitesi parametrelerine uygunluğu teyit edilmiştir. Hanna Instrument (ABD) şirketinden temin edilen iletkenlik cihazı ile pilot ölçekli reaktördeki sulu çözeltinin iletkenliği 2,01 µmho cm<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

Pestisit türleri için başlangıç konsantrasyonu (20 L hazırlanan çözeltide); DIA için 250 µg/L ve diğer üç pestisit için ise 200 µg/L olarak belirlenmiştir. Reaktör tabanını dolduran sediment ile ekimi yapılan bitkiler 24 saat boyunca hazırlanan çözelti ile temas ettirilmiştir. 24 saat sonunda sistemde bulunan çözelti tahliye edilmiş, 1 saat sonrasında pompa sistemiyle tekrar dolmuş yapılmıştır. Pestisitlerin HPLC cihazında tespit limitleri; CPF ve FTH için 1 µg/L, DDVP için 20 µg/L ve DIA için 40 µg/L olarak ölçülmüştür. Bitki ve sediment numunelerinin analizi için reaktörden 0. , 1. , 3. , 5. , 7. , 10. ve 15. gün örnekleri alınmıştır. Pestisit konsantrasyonlarının tespit limitlerinin altına düşmesinden sonra analizler sonlandırılmıştır. Alınan örneklerden üçlü tekrarlı (triplicate) ölçümler yapılmıştır. Deneyler sediment ve su numuneleri için sıvı-sıvı ekstraksiyonları kullanılarak yapılmıştır [36, 37]. Islak sediment numuneleri ve su numuneleri 10 ml'lik deney tüplerine alınarak 2ml'lik solvent ile ekstraksiyon yapılmıştır. DDVP pestisitinin polar yapısı göz önüne alınarak, DDVP için ekstraksiyon işlemi etilasetat solventi, diğer üç pestisit için ekstraksiyon işlemleri ise n-hekzan solventi kullanılarak 2 saat boyunca dönel karıştırıcı

yardımla yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında üst fazdan alınan 1 ml hacmindeki solvent kuru hava ile uçurulmuştur. Distile su ile süspansiyon edilen çökelti, 1,5 ml hacmindeki viallere alınarak analiz edilmiştir. Böylece, başlangıç anından itibaren azalan pestisit konsantrasyonları ölçülerek her bir pestisit için biyolojik ayırışma hızı eğrileri elde edilmiştir.

## 2.6. Adsorpsiyon Deneyleri

Organofosfatlı pestisitlerin reaktördeki sedimentlere ve bitkilere adsorpsiyonunu belirlemek amacıyla, adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bitki ve sediment yüzeyine adsorpsiyon yüzdesinin araştırıldığı deneylerde, 500 µg/L konsantrasyona sahip pestisit çözeltileri kullanılmıştır. Sediment ve bitki numuneleri kuru ağırlığı 0,3 g tartılarak 25 ml hacme sahip pestisit çözeltileriyle deney tüpüne alınmıştır. 16 saat boyunca karanlık bir oda içerisinde tam karışimli çalkalayıcı ile numune yüzeylerine temas sağlanmıştır. Eş zamanlı olarak, içerisinde sediment ve bitki ihtiva etmeyen 25 ml pestisit çözeltilerinin bulunduğu deney tüpleri aynı işlemlere maruz bırakılarak kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kontrol deneylerindeki sonuçlar %100 olarak kabul edilip, sediment ve bitki yüzeylerine adsorbe olan pestisitlerin yüzdesel miktarları kontrol reaktörlerine göre belirlenmiştir. Deneyler her bir adsorpsiyon deneyi için üçer kere tekrar edilerek ortama değerler esas alınmıştır. 16 saat sonunda çalkalayıcıdan alınan numuneler santrifüj edilerek üst fazlarından alınan örneklerinin analizi HPLC cihazında yapılmıştır. Üst fazdan alınan örneklerin yanı sıra, bitkiler için havanda dövülerek ilgili solvent ile ekstrakte edilen çözeltiler ve sediment numunesi için solvent ile ekstrakte edilen çözeltiler sonuçların kontrolü amacıyla analiz edilmiştir.

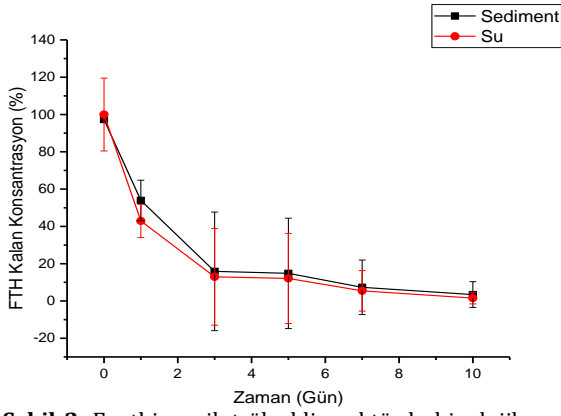
## 2.7. İstatistiksel Analiz

Bütün istatistiksel analizler için SPSS v.24 (IBM, Armonk, New York, ABD) yazılımı kullanılmıştır. Deneyler üçlü tekrar yapılarak analize alınmıştır. Çıkan sonuçlar için ortalamaların standart hata değerleri aşağıdaki (Denklem 1) ile hesaplanmıştır. Denklem ile üçlü tekrar yapılan deney sonuçları için oluşturulan standart ortalama değerleri her bir nokta için hata çubukları ile gösterilmiştir. Biyolojik ayırışma deneyleri sonuçları birinci dereceden bozunma eğrilerine fit edilmiş ve belirleme katsayısı R<sup>2</sup> değerleri 0.88 ile 0.98 arasında değişkenlik göstermiştir.

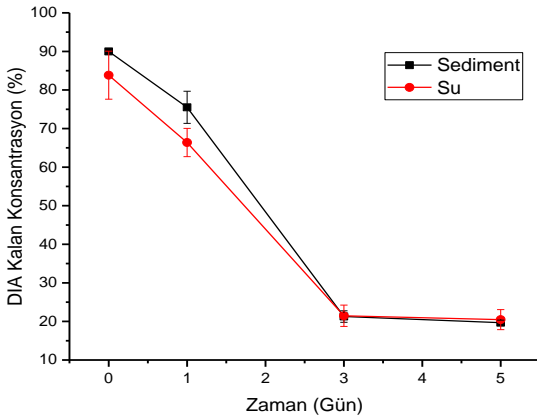
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (1)$$

## 3. Bulgular

Seçilen pestisitlerin kesikli işletilen üstü açık pilot ölçekli reaktörde biyolojik ayırışma süreleri incelenmiştir.



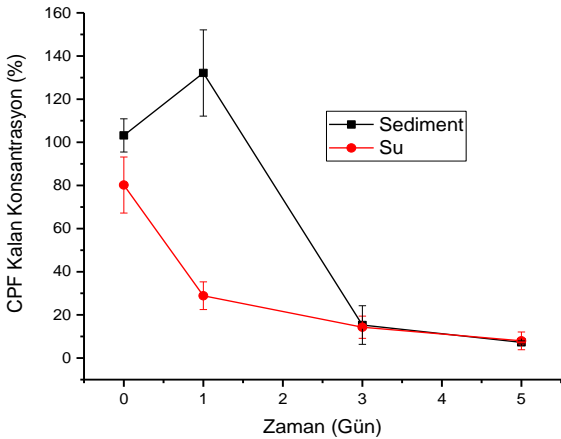
Şekil 2. Fenthion pilot ölçekli reaktörde biyolojik ayrışma eğrisi



Şekil 3. Diazinon pilot ölçekli reaktörde biyolojik ayrışma eğrisi

Bulunan sonuçlar en iyi yönetim uygulaması olarak görülen sulak alanların pestisit giderimindeki Bulunan sonuçlar en iyi yönetim uygulaması olarak görülen sulak alanların pestisit giderimindeki potansiyel performansını görmek açısından aydınlatıcı olmuştur.

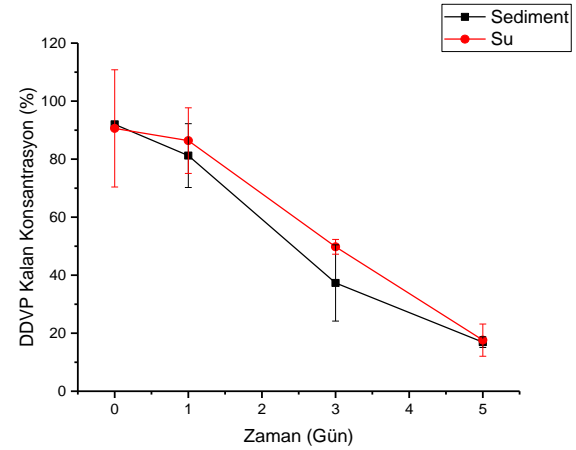
Pestisitlerin, su ve sediment fazlarındaki biyolojik ayrışma hızı eğrileri Şekil 2-5'de görülmektedir. Bu eğrilerden birinci derece bozunma reaksiyonu kabulü ile elde edilen ayrışma hızı katsayıları ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 4. Chlorpyrifos pilot ölçekli reaktörde biyolojik ayrışma eğrisi

Pestisitlerin topraktan yeraltı sularına sızma potansiyelinin bilinmesi, yeraltı suyu kalitesini korumak ve gerekli tedbirleri zamanında alabilmek açısından önemlidir. Pestisitlerin topraktan yeraltı sularına sızmasını ifade eden değer GUS ("Groundwater Ubiquity Score" veya "Yeraltı Suyunda Mevcudiyet Katsayısı") ile tanımlanmıştır [38]. Bu katsayı,  $K_{oc}$  değerine ve pestisit yarılanma ömrüne bağlı olarak hesaplanabilir (Denklem 2).

$$GUS = \log t_{1/2} \times (4 - \log K_{oc}) \quad (2)$$



Şekil 5. Dichlorvos pilot ölçekli reaktörde biyolojik ayrışma eğrisi

$K_{oc}$  değeri organik maddelerin toprak yüzeyine adsorpsiyon eğilimlerini ifade eden bir parametredir. Bu parametrenin 1000 L/kg üzerindeki değerleri için maddenin toprak veya sediment yüzeyine adsorplanma eğiliminin yüksek olduğu, 300-500 L/kg aralığındaki değerleri için ise düşük adsorplanma eğiliminde olduğu bilinmektedir. Sediment veya toprak yüzeyine adsorpsiyon direk olarak toprağın veya sedimentin ihtiva ettiği organik madde ile doğru orantılı olduğundan, partiyon katsayısı  $K_d$  yerine organik içeriğe göre normalize edilmiş  $K_{oc}$  dağılım katsayısı daha gerçekçi sonuçlar vermektedir.  $K_{oc}$  katsayısı, hidrofobik karakteri gösteren oktanol-su partiyon katsayısı  $K_{ow}$  ile ilişkilendirilebilir (Denklem 3).

$$\log K_{oc} = a \cdot \log K_{ow} + b \quad (3)$$

Literatürde organofosfatlı pestisitler için a ve b değerleri sırasıyla 0,52 ve 0,7 olarak verilmiştir [39, 40]. Bu değerlere göre hesaplanan  $K_{oc}$  değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

Pestisitlerin topraktan yeraltı sularına sızma eğilimlerinin, hesaplanan GUS değerinin 2,8 ve üzerinde olmasıyla yüksek, 1,8 değerinin altında olmasıyla düşük ve 1,8 ile 2,8 arasında olmasıyla orta seviyede (marjinal sızma eğilimi) olduğu belirtilmiştir. Tablo 3'deki  $K_{oc}$  değerleriyle, pilot ölçekli reaktördeki deneylerden elde edilen yarılanma ömrü süreleri kullanılarak Denklem 2'ye göre hesaplanan GUS değerleri Tablo 4'de verilmiştir.



**Tablo 2.** Pilot ölçekli reaktörde su ve sediment fazında pestisitlerin biyolojik ayrışma hızı katsayıları ve yarılanma ömürleri

| Pestisit     | Su fazı k değeri<br>(gün <sup>-1</sup> ) | Sediment fazı k değeri<br>(gün <sup>-1</sup> ) | Su fazı yarılanma ömrü<br>(gün) | Sediment fazı yarılanma<br>ömrü (gün) |
|--------------|--|--|---------------------------------|---------------------------------------|
| Fenthion     | 0,36                                     | 0,262  | 1,94                            | 2,64                                  |
| Chlorpyrifos | 0,593                                    | 0,518  | 1,16                            | 1,33                                  |
| Diazinon     | 0,288                                    | 0,309  | 2,4                             | 2,24                                  |
| Dichlorvos   | 0,349                                    | 0,394  | 1,98                            | 1,75                                  |

**Tablo 3.** Literatürden alınan  $K_{ow}$  değerleri ve hesaplanan  $K_{oc}$  değerleri [41-44].

| Pestisit     | log $k_{ow}$<br>(L/kg) | Hesaplanan $K_{oc}$<br>değeri (L/kg) |
|--------------|------------------------|--------------------------------------|
| Fenthion     | 4,09                   | 671                                  |
| Chlorpyrifos | 5,27                   | 2756                                 |
| Diazinon     | 3,81                   | 480                                  |
| Dichlorvos   | 1,16                   | 20                                   |

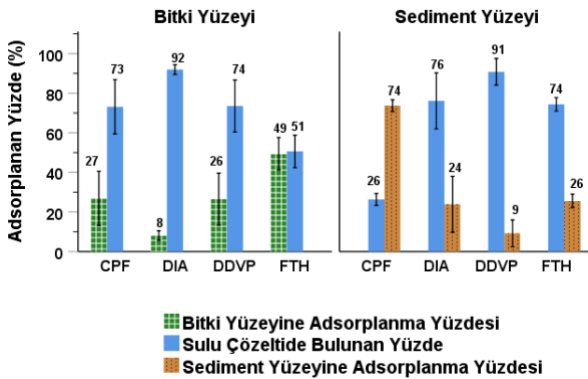
**Tablo 4.** Pestisitlerin GUS değerleri

| Pestisit     | Yarılanma<br>ömrü<br>(gün) | Hesaplanan<br>$K_{oc}$<br>değeri<br>(L/kg) | GUS<br>değeri |
|--------------|----------------------------|--|---------------|
| Fenthion     | 2,64                       | 671  | 0,49          |
| Chlorpyrifos | 1,33                       | 2756                                       | 0,07          |
| Diazinon     | 2,24                       | 480  | 0,46          |
| Dichlorvos   | 1,75                       | 20   | 0,65          |

Pestisitler için hesaplanan GUS değerleri incelendiğinde, Chlorpyrifos, Fenthion, Diazinon ve Dichlorvos için bu değerlerin 1,8 değerinden düşük olduğu görülmektedir. 1,8'den düşük değere sahip olan dört pestisit için yeraltı sularına sızma eğilimlerinin ve topraktaki hareketlerinin (mobilitelerinin) düşük olduğu sonucuna varılabilir.

**Tablo 5.** Sediment ve bitki yüzeyine adsorplanan pestisit miktarları

|              | Sediment<br>yüzeyi | Bitki<br>yüzeyi |
|--------------|--------------------|-----------------|
| Fenthion     | 10,7 µg/g          | 20,6 µg/g       |
| Chlorpyrifos | 30,7 µg/g          | 10,9 µg/g       |
| Diazinon     | 3,5 µg/g           | 9,9 µg/g        |
| Dichlorvos   | 11,0 µg/g          | 3,8 µg/g        |

**Şekil 6.** Sediment ve bitki yüzeyine adsorplanan yüzde

Pestisitlerin sulak alandaki davranışının anlaşılabilmesi için, sediment ve bitki yüzeylerine adsorpsiyon eğilimlerinin belirlenmesi önemlidir. Adsorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen sonuçlar

pestisitlerin bitki ve sediment yüzeylerine adsorpsiyonu hakkında bilgi vermesi amacıyla değerlendirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 6 ve Tablo 5'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, sediment yüzeyine en fazla adsorpsiyon eğilimi olan pestisit CPF iken, bitki yüzeyine adsorpsiyon eğilimi en fazla olan pestisit ise FTH'dir

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Pilot ölçekli sulak alan reaktöründe yapılan biyolojik ayrışma deneyleri, serbest yüzey akışlı bir sistemin aerobik şartlar altında organofosfatlı pestisitlerin gideriminde ne derece etkili olabileceğini göstermiştir. Kesikli işletilen reaktörde, bitki ve sediment yüzeyine adsorbe olan pestisitlerin hava ile teması ve sediment yüzeyinin havalanması sağlanmıştır. Pestisit konsantrasyonuna sahip sulu çözeltinin 24 saat aralıklarla boşaltılması ile kesikli işletilen reaktörde sediment yüzeyinin adsorpsiyon kapasitesi maksimum düzeye çıkarılmıştır. Bitki kökleri ve sediment yüzeyine adsorplanan pestisitler, biyolojik aktivite sonucu ayrışmaya uğramışlardır. Laboratuvar ölçekli çalışmalar ile kıyaslandığında [45-48], kesikli işletilen ve aerobik şartlara sahip olan pilot ölçekli sulak alan reaktörünün daha hızlı ayrışmaya olanak sağladığı görülmüştür. Bu durum, bitki kökleri ve geniş sediment yüzeyinde bulunan biyotanın biyolojik ayrışmanın hızlanmasına katkı sağlaması ile açıklanabilir. Yapay sulak alan sistemlerinin, işletme koşullarının uygulanan pestisitlerin yapısına göre değiştirilebilmesine olanak sağlaması nedeniyle en iyi yönetim uygulaması olarak kullanılabilirliği öngörülmüştür.

Yapay sulak alan sistem seçimi ve tasarımında önemli rol oynayan bir parametre olan pestisitlerin bitki yüzeylerine adsorpsiyon yüzdeleri yine bu çalışma kapsamında ortaya konmuştur. Pestisitlerin bitki yüzeyi ile sediment yüzeyine adsorpsiyon değerleri karşılaştırıldığında, FTH ve DIA için daha yüksek oranda bitki yüzeyine adsorpsiyon eğilimleri görülmüştür. Tarım ilacı olarak FTH ve DIA pestisitlerinin uygulandığı bir tarım alanında, tarımsal drenaj kanalları çıkışına kurulacak yapay sulak alan sisteminin yoğun bir şekilde bitkilendirilmiş olması, bitki yüzeylerine adsorplanma eğiliminde olan bu pestisitlerin giderim verimini arttıracaktır. Yapay sulak alanlarda bitki yoğunluğu genelde 0,1 - 4 bitki/m<sup>2</sup> olarak değişmekte olup, yoğun bitkili sistemlerde yüzeyin yaklaşık %80'i bitki ile kaplıdır. FTH ve DIA için tasarlanacak sistemlerde yoğun bir



şekilde bitkilendirilmiş yapay sulak alan sistemleri önerilmektedir. CPF pestisiti için ise % 75 üzerinde sediment yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Bu durum göz önüne alınarak, CPF için tasarlanacak yapay sulak alanlar için aralıklarla havalandırılan geniş sediment yüzeyine sahip sistemlerin seçilmesi öngörülmüştür. DDVP için yapılan biyolojik ayrışma deneylerinde bu pestisit hidroliz hızının yüksek olduğu görülmüştür. DDVP gideriminde kullanılacak yapay sulak alanların serbest yüzey akışına ve havalandırılmış açık su yüzeyine sahip olması önerilmektedir. Bu şekildeki bir tasarım, DDVP pestisitinin hidrolize uğrayarak daha kolay parçalanmasına olanak sağlayacaktır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, organofosfatlı pestisitlerin giderimi için önerilen yapay sulak alanların tasarımı için yol gösterici niteliktedir.

Yapay sulak alanlarda giderim verimi hesaplanırken alansal giriş yükleri ve alansal giderim katsayıları üzerinden hesaplama yapıldığı için, yüzey alanının artması pestisit giderim verimini arttıracaktır. Yapay sulak alanlar tasarlanırken, hidrolik bekletme süreleri, giderilmesi istenen pestisit yarı ömrüne bağlı olarak seçilir. Daha önce yapılan çalışmalarda aerobik şartlar altında organofosfatlı pestisitlerin biyolojik ayrışma hızlarının anaerobik şartlara göre daha yüksek olduğu belirtilmiş olup [1, 46], bu sebeple sistemin kesikli işletilmesi giderim veriminin artması açısından tavsiye edilmiştir.

Meriç-Ergene Havzası'nda tasarlanacak olan yapay sulak alan sistemlerinde hidrolik yükün kontrolü ve hidrolik bekletme süreleri de pestisitlerin gideriminde önemli parametrelerdir. Serbest yüzey akışlı yapay sulak alanların bu havza üzerinde kurulması en iyi yönetim uygulaması olarak pestisit giderim verimini arttıracaktır. Açık sistemlerde pestisitler üzerinde yapılacak çalışmalarda, pestisitlerin uçuculuk özellikleri değerlendirilmeli ve bu konu hakkında çalışmalar yapılmalıdır. Tasarlanan yapay sulak alan sistemlerine gelen pestisit yükünü azaltmak ve giderim verimini arttırmak amacıyla tarımsal atık suların verildiği drenaj kanallarının bitkilendirilmesi önerilmektedir. Tarımsal drenaj kanallarının geniş sediment yüzeyine sahip olması ve bitkilendirilmiş şerit uygulamaları pestisit yükünü azaltacak, yapay sulak alanlara taşınan tarımsal atık suların arıtılmasında yarar sağlayacaktır.

Bunun dışında, Meriç-Ergene Havzası için organofosfatlı pestisitlerin taşınımı ve akıbetini belirleyen modellerin kurulması, bu modellerin farklı senaryolar altında çalıştırılarak alınacak tedbirlerin belirlenmesi, havzanın ekolojik yapısının ve havzada yaşayan canlıların korunması açısından son derece önemlidir.

### Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK 2232 Programı 115C069 numaralı "Organofosfatlı Pestisitlerin Sulak Alanlarda

Biyolojik Ayrışma ve Enzimatik Biyoremediyasyon Yoluyla Giderimi" projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi destekleri için ve bu araştırmaya olan katkılarından dolayı TÜBİTAK'a ve çalışmaya destek olan İTÜ-MEMTEK laboratuvarına teşekkür ederiz.

### Kaynakça

- [1] Karpuzcu, M. E., Sedlak, D. L., Stringfellow, W. T. 2013. Biotransformation of chlorpyrifos in riparian wetlands in agricultural watersheds: implications for wetland management, *Journal of Hazardous Materials* 244-245(2013), 111-20.
- [2] Pedersen, J. A., Yeager, M. A., Suffet, I. 2006. Organophosphorus insecticides in agricultural and residential runoff: Field observations and implications for total maximum daily load development, *Environmental science & technology* 40(7) (2006) 2120-2127.
- [3] Vymazal, J., Březinová, T. 2015. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review, *Environment international* 75 (2015) 11-20.
- [4] Singh, B. K. 2009. Organophosphorus-degrading bacteria: ecology and industrial applications, *Nature Reviews Microbiology* 7(2) (2009) 156.
- [5] Delen, N., Durmuşoğlu, E., Günçan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A. 2005. Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalinti ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları, *Türkiye Ziraat Mühendisliği* 6 (2005).
- [6] Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S. 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi* 26(2) (2010) 154-169.
- [7] Karpouzias, D. G., Singh, B. K. 2006. Microbial degradation of organophosphorus xenobiotics: metabolic pathways and molecular basis, *Advances in microbial physiology* 51 (2006) 119-225.
- [8] Demirdöğen, B. 2010. Organophosphate pesticide poisonings and the role of serum paraoxonase 1 (PON1) enzyme in organophosphate metabolism, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi* 67(2) (2010) 97-112.
- [9] Öterler, B. 2009. 3 Tatlı Su Fitoplankton Türünün (*Chlorella vulgaris* beij. 1890, *Scenedesmus quadricauda* (turpin) bréb. 1835 ve *Cyclotella meneghiniana* kütz. 1844) Gelişimi Üzerine 5 Farklı Pestisit (Azinphos-methyl, Malathion, Parathion-ethyl, Terbufos, Trichlorfon) Toksikitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Trakya Üniversitesi, Edirne*, 2009.
- [10] Matamoros, V., Puigagut, J., García, J., Bayona, J. M., 2007. Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow

- constructed wetlands: a preliminary screening, *Chemosphere* 69(9) (2007) 1374-1380.
- [11] Gill, S. L., Spurlock, F. C., Goh, K. S., Ganapathy, C. 2008. Vegetated ditches as a management practice in irrigated alfalfa, *Environmental monitoring and assessment* 144(1-3) (2008) 261-267.
- [12] Sherrard, R., Berr, J., Murray-Gulde, C., Rodgers Jr, J., Shah, Y. 2004. Feasibility of constructed wetlands for removing chlorothalonil and chlorpyrifos from aqueous mixtures, *Environmental Pollution* 127(3) (2004) 385-394.
- [13] Cooper, C., Moore, M., Bennett, E., Smith, S., Farris, J., Milam, C., Shields, F. 2004. Innovative uses of vegetated drainage ditches for reducing agricultural runoff, *Water Science and Technology* 49(3) 117-123.
- [14] Bouldin, J., Farris, J., Moore, M., Cooper, C. 2004. Vegetative and structural characteristics of agricultural drainages in the Mississippi Delta landscapes, *Environmental Pollution* 132(3) (2004) 403-411.
- [15] Schulz, R., Peall, S. K., 2001. Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa, *Environmental science & technology* 35(2) (2001) 422-426.
- [16] Moore, M. T., Cooper, C. M., Smith, S., Rodgers, J.H. 2000. Pesticide mitigation capacities of constructed wetlands, In: *Proceedings of a Conference on Sustainability of Wetlands and Water Resources*, May 23-25, Oxford, Mississippi, eds. Holland, Marjorie M.; Warren, Melvin L.; Stanturf, John A., p. 133-134.
- [17] Budd, R., O'Geen, A., Goh, K. S., Bondarenko, S., Gan, J. 2009. Efficacy of constructed wetlands in pesticide removal from tailwaters in the Central Valley, California, *Environmental science & technology* 43(8) (2009) 2925-2930.
- [18] Gregoire, C., Elsaesser, D., Huguenot, D., Lange, J., Lebeau, T., Merli, A., Mose, R., Passeport, E., Payraudeau, S., Schütz, T. 2009. Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems—a review, *Climate Change, Intercropping, Pest Control and Beneficial Microorganisms*, Springer 2009, pp. 293-338.
- [19] Rogers, M. R., Stringfellow, W. T. 2009. Partitioning of chlorpyrifos to soil and plants in vegetated agricultural drainage ditches, *Chemosphere* 75(1) (2009) 109-114.
- [20] Karpuzcu, M. E., Sedlak, D. L., Stringfellow, W. T. 2013. Biotransformation of chlorpyrifos in riparian wetlands in agricultural watersheds: Implications for wetland management, *Journal of hazardous materials* 244 (2013) 111-120.
- [21] Swift, M. C., Niemi, G. J., Perry, J. A. 2015. Predictive Modeling and Experimental Design of Lotic Mesocosms.
- [22] Rodgers, J. H., Dunn, A. 1992. Developing design guidelines for constructed wetlands to remove pesticides from agricultural runoff, *Ecological Engineering* 1(1) (1992) 83-95.
- [23] Moore, M., Schulz, R., Cooper, C., Smith, S., Rodgers, J. 2002. Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands, *Chemosphere* 46(6) (2002) 827-835.
- [24] Moore, M., Rodgers Jr, J., Cooper, C., Smith Jr S. 2000. Constructed wetlands for mitigation of atrazine-associated agricultural runoff, *Environmental pollution* 110(3) 393-399.
- [25] Detenbeck, N. E., Hermanutz, R., Allen, K., Swift, M. C. 1996. Fate and effects of the herbicide atrazine in flow-through wetland mesocosms, *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(6) (1996) 937-946.
- [26] Rogers, M. R., Stringfellow, W. T. 2009. Partitioning of chlorpyrifos to soil and plants in vegetated agricultural drainage ditches, *Chemosphere* 75(1) (2009) 109-114.
- [27] Moore, M. T., Kroger, R., Locke, M. A., Lizotte, R. E., Testa, S. 2014. 3rd, C.M. Cooper, Diazinon and permethrin mitigation across a grass-wetland buffer, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 93(5) (2014) 574-9.
- [28] Dabrowski, J., Peall, S., Reinecke, A., Liess, M., Schulz, R. 2002. Runoff-related pesticide input into the Lourens River, South Africa: basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale, *Water, Air, and Soil Pollution* 135(1-4) (2002) 265-283.
- [29] Cheng, S., Vidakovic-Cifrek, Ž. Grosse, W., Karrenbrock, F. 2002. Xenobiotics removal from polluted water by a multifunctional constructed wetland, *Chemosphere* 48(4) (2002) 415-418.
- [30] Mahabali, S., Spanoghe, P. 2014. Mitigation of two insecticides by wetland plants: feasibility study for the treatment of agricultural runoff in Suriname (South America), *Water, Air, & Soil Pollution* 225(1) (2014) 1771.
- [31] McKinlay, R., Kasperek, K. 1999. Observations on decontamination of herbicide-polluted water by marsh plant systems, *Water research* 33(2) (1999) 505-511.
- [32] Locke, M., Weaver, R., Zablotowicz, R., Steinriede, R., Bryson, C., Cullum, R. 2011. Constructed wetlands as a component of the agricultural landscape: mitigation of herbicides in simulated runoff from upland drainage areas, *Chemosphere* 83(11) (2011) 1532-1538.
- [33] Stearman, G. K., George, D. B., Carlson, K., Lansford, S. 2003. Pesticide removal from container nursery runoff in constructed wetland

- cells, *Journal of environmental quality* 32(4) 1548-1556.
- [34] Tokatlı, C., Köse, E., Uğurluoğlu, A., Çiçek, A., Emiroğlu, Ö. 2014. Use of Geographic Information System (GIS) to Evaluate the Water Quality of Gala Lake (Edirne), *Sigma* 32 490-501.
- [35] Köse, E. 2015. Meriç Deltası ve civarının florası. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59s, Edirne.
- [36] Benhabib, K., Town, R. M., van Leeuwen, H. P. 2009. Dynamic speciation analysis of atrazine in aqueous latex nanoparticle dispersions using solid phase microextraction (SPME), *Langmuir* 25(6) 3381-3386.
- [37] Wu, J., Laird, D. A. 2004. Interactions of chlorpyrifos with colloidal materials in aqueous systems, *Journal of environmental quality* 33(5) 1765-1770.
- [38] Goodrich, J.A., Lykins, B.W., Clark, R. M. 1991. Drinking water from agriculturally contaminated groundwater, *Journal of Environmental Quality* 20(4) (1991) 707-717.
- [39] Gerstl, Z. 1990. Estimation of organic chemical sorption by soils, *Journal of contaminant hydrology* 6(4) (1990) 357-375.
- [40] Sabljic, A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J. 1995. QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log K<sub>OC</sub> vs. log K<sub>OW</sub> correlations, *Chemosphere* 31(11) (1995) 4489-4514.
- [41] Howard, P.H. 1991 *Handbook of environmental fate and exposure data: for organic chemicals, volume III pesticides*, CRC press, United States, 103s.
- [42] Arienzo, M., Crisanto, T., Sanchez-Martin, M. J., Sanchez-Camazano, M. 1994. Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (14C) diazinon, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42(8) (1994) 1803-1808.
- [43] Nemeth-Konda, L., Füleky, G., Morovjan, G., Csokan, P. 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil, *Chemosphere* 48(5) 545-552.
- [44] Hernández-Soriano, M. C., Peña, A., Mingorance, M. D. 2007. Retention of organophosphorous insecticides on a calcareous soil modified by organic amendments and a surfactant, *Science of the total environment* 378(1) (2007) 109-113.
- [45] Liu, B., McConnell, L., Torrents, A. 2001. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay, *Chemosphere* 44(6) (2001) 1315-1323.
- [46] Karpuzcu, M. E. 2012. Wetlands as Best Management Practices to Mitigate Agricultural Nonpoint Source Pollution, *Civil and Environmental Engineering UC Berkeley*, UC Berkeley, California, 2012.
- [47] Walker, W., Cripe, C., Pritchard, P., Bourquin, A. 1988. Biological and abiotic degradation of xenobiotic compounds in in vitro estuarine water and sediment/water systems, *Chemosphere* 17(12) (1988) 2255-2270.
- [48] Bondarenko, S., Gan, J. 2004. Degradation and sorption of selected organophosphate and carbamate insecticides in urban stream sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(8) (2004) 1809-1814.

## Sahil Kuşağında ICARDA-CIMMYT Ekmeklik Buğday Genotiplerinin Verim ve Bazı Kalite Özellikleri Yönünden Karşılaştırılması

Ali KOÇ<sup>1</sup>, İlknur AKGÜN\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, 07000, Antalya  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8744-5939>)

<sup>2</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü,  
32000, Isparta  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7476-7226>)

(Alınış / Received: 13.09.2018, Kabul / Accepted: 15.02.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Ekmeklik Buğday,  
Tane verimi,  
Glüten,  
Sedimentasyon,  
Protein

**Özet:** Bu çalışmada, ekmeklik buğdayın yurt dışı kaynaklı (ICARDA ve CIMMYT) 16 genotipi ile 4 kontrol çeşit (Pandas, Karatopak, Adana 99 ve Koç 2015) verim ve bazı kalite özellikleri (glüten, sedimentasyon ve ham protein) yönünden karşılaştırılmıştır. Araştırma, Antalya ekolojik koşullarında iki lokasyonda (Manavgat ve Aksu) tesadüf blokları deneme desenine göre m<sup>2</sup>'ye 500 tohum hesabıyla 4 tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. Ekimle birlikte 30 kg/da kompoze (6 kg N ve 6 kg/da P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve sapa kalkma döneminde 30 kg/da amonyum nitrat (9.9 kg/da saf N) gübreleri uygulanmıştır. Araştırma sonucunda incelenen tüm özelliklerde genotipin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir. Lokasyonların etkisi ise tane verimi üzerine önemli iken, glüten, sedimentasyon ve ham protein oranına önemsiz bulunmuştur. Genotiplere göre tane verimi 722.60-1003.30 kg/da, glüten içeriği % 25.16-37.11; sedimentasyon değeri 25.50-45.25 ml ve ham protein oranı %11.42-14.04 arasında değişmiştir. Sonuç olarak, bazı hatların kontrol olarak kullanılan çeşitlerden üstün olduğu belirlenmiştir. Özellikle tane verimi yönünden 11 (1003.30 kg/da) ve 3 (1003.13 kg/da) nolu genotipler, protein oranı yönünden ise 15 nolu genotip (%14.04) tescil için önerilmiştir.

## Comparing Yield and Quality of ICARDA- CIMMYT Bread Wheat Lines in The Coastal Belt

### Keywords

Bread wheat,  
Grain yield  
Gluten,  
Sedimentation  
Protein

**Abstract:** In this study was a compared control variety (Pandas, Karatopak, Adana 99 and Koç 2015) with 16 genotypes originating (ICARDA and CIMMYT) from abroad in the yield and some quality characteristics (gluten, sedimentation and crude protein). Research was established according to the randomized blocks design with 4 replicates as 500 seeds per m<sup>2</sup> in two locations (Manavgat and Aksu) in the Antalya ecological conditions. 30 kg/da compound fertilizer (6 kg/da N and 6 kg/da P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) was given with planting and at the stem elongation stage, 30 kg/da ammonium nitrate (9.9 kg/da N) fertilizer was applied. In research results, it was determined that the effect of genotype is statistically significant in all the characteristics examined. While the effect of locations was significant in grain yield, it was in significant in gluten, sedimentation and crude protein ratio. According to the genotypes, grain yield is 722.60- 1003.30 kg/da, gluten content is 25.16-37.11 %, sedimentation value is 25.50-45.25 ml and crude protein rate is 42-14.04 %. As a result, it has been determined that some lines are superior from control varieties. Especially, line 11 (1003.30 kg/da) and line 3 (1003.13 kg/da) in grain yield and line 15 (14.04%) for protein ratio were proposed for registration.

### 1. Giriş

Buğday, binlerce yıldır insanların temel enerji ve protein kaynağıdır. Dünya nüfusu tarafından günlük tüketilen kalorisinin yaklaşık olarak %20'sini

sağlamaktadır. Türkiye'de ise günlük enerji ihtiyacının ortalama %44'ü buğday ürünlerinden karşılanmaktadır [1]. Buğday, adaptasyon sınırının genişliği, mekanizasyonu, taşınması, depolanması ve işleme kolaylığı gibi sebeplerden dolayı tarımı yapılan

kültür bitkileri içerisinde ilk sırada yer almaktadır. Ülkemizde buğday ekim alanı yaklaşık 7.7 milyon ha olup, 21.500 milyon ton ürün elde edilmekte ve dekara verim 280 kg'dır [2]. Bugün ülkemizde kullanılan tarım alanlarının yaklaşık %50'sinde hububat ve bu tarım alanlarının 1/3'ünde ise sadece buğday üretilmektedir. Ancak son yıllarda buğday ekim alanlarında belirgin azalmalar gözlenerek ekim alanın 8 milyon hektarın altına inmiştir.

Batı Akdeniz Bölgesi 2.2 milyon da buğday ekim alanı ile ülkemiz buğday alanlarının yaklaşık % 2.2'sini oluşturmaktadır [3]. Pamukta yaşanan ekonomik üretim darboğazı nedeniyle buğdaya büyük yönelim olmuştur. Bu durum üreticiyi son zamanlarda ekmeklik buğday yetiştiriciliğine yöneltmiş ve uygun çeşit arayışı hız kazanmıştır. Çeşidin ekolojik istekleri yanında kalitesi de önemli bir sorundur. Bölgede var olan un fabrikalarının çoğu ekmeklik buğday ihtiyaçlarını Orta Anadolu'dan karşılama yoluna gitmektedir. Buğdayın kalitesini tek bir unsur ile tanımlamak oldukça güçtür. Zira buğdayın kalitesi, çok sayıda faktörün etkisi altında oluşan bir özelliktir. Buğdayda kalite, ilgili meslek ya da tüketim gruplarının bulmayı istedikleri özelliklere göre değişiklikler göstermektedir. Tüccar hektolitre ağırlığının ve safiyetinin yüksek olmasını ve bunlara ek olarak alıcısının istediği özelliklere sahip olan ürünü istemektedir. Çiftçi için verim, değirmenci için un randımanı önemlidir. Fırıncı için fazla kabaran, bol su çeken, ekmek verimi yüksek olan un tercih edilmektedir [4]. Farklı ekolojik koşullara sahip ülkemizde, uygun çeşit seçimi ve kültürel uygulamaların verim ve kalite üzerine olan etkisini belirlemek üzere farklı yıllarda birçok çalışma yapılmıştır.

Günümüzde üretim azalmakta ve artan nüfusun beslenmesi her geçen gün daha da zorlaşmaktadır. Birim alandan fazla verimin alınmasında, bölge ekolojik koşullarına iyi uyum gösteren yeni çeşitlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada sahil kuşağı Araştırma Enstitülerinin geliştirmiş olduğu çeşitler, CIMMYT ve ICARDA'dan son yıllarda temin edilen durulmuş genotiplerle verim ve kalite yönünden karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

Bu araştırma Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarla bitkileri araştırma ve deneme alanı ile Manavgat ilçesi Seydiler mahallesi çiftçi arazisinde 2016-17 vejetasyon döneminde yürütülmüştür. Çalışmada, uluslararası araştırma kuruluşlarından adaptasyonu sağlanmış ileri kademe 16 hat ve 4 ekmeklik buğday çeşidi (Pandas, Adana 99, Karatopak ve Koç 2015) materyal olarak kullanılmıştır (Tablo 1).

**Tablo 1.** Araştırmada kullanılan ekmeklik buğday genotipleri ve orijinleri

| No | Genotip Adı veya Menşei | No | Genotip Adı veya Menşei |
|----|-------------------------|----|-------------------------|
| 1  | CIMMYT23HRWYT18         | 11 | CIMMYT22HRWYT208        |
| 2  | CIMMYT23HRWYT34         | 12 | CIMMYT7THWSN4414        |
| 3  | CIMMYT23HRWYT39         | 13 | CIMMYT7THWSN4526        |
| 4  | CIMMYT23HRWYT41         | 14 | CIMMYT22HRWYT28         |
| 5  | CIMMYT14HTWYT17         | 15 | CIMMYT33ESWYT139        |
| 6  | CIMMYT14HTWYT30         | 16 | ICARDAYAZ183            |
| 7  | CIMMYT23SAWYT23         | 17 | KARATOPAK               |
| 8  | CIMMYT23SAWYT36         | 18 | ADANA99                 |
| 9  | CIMMYT36ESWYT23         | 19 | KOÇ 2015                |
| 10 | CIMMYT36ESWYT36         | 20 | PANDAS                  |

Çalışma tesadüf blokları deneme desenine göre, 4 tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. Parsel alanı 7.2 m<sup>2</sup>, hasat alanı ise 6 m<sup>2</sup> 'dir. Ekim işlemi m<sup>2</sup> ye 500 tohum hesabıyla deneme mibzeri ile ve Kasım ayı içerisinde yapılmıştır. Ekimle birlikte 30 kg/da kompoze gübresi (6 kg N ve 6 kg/da fosfor), kardeşlenme dönemi sonu sapa kalkma döneminde ise 30 kg/da amonyum nitrat üstün (9.9 kg/da N) verilmiştir. Yabancı ot mücadelesi için şubat ayı içinde 30 ml/da olacak şekilde üstün Mesosulfuran seçici herbisiti uygulanmıştır. Deneme hasadı parsel biçerdöveri ile mayıs ayı sonunda yapılmıştır.

Araştırmada tane verimi ve bazı kalite özellikleri incelenmiştir. Tane verimi, parsel biçerdöveri ile parselin 6 m<sup>2</sup> hasat edilmiş ve alınan materyal kg/da birimine çevrilerek tane verimi hesaplanmıştır. Unda sedimantasyon ve yaş glüten (öz) miktarı analizleri Özkaya ve Özkaya [5] tarafından belirtilen esaslara göre yapılmıştır. Tanede protein oranı (%), Kjeldahl yöntemi ile azot içeriği belirlenmiş ve 6.25 katsayısı ile çarpılarak hesaplanmıştır [6].

Araştırmanın yürütüldüğü 2016-2017 vejetasyon dönemine (Ekim-Haziran) ait sıcaklık (°C) ve yağış (mm) değerleri Tablo 2'de verilmiştir [7]. 2016- 2017 üretim sezonunda bölgemizdeki yağış miktarı (440.40 mm) uzun yıllar ortalamasından (1098 mm) daha düşük, ortalama sıcaklık ise daha yüksektir (uzun yıllar sıcaklık ortalaması 15.28°C; üretim sezonunda ortalama sıcaklık 16.62°C).

Elde edilen verilerin varyans analizi, deneme desenine uygun olarak SAS (1999) programında ve ortalamalar arasındaki karşılaştırmalar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre yapılmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Tane Verimi

Farklı lokasyonlarda yetiştirilen ekmeklik buğday genotiplerinde dekara tane verimi üzerine çeşit ve lokasyonun etkisi önemli (P≤0.01) lokasyon x çeşit etkisi ise önemsiz bulunmuştur.

**Tablo 2.** Antalya ilinin denemenin yürütüldüğü döneme ve uzun yıllara ait önemli iklim verileri

| Aylar      | Ort. Sıcak. (°C) |           | Ort.Min. Sıcak (°C) |           | Ort. Max. Sıcak (°C) |           | Top. Yağış (mm) |           |
|------------|------------------|-----------|---------------------|-----------|----------------------|-----------|-----------------|-----------|
|            | 1950-2016        | 2016-2017 | 1950--2016          | 2016-2017 | 1950--2016           | 2016-2017 | 1950--2016      | 2016-2017 |
| Ekim       | 18.0             | 22.7      | 14.5                | 18.6      | 26.9                 | 32.2      | 76.2            | 0.0       |
| Kasım      | 15.1             | 16.2      | 7                   | 7.8       | 32.7                 | 32.1      | 123.7           | 26.2      |
| Aralık     | 10.7             | 11.1      | 6.8                 | 6.9       | 16.2                 | 18.1      | 279.1           | 21.1      |
| Ocak       | 9.9              | 10.2      | 6                   | 5.8       | 14.9                 | 15.1      | 236.3           | 211.4     |
| Şubat      | 9.2              | 11.1      | 5.1                 | 2.2       | 14.9                 | 24.3      | 195.5           | 8.8       |
| Mart       | 12.6             | 13.5      | 8.0                 | 5.2       | 17.8                 | 24.6      | 94.1            | 95        |
| Nisan      | 16.2             | 16.4      | 11.2                | 11.4      | 21.3                 | 23.1      | 52.5            | 23.4      |
| Mayıs      | 20.5             | 22.2      | 15.1                | 15.7      | 25.6                 | 26.3      | 31.5            | 53.3      |
| Haziran    | 25.3             | 26.2      | 19.6                | 18.8      | 30.8                 | 32.2      | 9.4             | 1.2       |
| Ort./ Top. | 15.28            | 16.62     | 10.37               | 10.27     | 22.34                | 25.33     | 1098.3          | 440.4     |

Ekmeklik buğday genotiplerinde lokasyonlar ortalaması tane verimi 722.60-1003.30 kg/da arasında değişmiştir. En fazla birim alan verimi 11 ve 3 nolu genotiplerden elde edilmiştir. Bu genotipler ile 2, 10 ve 5 nolu genotipler arasında istatistiksel olarak önemli farklılık bulunmamıştır. En az tane verimi ise Pandas ve Adana-99 çeşitlerinden elde edilmiş ve istatistiksel olarak aynı grupta yer almışlardır (Tablo 3).

Araştırmada dekara tane verimi lokasyonlara göre önemli farklılık göstermiş ve Manavgat lokasyonunda (919.95 kg/da) daha yüksek değer elde edilmiştir. Aksu lokasyonunda ortalama verim 895.47 kg/da olarak belirlenmiştir. Ekmeklik buğday genotiplerinin lokasyonlara vermiş olduğu tepki benzer olduğundan interaksyon önemli bulunmamıştır. Her iki lokasyoda da 11 ve 3 nolu genotiplerden en yüksek tane verimi elde edilmiştir.

Tane verimi, genotip ile çevre faktörlerinin karşılıklı etkileşimi sonucu ortaya çıkmaktadır. Yine tahıllarda başaktaki tane verimi ve m<sup>2</sup> de başak sayısı verimi etkileyen faktörler arasındadır. Tonk ve ark., [8] tarafından yapılan çalışmada tane verimine en fazla doğrudan olumlu yönde etkiyi, m<sup>2</sup>'de başak sayısı verdiğini bildirmişlerdir.

Bu araştırmada elde ettiğimiz sonuçlara benzer olarak, tane veriminin genotiplere göre değiştiğini farklı çalışmalarda ortaya konulmuştur. Ekmeklik buğday genotiplerinde tane veriminin Özseven ve Bayram [9] 408.9-638.1 kg/da; Kahraman [10] 537.0-812.8 kg/da arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Tane verimi ekolojik şartlara ve uygulanan kültürel işlemlere göre de değişebilmektedir. Ekmeklik buğdayın farklı çeşit ve hatları kullanılarak yapılan çalışmada, ortalama tane verimi Samsun lokasyonunda 345.0 kg/da, Amasya lokasyonunda ise 486.3 kg/da olarak belirlenmiştir [11]. Yine 25 ekmeklik buğday genotipi (5 çeşit ve 20 genotip) Samsun ve Amasya lokasyonlarında denemeye alınmış ve ortalama tane veriminin 286.7-572.0 kg/da arasında değiştiği bildirilmiştir. Araştırmacılar seçilecek genotiplerin farklı çevre şartlarına uygun ve çevre

varyasyonundan en az etkilenen bir genetik yapıya sahip olmaları gerektiğini vurgulamışlardır [12].

**Tablo 3.** Farklı lokasyonlarda yetiştirilen ekmeklik buğday genotiplerinde tane verimine (kg/da) ait ortalamalar

| Hat /Çeşitler        | Aksu   | Manavgat | Ortalama <sup>1</sup> |
|----------------------|--------|----------|-----------------------|
| 11                   | 967.36 | 1039.24  | 1003.30 A             |
| 3                    | 956.94 | 1049.31  | 1003.13 A             |
| 2                    | 954.17 | 1014.58  | 984.36 AB             |
| 10                   | 954.56 | 956.54   | 955.35 A-C            |
| 5                    | 948.61 | 948.00   | 948.31 A-D            |
| 14                   | 943.00 | 945.20   | 944.10 B-E            |
| 15                   | 929.86 | 955.90   | 942.88 B-E            |
| 4                    | 907.64 | 977.08   | 942.36 B-E            |
| 9                    | 926.91 | 920.31   | 923.61 C-F            |
| 16                   | 894.44 | 938.19   | 916.33 C-F            |
| 13                   | 877.08 | 939.93   | 908.5 C-E             |
| Koç 2015             | 906.62 | 908.64   | 907.63 D-F            |
| 8                    | 893.56 | 899.50   | 896.53 D-F            |
| 1                    | 869.44 | 911.81   | 890.63 EF             |
| 6                    | 889.38 | 890.82   | 890.10 EF             |
| Karatopak            | 882.56 | 878.65   | 880.60 F              |
| 12                   | 859.03 | 878.82   | 868.90 F              |
| 7                    | 857.99 | 878.47   | 868.20 F              |
| Adana-99             | 756.20 | 757.90   | 757.10 G              |
| Pandas               | 734.03 | 710.07   | 722.60 G              |
| <b>Lokasyon Ort.</b> | 895.47 | 919.95   | 907.72                |
| <b>LSD</b>           |        |          | 17.53                 |
| <b>CV (%)</b>        |        |          | 6.16                  |

<sup>1</sup> Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılık önemli değildir.

### 3.2. Yaş Gluten İçeriği ve Zeleny Sedimentasyon Değeri

Farklı lokasyonlarda yetiştirilen ekmeklik buğday genotiplerinde gluten miktarı (%) üzerine çeşidin etkisi önemli (P≤0.01), lokasyon ve lokasyon x çeşit interaksyonu ise önemsiz bulunmuştur. Farklı ekmeklik buğday çeşitlerinin, gluten miktarına ait ortalama değerler Tablo 4'de verilmiştir.

İki farklı lokasyonda yetiştirilen ekmeklik buğday genotiplerinde gluten oranı % 25.16-37.11 arasında değişmiştir. En yüksek gluten oranı 7 nolu hatta belirlenmiş ve bu hat ile Pandas çeşidi (%35.23) arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır. En az gluten değeri 4 nolu hatta belirlenmiş, bu hat ile 8

(%26.57), Adana 99 (%26.61) ve 12 (%27.18) nolu genotipler aynı grupta yer almıştır.

**Tablo 4.** Farklı lokasyonlarda yetiştirilen ekmeklik buğday genotiplerinde gluten içeriğine (%) ait ortalamaları

| Hat/Çeşitler         | Aksu  | Manavgat | Ortalama <sup>1</sup> |
|----------------------|-------|----------|-----------------------|
| 7                    | 36.00 | 38.22    | 37.11 A               |
| Pandas               | 34.97 | 35.50    | 35.23 AB              |
| 15                   | 33.42 | 35.85    | 34.63 B               |
| 5                    | 34.95 | 33.30    | 34.12 BC              |
| 6                    | 33.25 | 33.57    | 33.41 B-D             |
| 3                    | 31.85 | 32.77    | 32.31 C-E             |
| 13                   | 31.70 | 32.17    | 31.93 C-E             |
| 10                   | 33.27 | 30.40    | 31.83 DE              |
| Koç 2015             | 31.05 | 32.17    | 31.61 DE              |
| 1                    | 31.10 | 31.72    | 31.41 DE              |
| Karatopak            | 30.65 | 31.45    | 30.05E                |
| 16                   | 31.22 | 30.47    | 30.85 E               |
| 11                   | 32.62 | 27.82    | 30.22 EF              |
| 14                   | 28.12 | 28.50    | 28.31 FG              |
| 9                    | 25.90 | 29.62    | 27.76 G               |
| 2                    | 27.62 | 27.87    | 27.75 G               |
| 12                   | 27.45 | 26.92    | 27.18 GH              |
| Adana99              | 26.67 | 26.55    | 26.61 GH              |
| 8                    | 27.20 | 25.95    | 26.57 GH              |
| 4                    | 25.47 | 24.85    | 25.16 H               |
| <b>Lokasyon Ort.</b> | 30.72 | 30.78    | 30.75                 |
| <b>LSD</b>           |       |          | 2.22                  |
| <b>CV(%)</b>         |       |          | 7.30                  |

<sup>1</sup> Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılık önemli değildir.

Araştırmada lokasyonlara göre ortalama gluten içeriği benzer olmuş ve Manavgat'ta % 30.78, Aksu'da % 30.72 olarak belirlenmiştir.

Ekmeklik buğday gluten önemli bir kalite kriteridir. İslah edilen çeşitlerde gluten içeriğinin yüksek ve bölgelere göre stabil olması istenmektedir. Ekmeklik buğdayda unda yaş gluten oranı % 35 ve üstünde ise yüksek, % 28-35 iyi, % 20-27 orta ve %20'den az ise düşük olarak kabul edilmektedir [13]. Bu verilere göre 7 ve 15 nolu hatlar ve Pandas çeşidi her iki lokasyonda da ilk grupta yer aldıklarından stabilitesinin daha yüksek ve % 35'in üstünde yaş gluten oranına sahip olması un kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Bu konuda yapılan araştırmalar incelendiğinde, ekmeklik buğday genotiplerinde Işık [14], gluten oranının % 24.72-34.27 ve sedimentasyon değerinin 30.77-60.83 ml, Aydoğan ve Soylu [15] Zeleny sedimentasyon değerini sulu şartlarda 31.0 -51.0 ml, kuru şartlarda ise 26.0- 39.5 ml arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Buğdayda sedimentasyon değeri üzerine çeşit ve lokasyon x çeşit etkisi önemli bulunmuştur (P<0.01). Farklı lokasyonda yetiştirilen ekmeklik buğday genotiplerinde ortalama sedimentasyon değeri 25.50-45.5 ml arasında değişmiştir. En yüksek sedim değeri, Adana 99 çeşidinden elde edilmiş, bunu Karatopak (44.12 ml) , 10 (44.12 ml) ve 12 nolu

genotipler (43.12 ml) izlemiş, bu genotipler arasındaki farklılık önemli bulunmamıştır. En düşük sedim değeri ise 14 nolu genotipte belirlenmiş, bunu 7 (26.62 ml), 15 (26.87 ml) ve 2 (27.62 ml) nolu genotipler takip etmiştir. Bu genotipler istatistiksel olarak aynı grupta yer almıştır (Tablo 5).

Araştırmada gluten içeriğine benzer olarak, sedimentasyon değerinde de lokasyon önemli bulunmamıştır (Aksu 35.40 ml; Manavgat 34.72 ml). Ancak lokasyonlarda genotiplerin tepkisi farklı olduğundan interaksiyon önemli olmuştur. Farklı ekmeklik buğday genotiplerinin sedim değeri Aksu lokasyonunda 22.00-46.00 ml Manavgat lokasyonunda ise 24.75-45.50 ml arasında değişmiştir. Aksu ve Manavgat lokasyonlarında Adana 99 ve Karatopak çeşitleri ile 10 ve 12 numaralı genotiplerde yüksek sedimentasyon değerleri belirlenmiştir (Tablo 5).

Gluten kalitesini belirleyen testlerden birisi de, sedimentasyon değeridir. Elgün ve ark., [16] bildirdiğine göre, sedimentasyon değeri 15 ml'den az olanlar çok zayıf, 16-24 ml arasındakiler zayıf, 25-36 ml arasında olanlar iyi, 36 ml'den yüksek olanlar ise çok iyi gluten kalitesine sahiptir. Bu değerlendirmeye göre, denemeye alınan hat/çeşitlerin tamamının iki yıllık ortalamalarına göre, iyi ve çok iyi gluten kalitesine sahip olduğu görülmektedir. Araştırmada buğday genotiplerinin lokasyonlara tepkisi farklı olduğundan 14 (Aksu) ve 7 (Manavgat) nolu genotiplerde sedimentasyon değeri 25 ml altına düşmüştür.

**Tablo 5.** Farklı lokasyonlarda yetiştirilen ekmeklik buğday genotiplerinde Zeleny sedimentasyon değerine (ml) ait ortalamalar

| Hat /Çeşitler        | Aksu                  | Manavgat             | Ortalama             |
|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Adana99              | 45.00 ab <sup>1</sup> | 45.50 a <sup>1</sup> | 45.25 A <sup>1</sup> |
| 10                   | 43.25 a-c             | 45.00 a              | 44.12 A              |
| Karatopak            | 45.75 a               | 42.50 ab             | 44.12 A              |
| 12                   | 46.00 a               | 40.25 a-c            | 43.12 AB             |
| 8                    | 39.25 d               | 42.25 ab             | 40.75 BC             |
| 16                   | 40.75 cd              | 39.25 bc             | 40.00 C              |
| 1                    | 40.50 cd              | 37.75 b-d            | 39.12 CD             |
| 6                    | 39.75 d               | 36.00 c-f            | 37.87 CD             |
| 13                   | 42.75 bc              | 30.25 gh             | 36.50 DE             |
| 9                    | 30.75 f-h             | 37.00 b-e            | 33.87 EF             |
| 4                    | 36.25 e               | 31.00 fg             | 33.62 EF             |
| Pandas               | 33.25 f               | 30.00 gh             | 31.62 F              |
| 3                    | 29.75 g-1             | 33.00 d-g            | 31.37 F              |
| 11                   | 31.75 fg              | 30.75 fg             | 31.25 F              |
| 5                    | 30.25 gh              | 31.75 e-g            | 31.00 F              |
| Koç 2015             | 29.25 g1              | 32.75 d-g            | 31.00 F              |
| 2                    | 27.25 ij              | 28.00 gh             | 27.62 G              |
| 15                   | 26.00 j               | 27.75 gh             | 26.87 G              |
| 7                    | 28.50 h-j             | 24.75 h              | 26.62 G              |
| 14                   | 22.00 k               | 29.00 gh             | 25.50 G              |
| <b>Lokasyon Ort.</b> | 35.40                 | 34.72                | 35.06                |
| <b>LSD</b>           | 2.79                  | 5.59                 | 3.09                 |
| <b>CV(%)</b>         | 5.57                  | 11.38                | 8.90                 |

<sup>1</sup> Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılık önemli değildir.



Ekmeklik buğday ıslah çalışmalarında kalite yönünden üzerinde önemle durulan Zeleny sedimentasyon, protein miktar ve kalitesinin göstergesidir. Aynı protein oranına sahip buğday çeşitlerinin, Zeleny sedimentasyon değeri, protein kalitesine bağlı olarak farklı olabilmektedir. Bu çalışmada bazı genotiplerin, tane protein oranları birbirine çok yakın iken, (örnek 15 nolu genotip ile Pandas çeşidi) Zeleny sedimentasyon sonuçları farklılık göstermiştir.

Araştırmalarda protein ve gluten oranı arasındaki korelasyonun pozitif olduğu görülmektedir. Ancak proteinlerin oransal olarak fazla olması, protein kalitesinin yüksek olduğu anlamına gelmemektedir. Çevresel etmenler, süne zararı ve genetik faktörlerden kaynaklanan nedenlere bağlı olarak proteinlerin yapısında bozulmalar meydana gelebilmektedir [17].

### 3.3. Ham Protein Oranı

Ekmeklik buğday genotiplerinde ortalama tanedeki protein oranı %11.42-14.04 arasında değişmiş ve bu farklılık önemli bulunmuştur ( $P \leq 0.01$ ). En fazla protein oranı 15 nolu genotipi belirlenmiş, bu genotip ile Pandas (%13.47) çeşidi arasındaki farklılık önemli olmamıştır. En az protein oranı ise 9 nolu genotipte tespit edilmiştir. Bu genotipi Adana 99 (%11.69), 2 (%11.75) ve 3 (%11.95) buğday genotipleri istatistiksel olarak aynı grupta yer almıştır (Tablo 6).

**Tablo 6.** Farklı lokasyonlarda yetiştirilen ekmeklik buğday genotiplerinde tanede protein oranına (%) ait ortalamalar

| Hat/Çeşitler         | Aksu                 | Manavgat             | Ortalama             |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 15                   | 14.02 a <sup>1</sup> | 14.05 a <sup>1</sup> | 14.04 A <sup>1</sup> |
| Pandas               | 13.47 a-c            | 13.42 bc             | 13.45 AB             |
| 14                   | 13.72 ab             | 13.10 cd             | 13.41 B-D            |
| 11                   | 13.20 b-d            | 13.45 bc             | 13.33 BC             |
| 10                   | 13.02 c-e            | 13.57 a-c            | 13.30 BC             |
| Koç 2015             | 13.85 ab             | 12.67 d-f            | 13.26 BC             |
| Karatopak            | 12.50 ef             | 13.87 ab             | 13.18 B-E            |
| 6                    | 12.80 c-f            | 13.22 cd             | 13.01 C-F            |
| 12                   | 12.40 ef             | 13.17 cd             | 12.78 E-G            |
| 16                   | 12.72 d-f            | 12.80 de             | 12.76 D-G            |
| 4                    | 13.25 b-d            | 12.20 fg             | 12.72 F-H            |
| 8                    | 12.20 f              | 13.22 cd             | 12.71 F-H            |
| 1                    | 12.40 ef             | 12.25 e-g            | 12.32 G-I            |
| 7                    | 12.47 ef             | 12.07 g              | 12.27 G-I            |
| 13                   | 11.32 g              | 13.05 cd             | 12.19 H-J            |
| 5                    | 12.42 ef             | 11.87 g              | 12.14 H-J            |
| 3                    | 11.47 g              | 12.42 e-g            | 11.95 I-K            |
| 2                    | 12.30 f              | 11.20 h              | 11.75 JK             |
| Adana99              | 12.27 f              | 11.10 h <sub>1</sub> | 11.69 J-K            |
| 9                    | 12.25 f              | 10.60 <sub>1</sub>   | 11.42 K              |
| <b>Lokasyon Ort.</b> | <b>12.70</b>         | <b>12.66</b>         | <b>12.73</b>         |
| <b>LSD</b>           | <b>0.68</b>          | <b>0.56</b>          | <b>0.50</b>          |
| <b>CV(%)</b>         | <b>3.79</b>          | <b>3.13</b>          | <b>3.96</b>          |

<sup>1</sup>Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılık önemli değildir.

Araştırmada farklı ekmeklik buğday genotiplerinin protein oranı lokasyonlara göre önemli farklılık göstermemiştir (lokasyonun ortalaması; Aksu

%12.70; Manavgat % 12.66). Ancak lokasyonlardaki çevre şartlarına genotiplerin tepkisi farklı olduğundan interaksyon önemli bulunmuştur. Genel ortalama olarak Aksu lokasyonunda farklı ekmeklik buğday genotiplerinin protein oranı % 11.32-14.02, Manavgat lokasyonunda ise % 10.60-14.05 arasında değişmiştir (Tablo 6).

Protein oranı buğdayda istenilen kalite özelliklerinde birisidir. Protein oranı tane dolun dönemindeki sıcaklığa, yağış ve gübreleme ile yetiştirme tekniklerine, sulama miktarı ve zamanına göre değişiklik göstermektedir [18]. Yine buğdayda protein oranının tür, çeşit çevre koşulları ve üretim tekniğine bağlı olarak değişebildiği, yurdumuzda protein oranının topbaşlarda % 9-13, ekmeklik buğdaylarda % 10-15, makarnalık buğdaylarda % 11-17 arasında olduğu bildirilmiştir [13];[15].

İki lokasyonda (Konya ve Çumra) 20 ekmeklik buğday genotipi kullanılarak yapılan çalışmada, protein oranının genotip ve lokasyonlara göre % 9.83-14,10 arasında değiştiği, protein oranının kullanım amacını etkileyen en önemli özellik olduğunu bildirilmiştir. Protein oranı ile tane verimi arasında olumsuz ve önemli ( $r = -0,4426$ ) korelasyon belirlenmiştir [19].

Yukardaki bulgularla sonuçlarımız benzerlik göstermekte ve verimi yüksek olan buğday genotiplerinde tanedeki protein oranı da düşük bulunmuştur.

### 4. Sonuç

Bu çalışmada, ileri kademedeki genotiplerin, kontrol olarak kullanılan çeşitlerden üstün özellikler gösterdiği, bu genotiplerin, yeni çeşitlerin geliştirilmesinde ebeveyn olarak kullanılması veya bazılarının (tane verimi yönünden 11 ve 3 nolu genotipler; protein oranı yönünden 15 nolu genotip) tescile önerilebileceği belirlenmiştir.

### Teşekkür

Bu çalışma ilk yazarın (A. Koç) yüksek lisans tezinin bir bölümüdür.

### Kaynakça

- [1] Yurdakök K., İnce, O. T. 2009. Çocuklarda Demir Eksikliği Anemisini Önleme Yaklaşımları. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi 52, 224-231.
- [2] Anonim, 2017. Tahıllar ve Diğer Bitkisel Ürünlerin Alan ve Üretim Miktarları. Türkiye İstatistik Kurumu. <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim tarihi: 22.03.2018).
- [3] Anonim, 2014. Tahıllar ve Diğer Bitkisel Ürünlerin Alan ve Üretim Miktarları. Türkiye İstatistik Kurumu. <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim tarihi: 22.03.2018).

- [4] Doğan R., Yürür, N. 1992. Bursa Yöresinde Yetiştirilen Buğday Çeşitlerinin Verim Komponentleri Yönünden Değerlendirilmesi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 9, 37-46.
- [5] Özkaya, H., Özkaya, B. 2005. Tahıl ve Ürünleri Analiz Yöntemleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara,157 s.
- [6] Fowler, D. B., Brydon, J., Baker, R. J. 1989. Nitrogen Fertilization of No-till Winter Wheat and Rye. II. Influence on Grain Protein. Agronomy Journal, 81, 72-77.
- [7] Anonim, 2017. Meteoroloji Genel Müdürlüğü Antalya. Meteoroloji İstasyonu, Antalya.
- [8] Tonk, F., İştıpliler, D., Tosun, M. 2017. Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Genotiplerinde Özellikler Arası İlişkiler ve Path Analizi. Ege Üniv Ziraat Fak. Dergisi, 54 (1), 85-89.
- [9] Özseven, İ., Bayram, M., E. 2003. Kate A-1 ve Marmara-86 Ekmeklik Buğday Çeşitlerinde N ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Dozlarının Verim ve Verim Ögelerine Etkileri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 12(1-2), 22-41.
- [10] Kahraman, T. 2006. Bazı ekmeklik buğday çeşitlerinde farklı ekim zamanı ve azotlu gübreleme uygulamalarının, tane dolum süresi ve tane dolum oranı ile verim ve kalite unsurlarına etkilerinin belirlenmesi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 160 s, Tekirdağ.
- [11] Aydın, N., Bayramoğlu, H. O., Mut, Z., Özcan, H. 2005. Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Çeşit ve Genotiplerinin Karadeniz Koşullarında Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 11(3), 257-262.
- [12] Mut, Z., Aydın, N., Bayramoğlu, H. O., Özcan, H. 2007. Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Genotiplerinin Verim ve Başlıca Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 22(2), 193-201.
- [13] Ünal, S. S. 2003. Buğday Un ve Kalitesinin Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler, Nevşehir Ekonomisinin Sorunları ve Çözüm Önerileri. Nevşehir Ekonomisi Sempozyumu, 27-28 Haziran, Nevşehir, 15-29.
- [14] Işık, A. 2011. Trakya bölgesine uygun verimli ve kaliteli ekmeklik buğday genotiplerinin belirlenmesi. Namık Kemal Üni. Fen Bil. Enst. Yüksek Lisans Tezi, 104s.Tekirdağ.
- [15] Aydoğan, S., Soylu, S. 2016. Yetiştirme Koşullarının Bazı Ekmeklik Buğday Çeşitlerinin Kalite Özelliklerine Etkisi. Selçuk Tarım Bilimleri Dergisi, 2(2), 123-127.
- [16] Elgün, A., Ertugay, Z., Certel, M., Kotancılar, H. G. 2002. Tahıl ve Ürünlerinde Analitik Kalite Kontrolü ve Laboratuvar Uygulama Klavuzu, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları:335, Erzurum, 245 s.
- [17] Egesel, C. Ö., Kahrıman, F., Tayyar, Ş., Baytekin, H. 2009. Ekmeklik Buğdayda Un Kalite Özellikleri ile Dane Veriminin Karşılıklı Etkileşimleri ve Uygun Çeşit Seçimi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 24(2), 76-83.
- [18] Altuntaş, A., Akgün, İ. 2016. Uşak Koşullarında Kızıltan-91 Buğday Çeşidi Üzerinde Farklı Azot Dozu ve Sıvı Gübre Uygulamalarının Verim ve Verim Unsurlarına Etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi, 20(3), 496-503.
- [19] Aydoğan, S., Akçacık, G. A., Şahin, M., Kaya, Y. 2007. Ekmeklik Buğday (*T. aestivum* L.) Genotiplerinde Verim ve Bazı Kalite Özellikleri Arasındaki İlişkiler. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 16 (1-2), 21-30.

## Tip II Genelleştirilmiş Çan Şekilli Bulanık Sayısının Tip II Parametrik Yamuk Bulanık Sayı Yakınsanması

Sinem PEKER<sup>\*1</sup>, Efendi N. NASİBOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Yaşar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 35100, İzmir, Türkiye  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4700-7595>)

<sup>2</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Bilgisayar Bilimleri Bölümü, 35390, İzmir, Türkiye  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1889-6410>)

(Alınış / Received: 03.10.2018, Kabul / Accepted: 25.12.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Tip II bulanık sayı,  
Yakınsama,  
Parametrik yamuk bulanık sayı

**Özet:** Belirsizliğin olduğu durumlarda bulanık sayının 0 ve 1'den farklı olarak diğer üyelik seviyelerine olanak tanınması çeşitli uygulamalarda bulanık sayının kullanılmasına yol açmıştır. Tip 1 bulanık sayılarda her bir x değerine bir üyelik seviyesi atanması yapılmaktadır. Ancak her bir x değerinin üyelik seviyesine sadece bir üyelik değeri atanmasının zor olduğu durumlar olabilir. Bu gibi durumlarda her bir x değerine bulanık bir sayı şeklinde üyelik derecesi atanmasına olanak tanıyan Tip II bulanık sayıları kullanılabilir. Bulanık sayı işlemlerinde, karmaşık tipte bulanık sayılar kullanıldığında bazen zorluklar yaşanabilir ve daha basit yapıdaki bulanık sayılarla çalışılmak istenebilir. Bu çalışmada Tip II genelleştirilmiş çan ve daha basit yapıdaki Tip II parametrik yamuk bulanık sayıları ele alınmış ve Tip II genelleştirilmiş çan bulanık sayısının Tip II parametrik yamuk yakınsaması oluşturulmuştur.

## Type II Parametric Trapezoidal Approximation of Type II Generalized Bell-Shaped Fuzzy Number

### Keywords

Type II fuzzy number,  
Approximation,  
Parametric trapezoidal fuzzy number

**Abstract:** The fact that fuzzy numbers allows other levels of membership except from 0 and 1 lead to the use of fuzzy numbers in various applications in cases where there is uncertainty. In type 1 fuzzy numbers, a crisp membership level is assigned to each x value. However, there may be cases where it is difficult to assign only one membership value to the membership level of each x value. In such cases, Type II fuzzy numbers can be used, which allow a fuzzy number membership value to be assigned to each x value. When using complex type fuzzy numbers in fuzzy number operations, sometimes there may be difficulties and it may be desirable to work with fuzzy numbers in a simpler structure. In this study, Type II generalized bell-shaped, Type II parametrical trapezoidal fuzzy numbers in simpler form are considered, and Type II parametrical trapezoid approximation of Type II generalized bell-shaped fuzzy number of is formed.

### 1. Giriş

Bulanık kümeler belirsizliğin belirlenmesinde kullanışlıdır. Bununla birlikte bulanık kümelerin gösteriminde kullanılan bulanık fonksiyonlar oldukça detaylı bilgiler sunabilir ve bu durum hesaplama zorluklarına yol açabilir. Çok detaylı bilgiler ve hesaplama zorluklarına neden olan üyelik fonksiyonları yerine

- belirsizliği yeterince içinde barındıran,
- hesaplamalarda daha kolay işlem olanağı tanıyan

üyelik fonksiyonlarının yakınsamaları bazı uygulamalarda tercih edilebilir [1].

Bulanık sayının parametrik yakınsamalarında çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları bulanık sayının farklı sol ve sağ fonksiyonlarına sahip, onun en yakın bulanık yakınsamasının merkez ve genişlik değerleri arasındaki farkın azaltılmasına dayanır. Bazı yöntemler ise alan hesabına dayanmaktadır. Örneğin, Ban ve Coroianu, belirsizliği koruyarak ortalama Öklid uzaklığına göre en yakın gerçek aralık, en yakın üçgen (simetrik) bulanık sayı

ve en yakın (simetrik) yamuk bulanık sayı bulmuşlardır [2]. Grzegorzewski ve Winiarska beklenen aralığını koruyan yamuk bulanık sayı yakınsamasını sunmuşlar ve bulanık sayının çekirdeği ve taşıyıcısı için ek gereklilikleri sağlayan yeni operatörler önerilmişlerdir [3]. Zeng ve Li bulanık sayının yakınsamasında ağırlıklı uzaklık kullanarak üçgen yaklaşım sunmuşlardır [4]. Ban vd. belirsizliği ve değeri koruyarak ortalama Öklid uzaklığına göre en yakın yamuk bulanık sayı yakınsamasını oluşturmuşlardır [5]. Chanas bulanık sayının aralık yakınsamasını önermiş, bu önermede bulanık sayı ve aralık arasındaki uzaklık ve bulanık sayı ve yakınsamasının genişlikleri dikkate alınmıştır [6]. Coroianu vd. 0 ile 1 arasında kesin olmayan seviyelere odaklanarak bulanık sayının parçalı doğrusal yaklaşımını sunmuşlardır [7]. Huang vd. differansiyellenebilen yaklaşımlar sunan bir yöntemle bulanık sayının yakınsaması üzerinde çalışmışlardır [8]. Liu ve Lin minimum varyanslı ağırlık fonksiyonu ile bulanık sayının parametrelili yakınsamasını oluşturmuşlardır [9]. Coroianu ve Stefanini F-transform kullanarak bulanık sayının yakınsamasını elde etmişlerdir [10]. Nasibov ve Peker bulanık bir sayının parametrik yamuk yakınsamasını sunmuşlardır [11]. Yeh ve Chu Sol-Sağ (LR) tip bulanık sayılar ile yakınsama oluşturmuştur [12]. Wang ve Li basit bulanık sayı üyelik fonksiyonlarını kullanarak bulanık sayı fonksiyonlarının yakınsamalarını sunmuşlardır [13]. Ban vd. ağırlıklandırılmış ortalama Öklid uzaklığı ve Hilbert uzayındaki genel sonuçlara dayanan bir yöntem ile bulanık sayının ağırlıklandırılmış Sol-Sağ (LR) yakınsamasını hesaplamışlardır [14].

Literatürdeki çalışmalarda genel olarak evrensel kümede her bir  $x$ 'in bir tane üyelik seviyesine sahip olduğu Tip I bulanık sayısına odaklanılmıştır. Bu çalışmada farklı olarak, her bir  $x$  için bulanık sayı şeklinde bir üyelik derecesine olanak tanıyan Tip II bulanık sayısına odaklanılmış ve Tip II genelleştirilmiş çan bulanık sayısının en iyi Tip II parametrik yamuk bulanık sayı yakınsamasının parametreleri elde edilmiştir.

## 2. Bulanık Sayı ile İlgili Kavramlar

$F(E)$  bulanık sayıların uzayı olmak üzere,  $A$  bulanık sayısı

$$A = \cup_{\alpha \in [0,1]} (\alpha, A_\alpha) \quad (1)$$

ile gösterilebilir. Burada  $\forall \alpha \in [0,1]: A_\alpha = [L_A(\alpha), R_A(\alpha)] \subset (-\infty, \infty)$  öyle ki  $L: [0,1] \rightarrow (-\infty, \infty)$  monoton azalmayan ve  $R: [0,1] \rightarrow (-\infty, \infty)$  monoton artmayan soldan sürekli fonksiyonlardır [11].

Yamuk ve üçgen bulanık sayılar literatürde en çok kullanılan bulanık sayı tiplerindedir. Hesaplamalarda kolaylık sağladığından bulanık sayıların yamuk ve üçgen yakınsamaları tercih edilen yakınsamalar arasındadır.

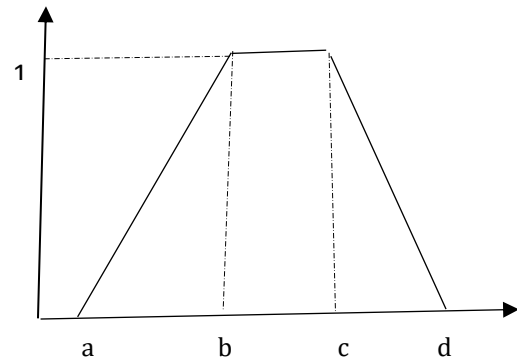
Şekil 1'de gösterilen yamuk bulanık sayının üyelik fonksiyonu,

$$\mu_A(x) = \begin{cases} 0 & , x \leq a \\ \frac{x-a}{b-a} & , a \leq x \leq b \\ 1 & , b \leq x \leq c \\ \frac{d-x}{d-c} & , c \leq x \leq d \\ 0 & , x \geq d \end{cases} \quad (2)$$

şeklinde.  $x$ 'in bulanık sayısındaki derecesini gösteren  $\mu(x)$ ,  $[0,1]$  arasında değerler alır.  $[a,b,c,d]$  yamuk bulanık sayısı ele alındığında,  $[a,b]$  aralığında monoton artan sol taraf fonksiyonu,  $[c,d]$  aralığında monoton azalan sağ taraf fonksiyonu ile tanımlanabilir [7]. Bu sol ve sağ taraf fonksiyonlarının tersleri de sırasıyla  $L_A(\alpha)$  ve  $R_A(\alpha)$  ile gösterilebilir ve alfa seviye aralığının sol ve sağ uç değerlerini verirler:

$$L_A(\alpha) = a + \alpha(b - a) \quad (3)$$

$$R_A(\alpha) = d - \alpha(d - c) \quad (4)$$



Şekil 1. Yamuk bulanık sayı

Şekil 1'de  $L_A(1) = R_A(1)$  durumunda üçgen bulanık sayı söz konusudur [2]. Bu durum Şekil 2'de gösterilmiştir ve üçgen bulanık sayının üyelik fonksiyonu aşağıdaki gibidir,

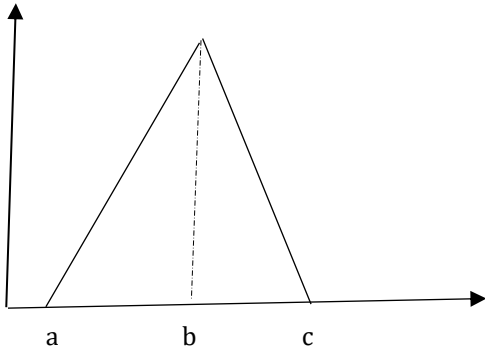
$$\mu_A(x) = \begin{cases} 0 & , x \leq a \\ \frac{x-a}{b-a} & , a \leq x \leq b \\ \frac{c-x}{c-b} & , b \leq x \leq c \\ 0 & , x \geq c \end{cases} \quad (5)$$

Burada

$$L_A(\alpha) = a + \alpha(b - a) \quad (6)$$

$$R_A(\alpha) = c - \alpha(c - b) \quad (7)$$

şeklinde.

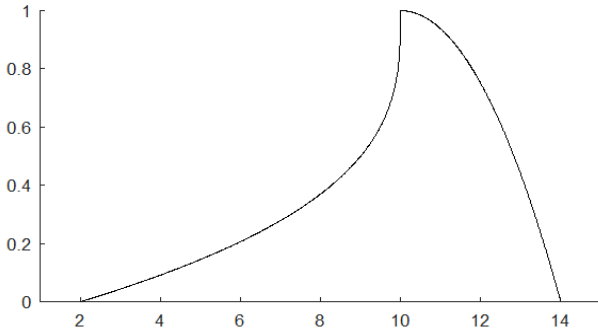


Şekil 2. Üçgen bulanık sayı

Parametrik yamuk bulanık sayının üyelik fonksiyonu

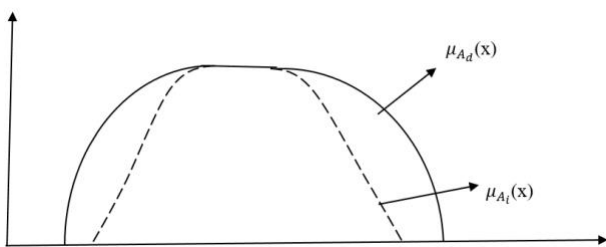
$$\mu_A(x) = \begin{cases} 0 & , x \leq a \\ 1 - \left(\frac{b-x}{\sigma}\right)^{s_L} & , a \leq x \leq b \\ 1 & , b \leq x \leq c \\ 1 - \left(\frac{x-c}{\beta}\right)^{s_R} & , c \leq x \leq d \\ 0 & , x \geq d \end{cases} \quad (8)$$

şekindedir. Buradaki  $s_L > 0, s_R > 0$ , bulanık sayının sağ ve sol taraf fonksiyonunun şeklini veren parametrelerdir [11]. Örnek olarak, Şekil 3’de  $a = 2, b = c = 10, \sigma = 8, \beta = 4, s_L = 1/3, s_R = 2$  olduğu parametrik üçgen bulanık sayı yer almaktadır.



Şekil 3. Parametrik üçgen bulanık sayı

Tip 2 bulanık kümeler, bulanık üyelik fonksiyonu ile karakterize edilebilir; kümenin her elemanı için üyelik değeri  $[0,1]$ ’de bulanık bir kümedir [13]. Bir başka deyişle, Tip I bulanık kümelerinde  $x$ ’in üyelik derecesi tek bir değer iken, Tip II bulanık kümelerinde  $x$ ’in üyelik derecesi Tip I bulanık değerlidir [14]. Şekil 4’te Tip II bulanık sayının iç ve dış fonksiyonları görsel olarak verilmiştir.



Şekil 4. Tip II bulanık sayı

İç ve dış fonksiyonları genelleştirilmiş çan tipinde olan Tip II bulanık sayısının iç ve dış üyelik fonksiyonları ile sol ve sağ taraf fonksiyonları sırasıyla,

$$\mu_{A_i}(x) = \begin{cases} \frac{1}{1 + \left(\frac{c_{1A_i} - x}{\sigma_{A_i}}\right)^{2P_{L_i}}} & , x \leq c_{1A_i} \\ \frac{1}{1 + \left(\frac{x - c_{2A_i}}{\beta_{A_i}}\right)^{2P_{R_i}}} & , x \geq c_{2A_i} \end{cases} \quad (9)$$

$$\mu_{A_d}(x) = \begin{cases} \frac{1}{1 + \left(\frac{c_{1A_d} - x}{\sigma_{A_d}}\right)^{2P_{L_d}}} & , x \leq c_{1A_d} \\ \frac{1}{1 + \left(\frac{x - c_{2A_d}}{\beta_{A_d}}\right)^{2P_{R_d}}} & , x \geq c_{2A_d} \end{cases} \quad (10)$$

$$L_{A_i}(\alpha) = c_{1A_i} - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2P_{L_i}}} \sigma_{A_i} \quad (11)$$

$$R_{A_i}(\alpha) = c_{2A_i} + \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2P_{R_i}}} \beta_{A_i} \quad (12)$$

$$L_{A_d}(\alpha) = c_{1A_d} - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2P_{L_d}}} \sigma_{A_d} \quad (13)$$

$$R_{A_d}(\alpha) = c_{2A_d} + \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2P_{R_d}}} \beta_{A_d} \quad (14)$$

şekindedir [17]. Burada  $c_{1A_i} = c_{2A_i} = c_{1A_d} = c_{2A_d}$ ’dir ve makalede aralık Tip II bulanık sayı tanımı dikkate alınmıştır.

### 3. Tip II Genelleştirilmiş Çan Şekilli Bulanık Sayısının Tip II Parametrik Yamuk Bulanık Sayı Yakınsaması

Bu bölümde iç ve dış fonksiyonları genelleştirilmiş çan olan Tip II  $A$  bulanık sayısının, iç ve dış fonksiyonları parametrik yamuk olan Tip II  $B$  yakınsaması ele alınmıştır.

Orijinal bulanık sayı ile yakınsaması arasındaki uzaklık hesabında Öklit uzaklığının genişlemesi çalışmalarında kullanılan yöntemlerden birisidir [7]; bu bağlamda aşağıdaki  $D$  uzaklığı iki Tip II bulanık sayı arasındaki uzaklık için kullanılmıştır.

$$D(A, B) = \int_0^1 \left[ \begin{aligned} & (L_{A_i}(\alpha) - L_{B_i}(\alpha))^2 \\ & + (L_{A_d}(\alpha) - L_{B_d}(\alpha))^2 \\ & + (R_{A_i}(\alpha) - R_{B_i}(\alpha))^2 \\ & + (R_{A_d}(\alpha) - R_{B_d}(\alpha))^2 \end{aligned} \right]^{1/2} d\alpha \quad (15)$$

İç ve dış fonksiyonları parametrik yamuk olan Tip II yakınsamasının ( $B$  sayısı) üyelik fonksiyonları ise

$$\mu_{B_i}(x) = \begin{cases} 0 & , \quad x \leq c_{1B_i} - \sigma_{B_i} \\ 1 - \left(\frac{c_{1B_i} - x}{\sigma_{B_i}}\right)^{S_{L_i}} & , \quad c_{1B_i} - \sigma_{B_i} \leq x \leq c_{1B_i} \\ 1 & , \quad c_{1B_i} \leq x \leq c_{2B_i} \\ 1 - \left(\frac{x - c_{2B_i}}{\beta_{B_i}}\right)^{S_{R_i}} & , \quad c_{2B_i} \leq x \leq c_{2B_i} + \beta_{B_i} \\ 0 & , \quad x \geq c_{2B_i} + \beta_{B_i} \end{cases} \quad (16)$$

$$\mu_{B_d}(x) = \begin{cases} 0 & , \quad x \leq c_{1B_d} - \sigma_{B_d} \\ 1 - \left(\frac{c_{1B_d} - x}{\sigma_{B_d}}\right)^{S_{L_d}} & , \quad c_{1B_d} - \sigma_{B_d} \leq x \leq c_{1B_d} \\ 1 & , \quad c_{1B_d} \leq x \leq c_{2d} \\ 1 - \left(\frac{x - c_{2B_d}}{\beta_{B_d}}\right)^{S_{R_d}} & , \quad c_{2B_d} \leq x \leq c_{2B_d} + \beta_{B_d} \\ 0 & , \quad x \geq c_{2B_d} + \beta_{B_d} \end{cases} \quad (17)$$

ile tanımlanmıştır. Buna göre

$$L_{B_i}(\alpha) = c_{1B_i} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{S_{L_i}}} \sigma_{B_i} \quad (18)$$

$$R_{B_i}(\alpha) = c_{2B_i} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{S_{R_i}}} \beta_{B_i} \quad (19)$$

$$L_{B_d}(\alpha) = c_{1B_d} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{S_{L_d}}} \sigma_{B_d} \quad (20)$$

$$R_{B_d}(\alpha) = c_{2B_d} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{S_{R_d}}} \beta_{B_d} \quad (21)$$

sağ ve sol taraf fonksiyonları yazılabilir.

Tip 2 bulanık sayısı dikkate alındığında bir  $A$  bulanık sayısının verilen  $S_{L_i}, S_{L_d}, S_{R_i}, S_{R_d}$  değerleri için  $B$  yakınsaması (15)'de yer alan uzaklığın karesinin  $c_{1B_i}, c_{2B_i}, c_{1B_d}, c_{2B_d}, \sigma_{B_i}, \beta_{B_i}, \sigma_{B_d}, \beta_{B_d}$  parametrelerine göre en küçük değerinin elde edilmesi ile bulunabilir.

$$G(A, B) = \int_0^1 \left[ \begin{aligned} & (L_{A_i}(\alpha) - L_{B_i}(\alpha))^2 \\ & + (L_{A_d}(\alpha) - L_{B_d}(\alpha))^2 \\ & + (R_{A_i}(\alpha) - R_{B_i}(\alpha))^2 \\ & + (R_{A_d}(\alpha) - R_{B_d}(\alpha))^2 \end{aligned} \right] d\alpha \quad (22)$$

Burada  $B$  yakınsaması için uygun  $s_L, s_R$  değerlerinin belirlenmesi için amaç fonksiyonun minimizasyonunda, yakınsamasının çekirdek, sol ve sağ uç değerleri için

$$c_{1B_d} \leq c_{1B_i} \leq c_{2B_i} \leq c_{2B_d} \quad (23)$$

$$c_{1B_d} - \sigma_{B_d} \leq c_{1B_i} - \sigma_{B_i} \leq c_{2B_i} + \beta_{B_i} \leq c_{2B_d} + \beta_{B_d} \quad (24)$$

eşitsizliklerinin sağlanması beklenir.

**Teorem:** Verilen  $S_{L_i}, S_{L_d}, S_{R_i}, S_{R_d}$  değerleri için Tip 2 genelleştirilmiş çan bulanık sayısının (22)'deki  $G$  amaç fonksiyonuna göre en yakın Tip II parametrik yamuk yakınsamasının  $c_{1B_i}, c_{2B_i}, c_{1B_d}, c_{2B_d}, \sigma_{B_i}, \beta_{B_i}, \sigma_{B_d}, \beta_{B_d}$  değerleri aşağıdaki gibidir:

$$c_{1B_i} = \frac{\sigma_{B_i} S_{L_i}}{1 + S_{L_i}} + c_{1A_i} - \sigma_{A_i} B\left(\frac{1}{2P_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1\right) \quad (25)$$

$$c_{2B_i} = -\frac{\beta_{B_i} S_{R_i}}{1 + S_{R_i}} + c_{2A_i} + \beta_{A_i} B\left(\frac{1}{2P_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + 1\right) \quad (26)$$

$$c_{1B_d} = \frac{\sigma_{B_d} S_{L_d}}{1 + S_{L_d}} + c_{1A_d} - \sigma_{A_d} B\left(\frac{1}{2P_{L_d}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_d}} + 1\right) \quad (27)$$

$$c_{2B_d} = -\frac{\beta_{B_d} S_{R_d}}{1 + S_{R_d}} + c_{2A_d} + \beta_{A_d} B\left(\frac{1}{2P_{R_d}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_d}} + 1\right) \quad (28)$$

$$\sigma_{B_i} = \frac{\left[ \frac{\sigma_{A_i} \left( \frac{S_{L_i}}{1 + S_{L_i}} B\left(\frac{1}{2P_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1\right) \right)}{-\frac{S_{L_i}}{2 + S_{L_i}} + \left(\frac{S_{L_i}}{1 + S_{L_i}}\right)^2} \right]}{\left[ \frac{\sigma_{A_i} \left( B\left(\frac{1}{2P_{L_i}} + \frac{1}{S_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1\right) \right)}{-\frac{S_{L_i}}{2 + S_{L_i}} + \left(\frac{S_{L_i}}{1 + S_{L_i}}\right)^2} \right]} \quad (29)$$

$$\beta_{B_i} = \frac{\left[ \frac{\beta_{A_i} \left( -\frac{S_{R_i}}{1 + S_{R_i}} B\left(\frac{1}{2P_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + 1\right) \right)}{\frac{S_{R_i}}{2 + S_{R_i}} - \left(\frac{S_{R_i}}{1 + S_{R_i}}\right)^2} \right]}{\left[ \frac{\beta_{A_i} \left( B\left(\frac{1}{2P_{R_i}} + \frac{1}{S_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + 1\right) \right)}{\frac{S_{R_i}}{2 + S_{R_i}} - \left(\frac{S_{R_i}}{1 + S_{R_i}}\right)^2} \right]} \quad (30)$$

$$\sigma_{B_d} = \frac{\left[ \frac{\sigma_{A_d} \left( \frac{S_{L_d}}{1 + S_{L_d}} B\left(\frac{1}{2P_{L_d}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_d}} + 1\right) \right)}{-\frac{S_{L_d}}{2 + S_{L_d}} + \left(\frac{S_{L_d}}{1 + S_{L_d}}\right)^2} \right]}{\left[ \frac{\sigma_{A_d} \left( B\left(\frac{1}{2P_{L_d}} + \frac{1}{S_{L_d}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_d}} + 1\right) \right)}{-\frac{S_{L_d}}{2 + S_{L_d}} + \left(\frac{S_{L_d}}{1 + S_{L_d}}\right)^2} \right]} \quad (31)$$

$$\beta_{B_d} = \frac{\left[ \frac{\beta_{A_d} \left( -\frac{S_{R_d}}{1 + S_{R_d}} B\left(\frac{1}{2P_{R_d}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_d}} + 1\right) \right)}{\frac{S_{R_d}}{2 + S_{R_d}} - \left(\frac{S_{R_d}}{1 + S_{R_d}}\right)^2} \right]}{\left[ \frac{\beta_{A_d} \left( B\left(\frac{1}{2P_{R_d}} + \frac{1}{S_{R_d}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_d}} + 1\right) \right)}{\frac{S_{R_d}}{2 + S_{R_d}} - \left(\frac{S_{R_d}}{1 + S_{R_d}}\right)^2} \right]} \quad (32)$$

Burada  $s_{L_i}, s_{L_d}, s_{R_i}, s_{R_d}$  değerlerinin seçiminde (23) ve (24) eşitsizliklerini sağlayacak şekilde seçimler yapılmalıdır. Formüllerde  $B(*,*)$  beta fonksiyonunu göstermektedir.

**İspat:** Eşitlik (22)'de yer alan amaç fonksiyonunun minimizasyonu bulabilmek için aşağıdaki eşitlikler çözülür.

$$\frac{\partial G d\alpha}{\partial c_{1B_i}} = 0, \quad \frac{\partial G d\alpha}{\partial c_{2B_i}} = 0, \quad \frac{\partial G d\alpha}{\partial c_{1B_d}} = 0, \quad \frac{\partial G d\alpha}{\partial c_{2B_d}} = 0, \quad \frac{\partial G d\alpha}{\partial \sigma_{B_i}} = 0, \\ \frac{\partial G d\alpha}{\partial \beta_{B_i}} = 0, \quad \frac{\partial G d\alpha}{\partial \sigma_{B_d}} = 0, \quad \frac{\partial G d\alpha}{\partial \beta_{B_d}} = 0$$

Bu eşitlikler çözüldüğünde sırasıyla

$$2 \int_0^1 \left( c_{1B_i} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_i}}} \sigma_{B_i} - L_{A_i}(\alpha) \right) d\alpha = 0$$

$$2 \int_0^1 \left( c_{2B_i} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_i}}} \beta_{B_i} - R_{A_i}(\alpha) \right) d\alpha = 0$$

$$2 \int_0^1 \left( c_{1B_d} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_d}}} \sigma_{B_d} - L_{A_d}(\alpha) \right) d\alpha = 0$$

$$2 \int_0^1 \left( c_{2B_d} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_d}}} \beta_{B_d} - R_{A_d}(\alpha) \right) d\alpha = 0$$

$$-2 \int_0^1 \left( c_{1B_i} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_i}}} \sigma_{B_i} - L_{A_i}(\alpha) \right) (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_i}}} d\alpha = 0$$

$$2 \int_0^1 \left( c_{2B_i} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_i}}} \beta_{B_i} - R_{A_i}(\alpha) \right) (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_i}}} d\alpha = 0$$

$$-2 \int_0^1 \left( c_{1B_d} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_d}}} \sigma_{B_d} - L_{A_d}(\alpha) \right) (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_d}}} d\alpha = 0$$

$$2 \int_0^1 \left( c_{2B_d} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_d}}} \beta_{B_d} - R_{A_d}(\alpha) \right) (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_d}}} d\alpha = 0$$

elde edilir.

Genelleştirilmiş çan Tip II bulanık sayısı için

$$2 \int_0^1 \left( c_{1B_i} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_i}}} \sigma_{B_i} - L_{A_i}(\alpha) \right) d\alpha = 0$$

eşitliği çözüldüğünde

$$c_{1B_i} + \sigma_{B_i} \frac{(1 - \alpha)^{1 + \frac{1}{s_{L_i}}}}{1 + \frac{1}{s_{L_i}}} \Big| - \int_0^1 \left( c_{1A_i} - \left( \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2P_{L_i}}} \sigma_{A_i} \right) d\alpha =$$

0

ve buradan

$$c_{1B_i} = \frac{\sigma_{B_i} s_{L_i}}{1 + s_{L_i}} + c_{1A_i} - \sigma_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1 \right)$$

elde edilir.

İç fonksiyonun sol yayılması için

$$-2 \int_0^1 \left( c_{1B_i} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_i}}} \sigma_{B_i} - L_{A_i}(\alpha) \right) (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_i}}} d\alpha = 0$$

eşitliği çözüldüğünde

$$-\frac{(1 - \alpha)^{1 + \frac{1}{s_{L_i}}}}{1 + \frac{1}{s_{L_i}}} \Big| + \sigma_{B_i} \frac{(1 - \alpha)^{1 + \frac{2}{s_{L_i}}}}{1 + \frac{2}{s_{L_i}}} \Big|$$

$$- \int_0^1 \left( c_{1A_i} - \left( \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2P_{L_i}}} \sigma_{A_i} \right) (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{L_i}}} d\alpha = 0$$

bulunur ve bu eşitlikte  $c_{1B_i}$  yerine

$$\frac{\sigma_{B_i} s_{L_i}}{1 + s_{L_i}} + c_{1A_i} - \sigma_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1 \right)$$

konulduğunda

$$\frac{s_{L_i}}{1 + s_{L_i}} \left( \frac{\sigma_{B_i} s_{L_i}}{1 + s_{L_i}} + c_{1A_i} - \sigma_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1 \right) \right) - \frac{\sigma_{B_i} s_{L_i}}{2 + s_{L_i}} - c_{1A_i} \frac{s_{L_i}}{1 + s_{L_i}} + \sigma_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{L_i}} + \frac{1}{s_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1 \right) = 0$$

elde edilir ve buradan

$$\sigma_{B_i} = \left[ \frac{\sigma_{A_i} \left( \frac{s_{L_i}}{1 + s_{L_i}} B \left( \frac{1}{2P_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1 \right) \right)}{-\frac{s_{L_i}}{2 + s_{L_i}} + \left( \frac{s_{L_i}}{1 + s_{L_i}} \right)^2} \right] \left[ \frac{\sigma_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{L_i}} + \frac{1}{s_{L_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{L_i}} + 1 \right)}{-\frac{s_{L_i}}{2 + s_{L_i}} + \left( \frac{s_{L_i}}{1 + s_{L_i}} \right)^2} \right]$$

elde edilir.

Sağ iç fonksiyon dikkate alındığında ise

$$2 \int_0^1 \left( c_{2B_i} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_i}}} \beta_{B_i} - R_{A_i}(\alpha) \right) d\alpha = 0$$

$$c_{2B_i} - \beta_{B_i} \frac{(1 - \alpha)^{1 + \frac{1}{s_{R_i}}}}{1 + \frac{1}{s_{R_i}}} \Big|$$

$$- \int_0^1 \left( c_{2A_i} + \left( \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2P_{R_i}}} \beta_{A_i} \right) d\alpha = 0$$

eşitliği ve buradan

$$c_{2B_i} = -\frac{\beta_{B_i} s_{R_i}}{1 + s_{R_i}} + c_{2A_i} + \beta_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + 1 \right)$$

elde edilir.

Sağ iç yayılma içinse

$$2 \int_0^1 \left( c_{2B_i} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_i}}} \beta_{B_i} - R_{A_i}(\alpha) \right) (1 - \alpha)^{\frac{1}{s_{R_i}}} d\alpha = 0$$

eşitliği dikkate alınır ve



$$-c_{2B_i} \frac{(1-\alpha)^{1+\frac{1}{s_{R_i}}}}{1+\frac{1}{s_{R_i}}} \left| -\beta_{B_i} \frac{(1-\alpha)^{1+\frac{2}{s_{R_i}}}}{1+\frac{2}{s_{R_i}}} \right|$$

$$+c_{2A_i} \frac{(1-\alpha)^{1+\frac{1}{s_{R_i}}}}{1+\frac{1}{s_{R_i}}}$$

$$-\beta_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{R_i}} + \frac{1}{s_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + \frac{1}{s_{R_i}} + 1 \right) = 0$$

elde edilerek  $c_{2B_i}$  bu eşitlikte yerine konulur ve aşağıdaki eşitsizliğe ulaşılır,

$$\frac{s_{R_i}}{1+s_{R_i}} \left( -\frac{\beta_{B_i} s_{R_i}}{1+s_{R_i}} + c_{2A_i} + \beta_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + 1 \right) \right)$$

$$+ \beta_{B_i} \frac{s_{R_i}}{2+s_{R_i}} - c_{2A_i} \frac{s_{R_i}}{1+s_{R_i}}$$

$$-\beta_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{R_i}} + \frac{1}{s_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + \frac{1}{s_{R_i}} + 1 \right) = 0$$

Buradan

$$\beta_{B_i} = \frac{\beta_{A_i} \left( -\frac{s_{R_i}}{1+s_{R_i}} B \left( \frac{1}{2P_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + 1 \right) \right)}{\frac{s_{R_i}}{2+s_{R_i}} - \left( \frac{s_{R_i}}{1+s_{R_i}} \right)^2}$$

$$+ \frac{\beta_{A_i} B \left( \frac{1}{2P_{R_i}} + \frac{1}{s_{R_i}} + 1, -\frac{1}{2P_{R_i}} + 1 \right)}{\frac{s_{R_i}}{2+s_{R_i}} - \left( \frac{s_{R_i}}{1+s_{R_i}} \right)^2}$$

eşitliği sağlar.

Benzer şekilde  $c_{1B_d}, c_{2B_d}, \sigma_{B_d}, \beta_{B_d}$  için eşitlikler elde edilir.

**Örnek:** İç ve dış fonksiyonları genelleştirilmiş çan şeklinde olan aşağıdaki Tip II bulanık sayısı verilsin.

$$\mu_{A_i}(x) = \begin{cases} \frac{1}{1+\left(\frac{8-x}{3}\right)^4} & , x \leq 8 \\ \frac{1}{1+\left(\frac{x-8}{2}\right)^6} & , x \geq 8 \end{cases}$$

$$\mu_{A_d}(x) = \begin{cases} \frac{1}{1+\left(\frac{8-x}{6}\right)^4} & , x \leq 8 \\ \frac{1}{1+\left(\frac{x-8}{4}\right)^6} & , x \geq 8 \end{cases}$$

Buna göre Tip II bulanık sayısının sol ve sağ taraf fonksiyonları

$$L_{A_i}(\alpha) = 8 - \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{\frac{1}{4}} 3$$

$$R_{A_i}(\alpha) = 8 + \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{\frac{1}{6}} 2$$

$$L_{A_d}(\alpha) = 8 - \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{\frac{1}{4}} 6$$

$$R_{A_d}(\alpha) = 8 + \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{\frac{1}{8}} 4$$

şekindedir.

Tip II A bulanık sayısının Tip II parametrik yamuk yakınsamasının parametreleri

$$c_{1B_i} = \frac{4.944996(0.8)}{1+0.8} + 8 - 3B \left( \frac{5}{4}, \frac{3}{4} \right) = 6.865676$$

$$c_{2B_i} = -\frac{2.551156(2.2)}{1+2.2} + 8 + 2B \left( \frac{7}{6}, \frac{5}{6} \right) = 8.34048$$

$$c_{1B_d} = \frac{9.889992(0.8)}{1+0.8} + 8 - 6B \left( \frac{5}{4}, \frac{3}{4} \right) = 5.731352$$

$$c_{2B_d} = -\frac{5.102313(2.2)}{1+2.2} + 8 + 4B \left( \frac{7}{6}, \frac{5}{6} \right) = 8.68096$$

$$\sigma_{B_i} = \frac{3 \left( \frac{0.8}{1+0.8} B \left( \frac{5}{4}, \frac{3}{4} \right) - B \left( \frac{10}{4}, \frac{3}{4} \right) \right)}{-\frac{0.8}{2.8} + \left( \frac{0.8}{1.8} \right)^2} = 4.944996$$

$$\beta_{B_i} = \frac{2 \left( -\frac{2.2}{1+2.2} B \left( \frac{7}{6}, \frac{5}{6} \right) + B \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{2.2} + 1, \frac{5}{6} \right) \right)}{\frac{2.2}{4.2} - \left( \frac{2.2}{3.2} \right)^2}$$

$$= 2.551156$$

$$\sigma_{B_d} = \frac{6 \left( \frac{0.8}{1+0.8} B \left( \frac{5}{4}, \frac{3}{4} \right) - B \left( \frac{10}{4}, \frac{3}{4} \right) \right)}{-\frac{0.8}{2.8} + \left( \frac{0.8}{1.8} \right)^2} = 9.889992$$

$$\beta_{B_d} = \frac{4 \left( -\frac{2.2}{1+2.2} B \left( \frac{7}{6}, \frac{5}{6} \right) + B \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{2.2} + 1, \frac{5}{6} \right) \right)}{\frac{2.2}{4.2} - \left( \frac{2.2}{3.2} \right)^2}$$

$$= 5.102313$$

Bu parametreler kullanarak Tip II parametrik yamuk bulanık sayısının  $L_{A_i}(\alpha), L_{A_d}(\alpha), R_{A_i}(\alpha), R_{A_d}(\alpha)$  fonksiyonları

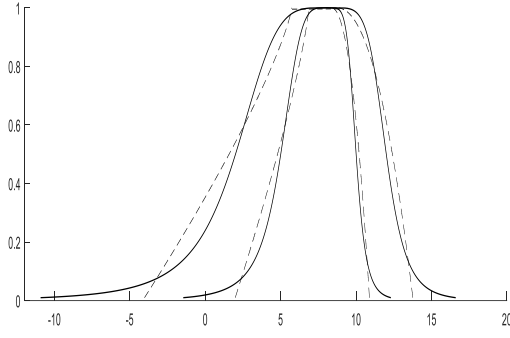
$$L_{A_i}(\alpha) = 6.865676 - 4.944996(1-\alpha)^{\frac{1}{0.8}}$$

$$R_{A_i}(\alpha) = 8.34048 + 2.551156(1-\alpha)^{\frac{1}{2.2}}$$

$$L_{A_d}(\alpha) = 5.731352 - 9.889992(1-\alpha)^{\frac{1}{0.8}}$$

$$R_{A_d}(\alpha) = 8.68096 + 5.102313(1-\alpha)^{\frac{1}{2.2}}$$

şekindedir.



**Şekil 5:** Tip II genelleştirilmiş çan şekilli bulanık sayısının Tip II parametrik yamuk bulanık sayı yakınsaması

Örnekte verilen Tip II genelleştirilmiş çan bulanık sayısı ile Tip II parametrik yamuk bulanık sayı yakınsaması Şekil 5'te verilmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Tip II bulanık sayısı  $x$  değerinin üyelik derecesinin tek bir sayı olması yerine iç ve dış üyelik fonksiyonları yardımıyla belli bir aralıkta üyelik derecelerine sahip olmaya olanak tanır. Bu çalışmada tip II bulanık sayılarına odaklanarak iç ve dış fonksiyonları genelleştirilmiş çan şekilli fonksiyonlardan oluşan tip II bulanık sayısının üyelik fonksiyonları parametrik yamuk olan Tip II bulanık sayısının yakınsaması yapılmıştır. Daha karmaşık yapıdaki bulanık sayının daha basit hale getirilmesi ve çalışmalarda işlem kolaylığı sağlanması amaçlanmıştır. Yakınsamanın oluşturulması aşamasında parametrik bulanık sayının sağ ve sol şeklini veren değerlerin seçimi merkez ve uç değerlerin sağ merkez ve uç değerlerinden daha küçük olması koşulunu koruyacak şekilde seçimlerin yapılmasına olanak sağlayacak merkez ve yayılma formülleri elde edilmiştir.

#### Kaynakça

- [1] Grzegorzewski, P. 2013. Fuzzy number approximation via shadowed sets. *Information Sciences*, 25(2013), 35-46.
- [2] Ban, A.I., Coroianu, L. 2012. Nearest interval, triangular and trapezoidal approximation of a fuzzy number preserving ambiguity, *International Journal of Approximate Reasoning*, 53(2012), 805-836.
- [3] Grzegorzewski, P., Winiarska, K.P. 2014. Natural trapezoidal approximations of fuzzy numbers. *Fuzzy Sets and Systems*, 250(2014), 90-109.
- [4] Zeng, W., Li, H. 2007. Weighted triangular approximation of fuzzy numbers. *International*

- Journal of Approximate Reasoning*, 46(2007), 137-150.
- [5] Ban, A., Brândaş, A., Coroianu, L., Negruțiu, C., Nica O. 2011. Approximations of fuzzy numbers by trapezoidal fuzzy numbers preserving the ambiguity and value. *Computers and Mathematics with Applications*, 61 (2011) 1379-1401.
- [6] Chanas, S. 2001. On the interval approximation of a fuzzy number. *Fuzzy Sets and Systems*, 122 (2001) 353-356.
- [7] Coroianu, L., Gagolewski, M., Grzegorzewski, P. 2013. Nearest piecewise linear approximation of fuzzy numbers. *Fuzzy Sets and Systems*, 233(2013), 26-51.
- [8] Huang, H., Wu, C., Xie, J., Zhang, D. 2017. Approximation of fuzzy numbers using the convolution method. *Fuzzy Sets and Systems*, 310(2017), 14-46.
- [9] Liu, X., Lin, H. 2007. Parameterized approximation of fuzzy number with minimum variance weighting functions. *Mathematical and Computer Modelling*, 46(2007) 1398-1409.
- [10] Coroianu, L., Stefanini, L. 2016. General approximation of fuzzy numbers by F-transform. *Fuzzy Sets and Systems*, 288(2016) 46-74.
- [11] Nasibov, E.N., Peker, S. 2008. On the nearest parametric approximation of a fuzzy number. *Fuzzy Sets and Systems*, 159 (2008) 1365-1375.
- [12] Yeh, C.T., Chu, H.M. 2014. Approximations by LR-type fuzzy numbers. *Fuzzy Sets and Systems*, 257(2014), 23-40.
- [13] Wang, G., Li. 2017. Approximations of Fuzzy Number by Step Type Fuzzy Number, 310 (2017), 47-59.
- [14] Ban. A.I., Coroianu, L., Khastan. A. 2016. Conditioned Weighted L-R approximations of fuzzy numbers. *Fuzzy Sets and systems*, 283 (2016), 56-82.
- [15] Karnik, N.N., Mendel, J.M. 2000. Operations on type-2 fuzzy sets. *Fuzzy Sets and Systems*, 122 (2000), 327-348.
- [16] Ngan, S.C. 2018. Revisiting fuzzy set operations: A rational approach for designing set operators for type-2 fuzzy sets and type-2 like fuzzy sets. *Expert Systems with Applications*, 107 (2018) 255-284.
- [17] Feng G. 2010. *Analysis and Synthesis of Fuzzy Control Systems: A Model Based Approach*. CRC Press, 281 s.

## Tiyofen ve Furan Halkaları İçeren Makrosiklik Bileşiklerin Sentezleri ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi

Hafize ÖZCAN

Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 22030, Edirne  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8031-6755>)

(Alınış / Received: 15.10.2018, Kabul / Accepted: 04.03.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Taç eter,  
Makrosiklik,  
Antimikrobiyal,  
Furan,  
Tiyofen

**Özet:** Makrosiklik bileşikler, kimyanın pek çok alanında farklı uygulamalara sahip işlevsel bileşiklerdir. Bu çalışmada da furan ve tiyofen heterosiklik halkalarını içeren yeni makrosiklik eterler farklı reaksiyon şartları denenerek, en verimli şekilde sentezlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bu bileşiklerin *Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella thphimurium* ATCC 14028, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus cereus* ATCC 11778 ve *Listeria monocytogenes* ATCC 19115 bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri, *Candida albicans* ATCC 10231 mayaları üzerinde antifungal aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin bazı bakteri türlerine karşı ılımlı etki gösterdiği bulunmuştur.

## Synthesis and Analysis of Antimicrobial Properties of Macrocyclic Compounds Containing Thiophene and Furan Rings

### Keywords

Crown ether,  
Macrocyclic,  
Antimicrobial,  
Furan,  
Thiophene

**Abstract:** Macrocyclic compounds are functional compounds which have different applications in many fields of chemistry. In this work, new macrocyclic ethers containing furan and thiophene rings were obtained in good yields using different methods. In addition, antimicrobial activities of these compounds against *Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella thphimurium* ATCC 14028, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus cereus* ATCC 11778, and *Listeria monocytogenes* ATCC 19115 bacteria and antifungal activity on *Candida albicans* ATCC 10231 were investigated. It has been found that the synthesized compounds show a moderate effect against some bacterial species.

### 1. Giriş

Kimyanın birçok alanında, doğal ve sentetik hetero halkalı bileşikler için geniş bir uygulama alanı vardır. Hetero halka içeren makrosiklik bileşikler de özellikle katyon, anyon veya nötral molekülleri içlerine hapsedebilecek veya bağlayabilecek bir boşluğa sahip olduklarından dolayı oldukça önemli bir bileşik sınıfıdır. Bu bileşiklerin ilaç kimyasında antimikrobiyal, antitümör reaktif, anorganik kimyada ligand, boya ve fotoğraf malzemesi olmaları yanında pek çok biyokimyasal reaksiyonda katalizör olarak da rol aldıkları bilinmektedir [1-3]. Ayrıca B12 vitamininin sentezi, fotosentez gibi temel birçok biyolojik işlev için kullanılan doğal bazı makrosiklik bileşikler ve bu bileşiklerden oluşan farklı metal kompleksleri bilinen en güncel örneklerdendir [4-6]. Bu özelliklerinin dışında hücrelerde Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> seçiciliğini düzenleyebildikleri, sentetik iyonofor, terapeutik oldukları, antibiyotik olarak kullanılabilirler, farklı biyolojik aktivitelere sahip

oldukları ve membranlardan metal katyonlarının taşınmasında kullanıldıkları bulunmuştur [7-8]. Piridin içeren makro halkaların ise floresan redoks açma-kapama, redoks katalizörü, ve antibakteriyal bileşikler olarak görev yaptığı da belirtilmiştir [9-11]. Bu bileşik sınıflarından ilk keşfedilen taç eterlere dair gelişmelere baktığımızda, floresans sensör, faz transfer katalizörü, likit kristaller olarak kullanıldıklarını hatta son yıllarda taç eterlerin kanser araştırmalarında kullanıldığına dair yayınların olduğu bilinmektedir [12-16].

Ancak yapılan kapsamlı literatür taramasına rağmen tiyofen, furan ve pirol halkaları ile gerçekleştirilen makrosiklik halka sentezlerine pek rastlanmamıştır ve bu nedenle sentezlenen bileşiklerin de özelliklerinin incelenmesi ve farklı uygulamalarda kullanımı büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada furan ve tiyofen halkası içeren iki yeni makrosiklik bileşik literatürde bulunan metodlara

benzer olarak sentezlenip, yapıları  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve HRMS ile aydınlatılmıştır ve antimikrobiyal ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Cihazlar

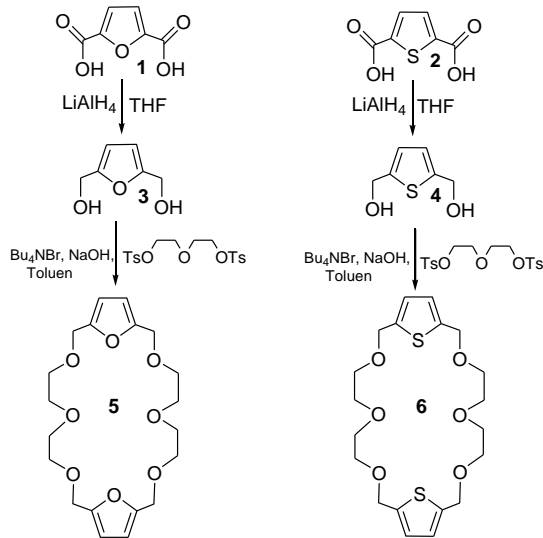
Sentezlenen moleküllerin yapılarını aydınlatmak amacıyla,  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları dötero kloroform ( $d_1\text{-CDCl}_3$ ) içinde sırasıyla Varian 300 MHz ve Varian 75,5 MHz'de alınmıştır. Kütle ölçümleri için, LC Q-TOF elektron sprey iyonizasyon (ESI) modu ve atmosfer basıncı kimyasal iyonizasyon (APCI) modu kullanılmıştır.

Biyolojik aktivitelerin belirlenmesinde absorban ölçümleri için Thermoscientific Multiskan Go multiplate spektrofotometresi kullanılmıştır.

### 2.2. Sentez

Hedeflenen bileşiklerin sentezinde, öncelikle başlangıç maddeleri olan 2,5-dihidroksimetil furan ve 2,5-dihidroksimetil tiyofen kendilerine karşılık gelen diasitlerden  $\text{LiAlH}_4$  varlığında THF çözücüsü içinde indirgenerek elde edildi [17]. Elde edilen ürünlerin yapısı literatürle karşılaştırılarak belirlenmiştir. Sentezlenen dioller, çeşitli reaktiflerle farklı reaksiyon şartlarında muamele edildi. Yapılan reaksiyonlara göre en iyi verimle, en saf şekilde elde edilen ürünün yapısı aydınlatıldı.

1,11(2,5)-difurana-3,6,9,13,16,19-heksaoksasiklo-eikosafan (5) ve 1,11(2,5)-ditiyofena-3,6,9,13,16,19-heksaoksasiklo-eikosafan (6) bileşiklerinin sentezleri için izlenen yol aşağıda Şekil 1'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.** Furan ve Tiyofen halkaları içeren makrosiklik eterlerin eldesi reaksiyonları

Reaksiyon için gerekli başlangıç maddeleri 2,5-dihidroksimetil tiyofen ve 2,5-dihidroksimetil furan sentezlendikten sonra, ilgili makrosiklik bileşikleri

sentezlemek için farklı bazlar ve farklı reaktifler denendi ve en iyi verimle ürün elde edilmeye çalışıldı. Çalışılan bazlar ve reaktifler Tablo 1'de verilmiştir.

### 2.2.1. 1,11(2,5)-difurana-3,6,9,13,16,19-heksaoksasiklo-eikosafan bileşiğinin eldesi (5)

0.2 g 2,5-dihidroksimetilfuran, 0.12 g tetrabutül amonyum bromür 10 mL toluende çözüldü ve 60 °C'de ısıtıldı. Ardından içine 7 mL % 50'lik NaOH eklendi ve 30 dk ısıtıldıktan sonra 10 mL toluende çözülmüş 0.99 g bis(2-tosiloksietil) eter eklendi ve 16 saat ısıtıldı. Organik faz ayrıldı ve 3 kez su ile yıkama yapıldı. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutuldu ve toluen uçuruldu [18]. Kalıntı *n*-heksan ile kaynatıldı ve *n*-heksan fazı ayrıldı. *n*-Heksanda çözünen kısım flash kromatografisi ile *n*-heksan kullanılarak saflaştırıldı. Verim: % 50

### 2.2.2. 1,11(2,5)-ditiyofena-3,6,9,13,16,19-heksaoksasiklo-eikosafan bileşiğinin eldesi (6)

0.5 g 2,5-dihidroksimetiltiyofen, 0.3 g tetrabutül amonyum bromür 25 mL toluende çözüldü ve 60 °C'de ısıtıldı. Ardından içine 15 mL % 50'lik NaOH eklendi ve 30 dk ısıtıldıktan sonra 20 mL toluende çözülmüş 1.45 g bis(2-tosiloksietil) eter eklendi ve 24 saat ısıtıldı. Organik faz ayrıldı ve 3 kez su ile yıkama yapıldı. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutuldu ve toluen uçuruldu [18]. Kalıntı *n*-heksan ile kaynatıldı ve uçurulan *n*-heksan fazı silika üzerinden çözücü olarak *n*-heksan ile flash kromatografisi yapıldı. Verim: % 60

### 2.3. Antibakteriyal ve antifungal aktiviteler

Çalışmada Klinik Laboratuar Standartlar Enstitüsü (CLSI) tarafından önerilen Besiyeri Mikro-Seyreltme (Broth Microdilution) yöntemi kullanılarak minimum inhibisyon konsantrasyon (MIC) değerleri belirlenmiştir [19]. Bu amaçla Gram- *Escherichia coli* ATCC 25922, Gram + *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, Gram - *Listeria monocytogenes* ATCC 19115, Gram - *Salmonella thymurium* ATCC 14028, *Bacillus cereus* bakterileri ve *Candida albicans* ATCC 10231 mayası ile çalışılmıştır. Bakteriler 24 saat 37 °C'de Tryptic Soy besiyerinde inkübe edilmiştir ve McFarland Skalası da 0.5'e ayarlanmıştır. Antibiyotik kontrolü olarak bakteri kültüründe Ampisilin ve Gentamisin, maya kültüründe ise Amphotericin B kullanılmıştır. Sterilite amacıyla antibiyotikler ve çözünen madde stok çözeltileri 0,45 µm steril filtreden süzölmüşlerdir. Kontrol olarak da antibiyotik ve DMSO kullanılmıştır. Madde konsantrasyonları 16-256 ppm olacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir kuyuya bakteri ve maya kültürlerinden ve sentezlenen 1,11(2,5)-difurana-3,6,9,13,16,19 heksaoksasiklo-eikosafan ve 1,11(2,5)-ditiyofena-3,6,9,13,16,19-heksaoksasiklo-eikosafan ilave edilmiştir. Bütün mikro plâtelere 24 saat 37 °C'de inkübe edilmiştir ve 600 nm'de absorban ölçülerek sonuçlar belirlenmiştir.

**Tablo 1.** Makrosiklik eterleri sentezleme yöntemleri

| No | Reaksiyonda kullanılan reaktif | Reaksiyon şartları   | Süre    | Sonuç                            |                                  |
|----|--------------------------------|--|---------|----------------------------------|----------------------------------|
|    |                                |  |         | 5                                | 6                                |
| 1  | (7)                            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Piridin                              | 72 saat | Başlangıç maddesi geri kazanıldı | Başlangıç maddesi geri kazanıldı |
| 2  | (7)                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN                    | 72 saat | Başlangıç maddesi geri kazanıldı | Başlangıç maddesi geri kazanıldı |
| 3  | (7)                            | KtBuO, THF   | 72 saat | ~% 5 verim                       | ~% 5 verim                       |
| 4  | (7)                            | NaH, THF ve NaH, DMF   | 72 saat | ~%10 verim ve çok fazla yan ürün | ~%10 verim ve çok fazla yan ürün |
| 5  | (8)                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , KBF <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN | 72 saat | Başlangıç maddesi geri kazanıldı | Başlangıç maddesi geri kazanıldı |
| 6  | (8)                            | Bu <sub>4</sub> NBr, NaOH, Toluen                                      | 24 saat | % 50 verim                       | % 60 verim                       |

### 3. Bulgular

Yukarıdaki Tablo 1'i incelediğimizde, **1** no'lu reaksiyonda baz olarak piridin, çözücü olarak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **2** no'lu reaksiyonda baz olarak potasyum karbonat, çözücü olarak CH<sub>3</sub>CN, **3** no'lu reaksiyonda baz olarak potasyum ter-bütoksit, çözücü olarak THF, **4** no'lu reaksiyonda, baz olarak sodyum hidrür, çözücü olarak THF yada DMF, **5** no'lu reaksiyonda baz olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, katalizör olarak KBF<sub>4</sub>, çözücü olarak CH<sub>3</sub>CN, **6** no'lu reaksiyonda baz olarak NaOH, katalizör olarak Bu<sub>4</sub>NBr, ve çözücü olarak toluen kullanıldı. **1-4** arası reaksiyonlarda reaktif olarak bis-2-kloroetil eter kullanılırken, **5** ve **6** no'lu reaksiyonda ise reaktif olarak bis(2-tosiloksietil) eter kullanıldı. Bu reaktif de literatürde var olan metoda göre, 2-oksietandiol'den başlanarak p-toluensülfonil klorür, KOH ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> varlığında sentezlendi [20]. Literatürle karşılaştırılarak yapı desteklenmiştir.

#### (5)

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 3.52-3.80(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.56 (dd, j= 27.9, 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.26 (s, 1H, CH).  
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:** 66.98, 70.50, 71.79, 128.24, 145.96.  
 LC-Q/TOF (DeneySEL) : 397.1862 [M+1]<sup>+</sup>  
 LC-Q/TOF (Teorik + H) : 397.1862 [M+1]<sup>+</sup>

#### (6)

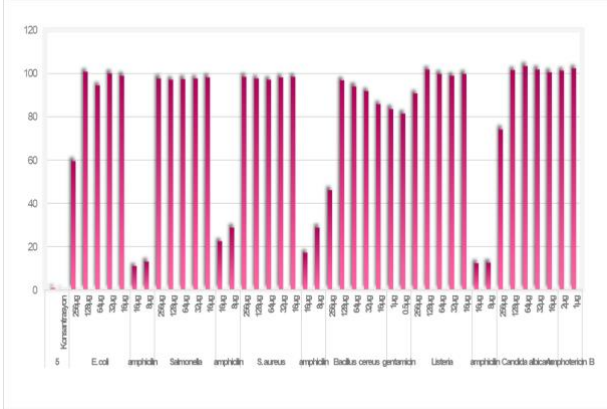
**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 3.54-3.72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.84 (s, 1H, CH).  
**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 68.12, 69.04, 70.92, 126.20, 141.49.  
 LC-Q/TOF (DeneySEL): 429.092[M+1]<sup>+</sup>  
 LC-Q/TOF (Teorik +H) 429.1405 [M+1]<sup>+</sup>

Makrosiklik bileşiklerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri, 2,5-dihidroksimetil furan ve 2,5-dihidroksimetil tiyofen, ticari olarak satılan 2,5-furandikarboksilik asit ve 2,5-tiyofendikarboksilik asitten LiAlH<sub>4</sub> varlığında THF çözücüsü içinde indirgenme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen alkollerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR alınıp literatürle karşılaştırıldıktan sonra aydınlatılmış ve Tablo 1'deki reaksiyonlar ayrı ayrı denenmiş ve en iyi reaksiyon şartları tespit edilmiştir. Tablo 1'deki **1** no'lu reaksiyon çözücü olarak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde piridin varlığında gerçekleştirilerek istenilen ürün elde edilememiştir. **2** no'lu reaksiyonda ise baz olarak potasyum karbonat kullanılmış ve çözücü olarak asetonitril kullanılarak sentez gerçekleştirilmiştir. Bu çözücü ile de istenilen ürün elde edilememiştir. Aynı maddenin sentezi potasyum ter-bütoksit, THF ile tekrarlandığında sadece % 5 gibi oldukça düşük bir verimle **5** ve **6** no'lu bileşikler elde edilebilmiştir. **4** no'lu deney ise baz olarak NaH kullanılarak iki farklı çözücüde (THF ve DMF) denenmiştir. Fakat elde edilen ürün miktarı çok az olduğu için, kullanılan

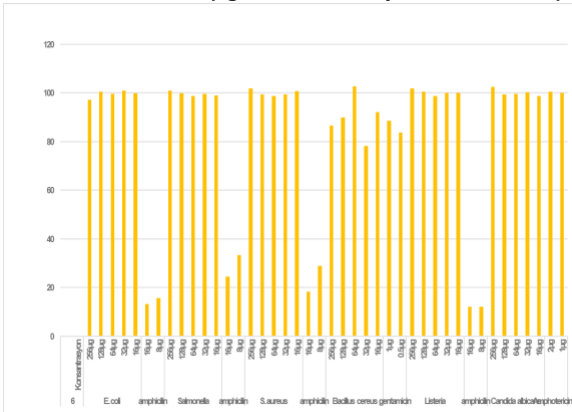
reaktif değiştirilip, bis(2-tosiloksietil) eter literatürdeki metoda göre sentezlenip, diğer deneylerde kullanılmıştır. Bis(2-tosiloksietil) eter ile gerçekleştirilen deneylerde  $K_2CO_3$ ,  $KBF_4$ ,  $CH_3CN$  veya  $Bu_4NBr$ ,  $NaOH$ , toluen sistemleri kullanılmıştır. Bu sistemlerden en iyi çalışan  $Bu_4NBr$ ,  $NaOH$ , toluen sistemi olmuştur. İstenilen ürünler iyi verimlerle elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatıldıktan sonra, antifungal ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır.

5 ve 6 no'lu bileşiklerin antifungal ve antibakteriyel aktiviteleri 16, 32, 64, 128 ve 256  $\mu M$ 'lık konsantrasyonlarda beş bakteri ve bir maya üzerinde araştırılmıştır. Bakterilerde ampisilin ve gentamisin, mayada ise amphotericin-b antibiyotikleri 8 ve 16  $\mu M$ 'lık konsantrasyonlarda kontrol olarak kullanılmıştır. 96 kuyucuklu plakalara ekilen bakteri ve maya üzerine 5 ve 6 no'lu bileşikler ve farklı antibiyotik konsantrasyonları ayrı ayrı ilave edilmiş ve 37 °C de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda elisa plaka okuyucuda 600 nm dalga boyunda okumaları yapılarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Aktivite testlerinin uygulandığı bakteriler *Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella thphimurium* ATCC 14028, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus cereus* ATCC 11778, ve *Listeria monocytogenes* ATCC 19115 iken, antifungal aktivite *Candida albicans* ATCC 10231 mayası üzerinde belirlenmiştir. Alınan sonuçların grafiği çizilmiştir ve bu sonuçlar grafiklerden izlenebilir.

**Tablo 2.** 5 No'lu bileşiğin antimikrobiyal aktivite sonuçları



**Tablo 3.** 6 No'lu bileşiğin antimikrobiyal aktivite sonuçları



#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, furan ve tiyofen halkası içeren iki yeni makrosiklik bileşik farklı reaksiyon şartları denenerek elde edilmeye çalışılmış ve en uygun metod belirlenerek iyi verimle hedeflenen bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin ayrıca antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiş ve yüzde canlılığa karşılık konsantrasyon grafiği çizilmiştir. Bu sonuçlara göre, (5) no'lu bileşiğin *Candida albicans* ATCC 10231'e karşı çok az etki gösterdiği, *Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Bacillus cereus* ATCC 11778'e karşı ılımlı etki gösterdiği, (6) no'lu maddenin ise seçilen mikroorganizmalara karşı etkin olmadığı gözlenmiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma Trakya Üniversitesi Rektörlüğü Araştırma Fonu tarafından 2014/042 numaralı proje olarak desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Araştırma Fonuna, Prof. Dr. Ömer Zaim'e teşekkürlerimi sunarım.

#### Kaynakça

- [1] Fenton, R. R., Gauci, R., Junk, P.C., Lindoy, L. F., Luckay, R. C., Meehan, G. V., Price, J. R., Turner, P., ve Wei, G. 2002. Macrocyclic ligand design. Structure- function relationships involving the interaction of pyridinyl-containing, mixed oxygen-nitrogen donor macrocycles with cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II), silver(I) and lead(II). *Journal of Chemical Society*, 10 (2002), 2185-2193.
- [2] Aghatabay, N. M., Mahmiani, Y., Cevik, H., Gucin, F., ve Dulger, B. 2008. Synthesis, FT-Raman, FT-IR, NMR spectroscopic characterization and antimicrobial activity of new mixed aza-oxothia macrocyclic compounds. *Structural Chemistry*, 19 (2008), 833-842.
- [3] Hughes, R. A., Thompson, S. P., Alcaraz, L., ve Moody, C. J. 2005. Total Synthesis of the Thiopeptide Antibiotic Amythiamicin D. *Journal of American Chemical Society* 127 (2005), 15644-15651.
- [4] Napolitano, A., Rodriquez, M., Bruno, I., Marzocco, S., Autore, G., Riccioa, R., Gomez-Paloma, L.:2003. Synthesis, structural aspects and cytotoxicity of the natural cyclopeptides yunnanins A, C and phakellistatins 1. *Tetrahedron*, 59 (2003), 10203-10211.
- [5] Rajakumar, P., Rasheed, A. M. A., Rabia, A. I., ve Chamundeewari, D. 2006. Synthesis and study of anti-inflammatory activity of some novel cyclophane amides. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 16 (2006), 6019-6023.
- [6] Bokesch, H.R., Pannell, L.K., Cochran, P.K., Sowder, R.C., McKee, T.C., Boyd, M.R. 2001. A novel anti-

- HIV macrocyclic peptide from *Palicourea condensata*. *Journal of Natural Products*, 64 (2001), 249-250.
- [7] Armstrong, L. G ve Lindoy, L. F. 1975. Nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands. I. Nickel(II) complexes of a new series of cyclic ligands derived from salicylaldehydes. *Inorganic Chemistry*, 14 (1975), 1322-1326.
- [8] Reed, J. J., Bradshaw, J. S., Husathy, P., Izatt, R. M. ve Dalley, N. K. 1998. Synthesis and Complexation Properties of Pyrimidine-Derived Crown Ether Ligands. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 35 (1998), 1-8.
- [9] Herrera, A. M., Kalayda, G. V., Disch, J. S., Wikstrom, J. P., Karendovych, I. V., Staples, R. J., Campana, C. F., Nazarenko, A.Y., Haas, T. E. ve Rybak-Akimovz 2003. Reactions at the azomethine CN bonds in the nickel(II) and copper(II) complexes of pyridine-containing Schiff-base macrocyclic ligands. *Dalton Trans*, (2003), 4482-4492.
- [10] Zaim, Ö., Aghatabay N. M, Gürbüz M.U., Baydar Ç., ve Dülger B. 2014. Synthesis, structural aspects, antimicrobial activity and ion transport investigation of five new [1+1] condensed cycloheterophane peptides. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 78, (2014), 151-159.
- [11] Aghatabay N. M., Parali Ö., Zaim Ö., Baydar Ç., Dülger B. 2014. Synthesis, structural aspects, antimicrobial activity and ion transportation investigation of four new [2 + 2] condensed 24 membered cycloheterophane peptides. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 79, (2014), 415-424.
- [12] Gourdet, B., Singh, K., Stuart, A. M., Vidal, J. A. 2010. Di(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)-dibenzo 18-crown-6: A "light fluorous" recyclable phase transfer catalyst. *Journal of Fluorine Chemistry*, 131, (2010), 1133-1143.
- [13] Li, Y., Yang, H., Zhao, Q., Song, W., Han, J., Bu, X. 2012. Ratiometric and Selective Fluorescent Sensor for Zn<sup>2+</sup> as an "Off-On-Off" Switch and Logic Gate. *Inorganic Chemistry*, 51, (2012), 9642-9648.
- [14] Zhang, C., Pu, J., Wu, H., Cheng, S., Zhang, R., Zhagn, A., Zhang, M. 2011. The synthesis and mesophases studies of a novel discotic compound containing two triphenylene cores linked by crown ether. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 542, (2011), 99-105.
- [15] Ihara, T., Sueda, S., Inenaga, A., Fukuda, R. ve Takagi, M. 1997. Synthetic DNA Ligands Conjugated with Metal Binding Moiety. Regulation of the Interaction with DNA by Metal Ions and the Ligand Effect on Metal Assisted DNA Cleaving. *Supramolecular Chemistry*, 8 (1997), 93-111.
- [16] McPhee, M. M. ve Kerwin S. M. 2001. Synthesis, DNA cleavage, and cytotoxicity of a series of bis(propargylic) sulfone crown ethers. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 9, (2001), 2809-2818.
- [17] Boyer, A. and Lautens, M. 2011. Rhodium catalyzed domino enantioselective synthesis of bicyclo[2.2.2]lactones. *Angewandte Chemie* 5, (2011), 7346-7349.
- [18] T. Bogaschenko, S. Basok, C. Kulygina, A. Lyapunov, N. Lukyanenko, 2002. A Practical Synthesis of Benzocrown Ethers under Phase-Transfer Catalysis Conditions. *Synthesis*, 15 (2002), 2266-2270.
- [19] CLSI 2006 M7- A7, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically.
- [20] Kimberly M. Bongera, Richard J.B.H.N. van den Berga, Laura H. Heitmanb, Ad P. IJzermanb, Julia Oosteromc, Cornelis M. Timmersd, Herman S. Overkleefta, Gijsbert A. van der Marela, 2007. Synthesis and evaluation of homo-bivalent G<sub>n</sub>RHR ligands. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 15, (2007), 4841-4856.



## Yüksek Tansiyon Tedavisinde Kullanılan Bazı İlaç Etken Maddelerinin UV/VIS Spektrofotometrik ve Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografik (HPLC) Yöntemlerle İncelenmesi ve Elde Edilen Verilerin Kemometrik Yöntemlerle Değerlendirilmesi

A. Hakan AKTAŞ<sup>1</sup>, Uğur YAVAŞ<sup>\*2</sup>

<sup>1,2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2327-4031>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1046-0142>)

(Alınış / Received: 02.11.2018, Kabul / Accepted: 04.03.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

HPLC,  
UV/VIS,  
Kemometri,  
Kinapril,  
Hidroklorotiyazid,  
PCA

**Özet:** Son yıllarda hipertansiyon tedavisinde kullanılan ilaçların etken maddelerini tayin etmek amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Çalışmada, ilaç etken maddelerinden kinapril ve hidroklorotiyazid, UV/VIS ve HPLC yöntemlerle incelendikten sonra sonuçlar kemometrik yöntemlerden PLS ve temel PCR ile değerlendirilerek analizlerin doğruluk ve kesinlik açısından desteklenmesi sağlanmıştır. UV/VIS çalışmalarından sonra, kinapril ve hidroklorotiyazidin PCR analizleri sonucu geri kazanım değerleri sırasıyla %100,56 ve %99,85; standard saplamalar ise 0,512 ve 0,027; PLS çalışmaları sonucu geri kazanım değerleri sırasıyla %99,18 ve %99,75; standard saplamalar ise 0,334 ve 0,289 olarak hesaplanmıştır. HPLC çalışmalarından sonra, kinapril ve hidroklorotiyazidin PCR analizleri sonucu geri kazanım değerleri sırasıyla %100,01 ve % 99,78; standard saplamalar ise 0,170 ve 0,241; PLS çalışmaları sonucu geri kazanım değerleri sırasıyla %100,57 ve %100,51; standard saplamalar ise 0,462 ve 0,706 olarak bulunmuştur. Çalışmada UV/VIS ve HPLC yöntemlerinin ilaç etken maddelerinin eş zamanlı tayinindeki yeterlilikleri kemometrik olarak incelenmiş olup çıkan sonuçlar doğrultusunda bu yöntemlerin kinapril ve hidroklorotiyazid'den oluşan hipertansiyon ilaçlarının kalitesi ve hedefe uygunluğu ile ilgili çalışmalarda kullanılabilirliğinin olduğu sonucuna varılmıştır.

## Investigation of Some Drugs Used in High Blood Pressure Treatment by UV/VIS Spectrophotometric and High Pressure Liquid Chromatographic (HPLC) Methods and Evaluation Of Obtained Data by Chemometric Methods

### Keywords

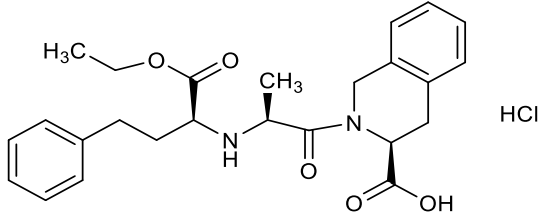
HPLC,  
UV/VIS,  
Chemometry,  
Quinapril,  
Hydrochlorothiazide,  
PCA

**Abstract:** Various methods have been developed in recent years to determine the active ingredients of drugs used in the treatment of hypertension. In this study, active agents such as quinapril and hydrochlorothiazide were examined with UV/VIS and HPLC methods and to ensure accuracy and precision, studies are supported by PLS and PCR chemometric analyzes. After UV / VIS studies, recovery values of quinapril and hydrochlorothiazide as a result of PCR analysis were 100.56% and 99.85%, respectively; standard deviations are 0.512 and 0.027; As a result of PLS analysis, recovery values were 99.18% and 99.75%, respectively; and the standard deviations were calculated as 0.334 and 0.289. After HPLC studies, the recovery values of quinapril and hydrochlorothiazide as a result of PCR analysis were 100.01% and 99.78%, respectively; the standard deviations are 0.170 and 0.241; As a result of PLS studies, recovery values were 100.57% and 100.51%, respectively; and the standard deviations were found to be 0.462 and 0.706. In this study, the efficacy of UV/VIS and HPLC methods in the simultaneous determination of the drug active substances were examined chemometrically and it is concluded that these methods can be used in studies related to the quality and target suitability of hypertension drugs composed of quinapril and hydrochlorothiazide.

## 1. Giriş

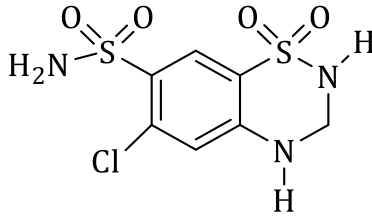
Kalp ve damar hastalıklarının tedavisinde kullanılan ilaç grupları;  $\alpha$  (reseptörlerin) almaç engellemesi ( $\alpha$  blockers),  $\beta$  reseptörlerin engellenmesi ( $\beta$  blockers), kalsiyum kanallarının engellenmesi veya antiyotensin dönüştürücü enzim aktivitelerinin engellenmesi şeklinde etki göstermektedir. Kan basıncının düzenlenmesinde ACE inhibitörleri büyük bir role sahibidir. Bu tür ilaç grupları kan damarlarını genişleterek ve vücuttaki fazla suyun atılmasını sağlayarak damarlardaki basıncı azaltır [1-4].

Kinapril hidroklorür [(3S) -2 - [(2S) -2 - [[(2S) -1- etoksi-1-okso-4-fenilbütan-2-il] amino] propanoil] - 3,4-dihidro-1H-izokinolin-3 -karboksilik asit; hidroklorür] hipertansiyon ve kalp yetmezliğinin tedavisinde kullanılan ACE inhibitörlerindendir (Şekil 1) [5].



Şekil 1. Kinapril hidroklorür [5]

Hidroklorotiyazid [6-kloro-1,1-diokso-3,4-dihidro-2H-1 $\lambda$ 6,2,4-benzotiaziazin-7-sülfonamid] (HCT) ise hipertansiyonun tedavisinde etkili olan bir antihipertansif diüretik ajandır (Şekil 2) [5-6].



Şekil 2. Hidroklorotiyazid [5]

*ACCUZIDE® FORT* yüksek kan basıncının tedavisi için kullanılan, bu iki etken maddeyi içeren bir ilaçtır. Her bir film tablet, 20 mg kinaprile eşdeğer kinapril hidroklorür ve 25 mg hidroklorotiyazid içeren 30 tabletlik blister ambalajlarda kullanıma sunulmuştur. *ACCUZIDE® FORT* pembe, üçgen, bikonveks, film kaplı tablettir.

Yüksek tansiyon tedavisinde tek bir etken madde içeren ilaç ile tedavinin yetersiz olduğu durumlarda bu iki etken madde birlikte kullanılmaktadır. Hidroklorotiyazid vücuttan atılan idrar miktarını artırarak kan basıncının azalmasını sağlarken kinapril ile kombinasyonu antihipertansif etkileri artırır.

Hipertansiyon tedavisinde bu iki bileşiğin kombinasyonu son yıllarda popülerleştikten aynı

anda tespiti için daha hızlı ve duyarlı analiz yöntemleri geliştirilmek üzere çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bileşik dozaj formundaki kinapril ve hidroklorotiyazidin etken maddelerinin eş zamanlı tayini için yapılan çalışmada yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi geliştirilmiştir. Foto diyot dizisi dedektörü kullanılarak gerçekleştirilen analizde 220 nm'deki dalga boyu kullanılmıştır. İstatistiksel analizler sonucunda geliştirilen kromatografik yöntemin ilaç içeriğini belirlemede başarılı olduğu bildirilmiştir [7]. Aynı etken maddelerin eş zamanlı tayininin yapıldığı bir başka çalışmada ise ters faz HPLC yöntemi uygulanmıştır. İç standart kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada UV görünür bölge dedektörü 211 nm'ye ayarlanmıştır. Validasyonu gerçekleştirilen yöntemin sentetik karışımlarda ve farmasötik dozaj formlarındaki kinapril ve hidroklorotiyazidin tayininde başarıyla kullanılabilceği görülmüştür [8]. Yöntem geliştirmek amacıyla yapılan bir başka çalışmada ise üç farklı analitik yaklaşım kullanılmıştır. Bu çalışmada, ilaçlar sırasıyla UV/VIS ve FT-IR spektrofotometre kullanılarak çift dalga boyu yöntemi ve kalibrasyon eğrisi yöntemleri ile analizleri yapılmıştır. Daha sonra HPLC kullanılarak yöntemin kararlılığı değerlendirilmiştir [6].

Bu çalışmanın temel amacı, kinapril hidroklorür ve hidroklorotiyazid etken maddelerinin eş zamanlı tayininde uygulanan yöntemlerin uygunluğunun kemometri ile değerlendirilmesidir. Bu amaçla, ilaç etken maddelerinin tayini UV/VIS ve ters faz HPLC yöntemleri ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler kemometrik kalibrasyon yöntemlerinden temel bileşen regresyon yöntemi (PCR) ve kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) uygulanarak analiz edilmiştir. Kemometrik hesaplamalardan önce temel bileşen analizi (PCA) uygulanmıştır.

Her iki analiz yöntemi sonucunda PLS ve PCR ile % geri kazanımlar ve standart sapmalar hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara istatistiksel olarak F-testi uygulanmıştır. Sonuçlar kıyaslanarak farklılığın anlamlı olup olmadığına bakılmıştır. Bu sayede çalışılan yöntemlerin hassasiyet, doğruluk ve seçicilik bakımından desteklenmesi sağlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, mor ötesi ve görünür bölge (UV/VIS) spektrofotometrisi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile kinapril ve hidroklorotiyazid adlı ilaç etken maddelerinin nicel analizi yapılmıştır. Her iki analiz yöntemi sonucunda da elde edilen veriler ayrı ayrı, temel bileşen analizi yöntemi (PCA), temel bileşen regresyon yöntemi (PCR) ve kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) gibi kemometrik yöntemlerle değerlendirilmiştir.

Kinapril (KIN) ve hidroklorotiyazid (HCT) etken maddelerinin spektrumları ilk adımda ayrı ayrı

çözeltiler hazırlanarak, daha sonra ise ikili karışımlar halinde setler hazırlanarak okumuştur. Son olarak ilaç örneğinin çözeltisi hazırlanarak ölçümler yapılmıştır. Tüm bu analiz sonuçları istatistik programıyla değerlendirilmiştir.

## 2.1. Kullanılan kimyasallar

UV/VIS ve HPLC analizlerinde kullanılan kinapril (Sigma Aldrich) ve hidroklorotiyazid (Sigma Aldrich) etken maddeleri analitik saflıkta kullanılmıştır. Bu nedenle etken maddelere tekrar saflaştırma işlemi yapılmasına gerek kalmamıştır. Analizlerde mobil faz hazırlamada kullanılan asetonitril (Sigma Aldrich) ise HPLC saflıkta tercih edilmiştir.

HPLC çalışmalarında iç standart olarak donepezil (Sigma Aldrich) seçilmiştir. 100 mL mobil faz hazırlamak için asetonitril ve su (35:65 v/v) kullanılmıştır. Karışıma  $30 \times 10^{-3}$  M (30 mM) ortofosforik asit ( $H_3PO_4$ , Sigma Aldrich) eklenmiş ve suda hazırlanmış sodyum hidroksit (NaOH, Sigma Aldrich) çözeltisi ile mobil fazın pH değeri istenilen çalışma değerine getirilmiştir. Mobil faz ultrasonik karıştırıcıda degaze edildikten sonra kullanılmıştır. UV/VIS analizlerinde hazırlanan tüm çözeltilerde çözücü olarak HPLC analizlerinde kullanılan mobil faz kullanılmıştır.

Kinapril (KIN) ve hidroklorotiyazid (HCT) maddeleri ile 100 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok çözeltiler kullanılarak istenilen derişim aralığına seyreltilerek kalibrasyon ve validasyon setleri oluşturulmuştur.

Kinapril ve hidroklorotiyazid etken maddelerini bir arada bulunduran *ACCUZIDE® FORT*'un (Pfizer) miktar tayini için hem HPLC hem de UV/VIS yöntemi için; *ACCUZIDE® FORT*'tan 10 adet tablet tartılmış ve havanda iyice toz haline getirilmiştir. 20 mg kinaprile eşdeğer miktarda toz karışım alınmış ve mobil faz ile 100 mL'ye seyreltilmiştir. Çözünmenin tam sağlanabilmesi için en az iki saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzöntü kalibrasyon derişim aralığına gelene kadar seyreltilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin renksiz olduğu görölmüştür.

## 2.2. Kullanılan cihazlar ve programlar

UV/VIS analizleri UV 1700 PHARMASPEC SHIMADZU (Shimadzu, Kyoto, Japan) spektrofotometresi ile yapılmıştır. Spektrumlar cihaza ait olan güncel software yardımıyla bilgisayar ortamında okunmuş ve veriler Excel ile işlenerek grafik haline getirilmiştir. Cihazda absorbands ölçümlerinde iki adet şeffaf kuartz küvet kullanılmıştır. HPLC analizlerinde Purospher® STAR RP-18 Endcapped HPLC Kolonu, Diode Array Dedektörü SPD-M20A kullanılmıştır.

HPLC ve UV/VIS analizleri sonucunda elde edilen verileri PCA, PCR ve PLS gibi kemometrik yöntemlerle değerlendirme için Minitab 18 programı kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin açık formülleri ChemDraw Professional 16.0 programı ile çizilmiştir. ANOVA testleri Microsoft® Office 2016'nın Excel programı ile yapılmıştır.

## 2.3. Yöntem

Saf kinapril ve hidroklorotiyazid etken maddelerinin stok çözeltilerinden yola çıkarak çeşitli derişimlerde (kinapril için 4-20 ppm, hidroklorotiyazid için ise 5-25 ppm arası) 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmış ve bunların spektrumları okunmuştur. Her iki etken maddenin maksimum absorbands verdiği dalga boyu farklı olduğu görölmüştür. Bu nedenle herhangi bir ayırma işlemine gerek duyulmadan, her iki maddenin de belli derişimlerde karıştırılması sonucu oluşturulan çözeltilerin absorbands okumaları yapılmıştır.

En son aşamada ise iki etken maddeyi de içeren *ACCUZIDE® FORT* ilacından yola çıkarak hazırlanan çözeltilerin absorbands değerleri okunmuştur.

HPLC analizlerinde ilaç etken maddelerinin hazırlanan stok çözeltilerinin kromatogramları okunmuştur. Daha sonra stok çözeltilerden yola çıkarak kinapril ve hidroklorotiyazid için ayrı ayrı derişimlerde çözeltiler hazırlanmış ve bunların karışımı ile kalibrasyon ve validasyon setleri oluşturulmuştur. Oluşturulan bu setlerin teker teker kromatogramları okunmuştur.

Çalışma boyunca HPLC koşulları, izokratik programda, akış hızı 1ml/dakika, enjeksiyon hacmi 20 µL ve kolon sıcaklığı 25°C olarak ayarlanmıştır. HPLC'den elde edilen verilerin kemometrik analizde kullanılmasında, maddelerin pik alanlarının iç standardın pik alanına oranları kullanılmıştır. Bu işlem altı farklı dalga boyunda (210, 215, 220, 225, 230 ve 235 nm ) yapılmıştır.

Son basamakta ise, piyasada satılan ilaç numunesindeki ilaç etken maddelerinin çözeltileri incelenmiştir. Elde edilen veriler, farklı kemometrik yöntemlerle değerlendirilmiştir.

Kemometrik değerlendirmelerde PCR ve PLS kalibrasyonlarının kurulmasında faktör seçimi için çapraz validasyon işlemi kullanılmıştır. Bunun için karelerin tahmin hatalarının toplamı (prediction error sum of squares → PRESS) hesaplanmıştır. Optimal faktör sayısını bulmak için önerilen kriterler PRESS değeri ve F- istatistiğidir. Hesaplanan PRESS değerleri için aşağıda verilen formül kullanılmıştır [9-11].

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (C_i^{eklenen} - C_i^{bulunan})^2 \quad (1)$$

Kemometrik kalibrasyonların validasyonu için kalibrasyonu ve tayin basamaklarında kalibrasyonun standart hatası (standard error of calibration → SEC) parametresi kullanılmaktadır. SEC değerini minimum yapan kalibrasyon koşulları ve F-istatistiği kullanılmaktadır. Çalışmada hesaplanan SEC değerleri için şu formül kullanılmıştır.

$$SEC = \sum_{i=1}^n \frac{(C_i^{eklenen} - C_i^{bulunan})^2}{n - 1} \quad (2)$$

PLS kalibrasyon yönteminde PLS 2 kullanılmıştır.

### 3. Bulgular

#### 3.1. UV/ VIS soğurma spektroskopisi analizleri

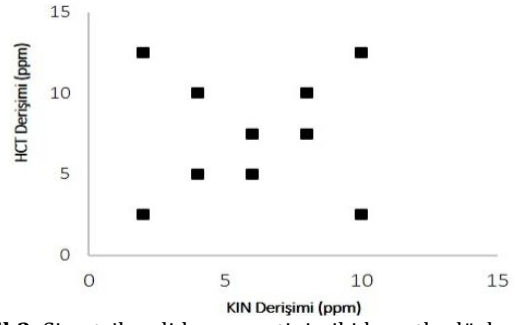
Kemometrik yöntemlerin uygulanabilmesinde spektral koşullar optimizasyonu ve optimal kalibrasyon setinin hazırlanması için ön çalışmalar yapılmıştır. Saptanan spektral koşullarda kalibrasyon setinin ve numunelerin 200-350 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları alınmıştır ve kemometrik kalibrasyonlar 210-290 nm dalga boyu bölgesindeki bütün absorpsiyon değerlerinin vektörel ölçümleri kullanılarak elde edilmiştir. Kemometrik algoritmalarla hesaplanan PCA, PCR ve PLS kalibrasyonları yapay ve farmosötik numunenin analizine uygulanmıştır.

Hidroklorotiyazid (HCT) ve kinapril (KIN) etken maddelerinin stok çözeltilerinden yola çıkarak çeşitli derişimlerde yeni çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler kalibrasyon ve validasyon seti oluşturmada kullanılmıştır. HCT ve KIN etken maddelerinin sentetik karışımları hazırlanırken ACCUZIDE® FORT içerisinde bulunan etken maddenin miktarları da dikkate alınmıştır. Analiz esnasında oluşabilecek kalibrasyon hatalarını azaltmak ve daha doğru sonuçlar elde edebilmek için, kalibrasyon ve validasyon seti hazırlanırken kullanılan etken maddelerin derişimleri simetrik olarak alınmıştır.

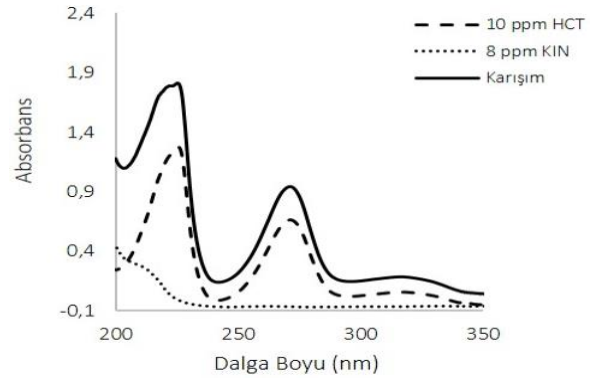
Kalibrasyon setinde kinapril derişim aralığı 4-20 µg/ml (ppm) arasında, hidroklorotiyazid derişim aralığı ise 5-25 µg/ml (ppm) arasında seçilmiştir. Validasyon setinde kinapril derişim aralığı 2-10 µg/ml (ppm) arasında, hidroklorotiyazid derişim aralığı ise 2,5-12,5 µg/ml (ppm) arasında seçilmiştir. Kalibrasyon seti 15 farklı set ile, validasyon seti ise 10 farklı set ile hazırlanmıştır. Hazırlanan validasyon setinin iki boyutlu düzlemdeki grafiği çizilmiştir (Şekil 3).

Mobil faz içerisindeki 8 ppm KIN, 10 ppm HCT aktif bileşenlerinin ayrı ayrı UV absorpsiyon spektrumları

ile 8 ppm KIN ve 10 ppm HCT ile hazırlanan karışımın UV absorpsiyon spektrumları okunmuştur (Şekil 4).



Şekil 3. Simetrik validasyon setinin iki boyutlu düzlemdeki grafiği



Şekil 4. Mobil faz içerisindeki 8 ppm KIN, 10 ppm HCT aktif bileşenlerinin ve karışımlarının UV absorpsiyon spektrumları

Hazırlanan validasyon seti kullanılarak kurulan PLS ve PCR kalibrasyonun kesinliği ve doğruluğu test edilmiştir. PLS ve PCR sonuçları geri kazanımı ve standart sapması sırasıyla, kinapril için % 99,18, 0,333 ve % 100,56, 0,511; hidroklorotiyazid için %99,75, 0,288 ve %99,85, 0,026 olarak bulunmuştur. PLS ve PCR kalibrasyon yönteminin sentetik karışımlara uygulanması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 1 ve Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Kinapril ve hidroklorotiyazid sentetik karışımlarına PLS kalibrasyon yönteminin uygulanması ve elde edilen geri kazanım değerleri

| Mix (ppm) | Bulunan (ppm) | Geri Kazanım (%) | Mix (ppm) | Bulunan (ppm) | Geri Kazanım (%) |
|-----------|---------------|------------------|-----------|---------------|------------------|
| KIN       | KIN           |                  | HCT       | HCT           |                  |
| 2         | 1,985         | 99,250           | 2,5       | 2,490         | 99,600           |
| 4         | 3,956         | 98,900           | 5         | 4,956         | 99,120           |
| 6         | 5,968         | 99,466           | 7,5       | 7,489         | 99,853           |
| 8         | 7,899         | 98,737           | 10        | 9,965         | 99,650           |
| 10        | 9,965         | 99,650           | 12,5      | 12,498        | 99,984           |
| 2         | 1,985         | 99,250           | 12,5      | 12,498        | 99,984           |
| 4         | 3,981         | 99,525           | 10        | 9,950         | 99,500           |
| 6         | 5,960         | 99,333           | 5         | 4,479         | 89,580           |
| 8         | 7,925         | 99,062           | 7,5       | 7,499         | 99,986           |
| 10        | 9,867         | 98,670           | 2,5       | 2,498         | 99,920           |
|           | $\bar{x}$     | 99,184           |           | $\bar{x}$     | 99,757           |
|           | SS            | 0,333            |           | SS            | 0,288            |

**Çizelge 2.** Kinapril ve hidroklorotiyazid sentetik karışımlarına PCR kalibrasyon yönteminin uygulanması ve elde edilen geri kazanım değerleri

| Mix (ppm) | Bulunan (ppm) | Geri Kazanım (%) | Mix (ppm) | Bulunan (ppm) | Geri Kazanım (%) |
|-----------|---------------|------------------|-----------|---------------|------------------|
| KIN       | KIN           |                  | HCT       | HCT           |                  |
| 2         | 2,009         | 100,497          | 2,5       | 2,495         | 99,831           |
| 4         | 4,017         | 100,436          | 5         | 4,992         | 99,850           |
| 6         | 6,024         | 100,413          | 7,5       | 7,489         | 99,861           |
| 8         | 8,033         | 100,413          | 10        | 9,986         | 99,862           |
| 10        | 10,041        | 100,411          | 12,5      | 12,482        | 99,860           |
| 2         | 2,038         | 101,929          | 12,5      | 12,484        | 99,877           |
| 4         | 4,032         | 100,806          | 10        | 9,986         | 99,867           |
| 6         | 6,017         | 100,29           | 5         | 4,992         | 99,851           |
| 8         | 8,023         | 100,296          | 7,5       | 7,490         | 99,867           |
| 10        | 10,011        | 100,117          | 2,5       | 2,494         | 99,783           |
|           | $\bar{x}$     | 100,561          |           | $\bar{x}$     | 99,851           |
|           | SS            | 0,511            |           | SS            | 0,026            |

Kinapril ve hidroklorotiyazid etken bileşenlerini sentetik karışımlarda bu ilaç etken maddelerin miktar tayini için PLS ve PCR kalibrasyonun kurulması için çapraz validasyon işleminde tahmin edilen hataların karelerinin toplamının (Predicted Residual Error Some of Squares → PRESS) minimal değerleri elde edilmiştir. Kurulan PLS ve PCR kalibrasyonunda PRESS değeri sırasıyla kinapril için  $4,01 \times 10^{-2}$  ve  $7,34 \times 10^{-3}$ ; hidroklorotiyazid için  $2,7 \times 10^{-1}$  ve  $1,26 \times 10^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. PRESS değerinin sıfıra yakın olması doğruluk derecesini arttırmaktadır. Elde edilen PRESS değerleri yeterince küçüktür. Kalibrasyonun standart hatası (Standard error of calibration → SEC), gerçek ve tahmini derişimler arasındaki ilişkiye dayalı olarak hesaplanmıştır. Kurulan PLS ve PCR kalibrasyonunda SEC değeri sırasıyla kinapril için 0,063 ve 0,027; hidroklorotiyazid için 0,166 ve 0,009 olarak hesaplanmıştır. PLS ve PCR kalibrasyon yönteminin doğruluk ve kesinliğini valide etmek için elde edilen sonuçlara varyans testi (ANOVA) uygulanmıştır. ANOVA ile teorik olarak F-hesaplanan ve F-tablo değeri karşılaştırılmıştır. F-tablo değeri F-hesaplanandan büyük olma koşulu ve pearson korelasyon katsayısının (P) 0,05 değerine eşit veya büyük olması durumu desteklenmiştir

Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) için gruplar arası serbestlik derecesi 1, gruplar içi serbestlik derecesi 18'dir. F-tablo değeri 4,41 olarak hesaplanmıştır. Kinapril F-hesaplanan 0,0014, p-değeri 0,96; hidroklorotiyazid için F-hesaplanan 0,0016, p-değeri 0,96 olarak hesaplanmıştır. Temel bileşen regresyonu (PCR) için gruplar arası serbestlik derecesi 1, gruplar içi serbestlik derecesi 18'dir. F-tablo değeri 4,41 olarak hesaplanmıştır. Kinapril F-hesaplanan 0,00035, p-değeri 0,98; hidroklorotiyazid için F-hesaplanan 0,00004, p-değeri 0,96 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de hesaplanan F değerleri, F-tablo değerlerinden küçük, pearson

korelasyon katsayısı değerleri ise 0,05 değerinden büyüktür. Bu değerler PLS ve PCR yöntemlerinin numune analizinde kullanılmasının uygun olduğunu göstermektedir. Yapılan ANOVA testleri sonucunda ticari ilaç numunesine uygulanan PLS ve PCR kalibrasyon yöntemlerine ait veriler Çizelge 3'te verilmiştir.

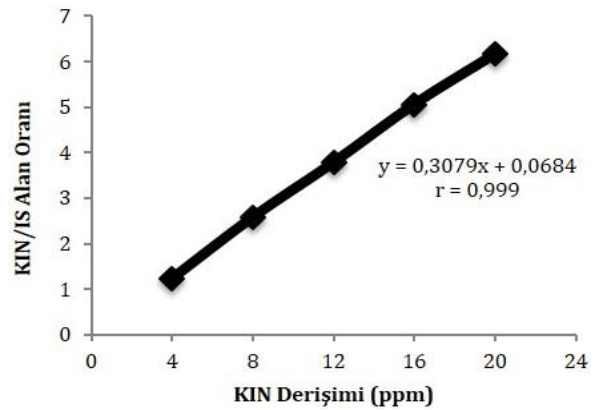
**Çizelge 3.** Ticari ilaç numunesine PLS ve PCR kalibrasyon yönteminin uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar

| HCT       |        |        | KIN       |        |        |
|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| Deney No  | PLS    | PCR    | Deney No  | PLS    | PCR    |
| 1         | 25,118 | 25,600 | 1         | 20,025 | 19,980 |
| 2         | 25,072 | 25,840 | 2         | 20,180 | 20,000 |
| 3         | 24,780 | 25,000 | 3         | 19,990 | 20,020 |
| 4         | 25,009 | 25,000 | 4         | 20,007 | 20,617 |
| 5         | 25,140 | 25,005 | 5         | 20,315 | 19,920 |
| 6         | 25,117 | 24,740 | 6         | 20,625 | 20,000 |
| $\bar{x}$ | 25,039 | 25,031 | $\bar{x}$ | 20,190 | 20,089 |
| SS        | 0,135  | 0,299  | SS        | 0,247  | 0,260  |
| BSS       | 0,005  | 0,011  | BSS       | 0,012  | 0,013  |

\* Elde edilen sonuçlar altı deneyin sonuçlarının ortalamasıdır.

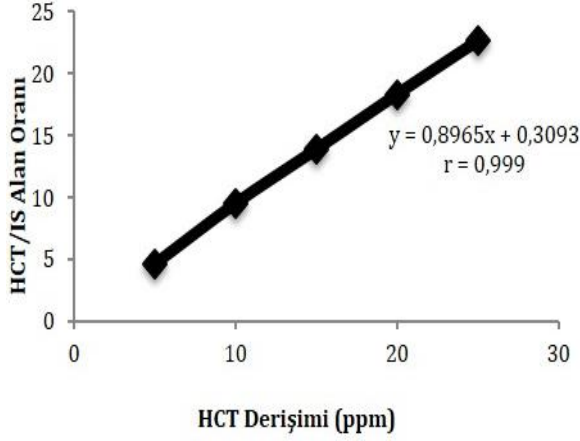
### 3.2. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri

Kinaprilin 4,8,12,16 ve 20 ppm olmak üzere beş farklı derişimde çözeltisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon doğrusu, kinaprilin her bir derişim değeri için elde edilen pik alanının iç standart (donepezil) pik alanına oranının (KIN/IS), kinapril derişim değerine karşı işaretlenmesi ile oluşturulan grafikdir. Geliştirilen yöntem kinapril için 4-20 ppm arasında doğrusaldır (Şekil 5).



**Şekil 5.** KIN analizine ait doğrusal kalibrasyon grafiği

Hidroklorotiyazitin 5,10,15,20 ve 25 ppm olmak üzere beş farklı derişimde çözeltisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon doğrusu, hidroklorotiyazitin her bir derişim değeri için elde edilen pik alanının iç standart (donepezil) pik alanına oranının (HCT/IS), hidroklorotiyazid derişim değerine karşı işaretlenmesi ile oluşturulan grafikdir. Geliştirilen yöntem hidroklorotiyazitin için 5-25 ppm arasında doğrusaldır (Şekil 6).



Şekil 6. HCT analizine ait doğrusal kalibrasyon grafiği

Yöntemin seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla kalibrasyon doğrusu ve duyarlılığı verilerine göre teşhis sınırı değeri (LOD) tayin alt sınırı değeri (LOQ) hesaplanmıştır. LOD değeri LOQ değerinden küçük olmalıdır. Çizelge 4'de kalibrasyon fonksiyonları, bileşiklerin doğrusal olduğu aralıklar, LOD ve LOQ değerleri verilmiştir.

Çizelge 4. KIN ve HCT analizine ait doğrusal kalibrasyon grafik parametreleri

|                             | KIN                    | HCT                    |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|
| Regrasyon Denklemi          | $y = 0,3079x + 0,0684$ | $y = 0,8965x + 0,3093$ |
| Denklemin standart sapması  | 0,073                  | 0,193                  |
| Kesimin standart sapması    | 0,076                  | 0,203                  |
| Eğimin standart sapması     | 0,006                  | 0,012                  |
| Kolerasyon katsayısı (r)    | 0,999                  | 0,999                  |
| Kalibrasyon Aralığı (µg/mL) | 4-20                   | 5-25                   |
| LOD (µg/mL)                 | 0,776                  | 0,716                  |
| LOQ (µg/mL)                 | 2,353                  | 2,156                  |

Saf haldeki kinapril ve hidroklorotiyazid etken maddeleri için geliştirilen kromatografik yöntem, iki etken maddeyi de içeren ACCUZIDE® FORT tabletlerine de uygulanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin HPLC cihazında okunan kromatogramları yorumlanarak tablet içerisindeki kinapril ve hidroklorotiyazid miktarları hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel derişim verileri kullanılarak % geri kazanımlar elde edilmiştir (Çizelge 5 ve 6).

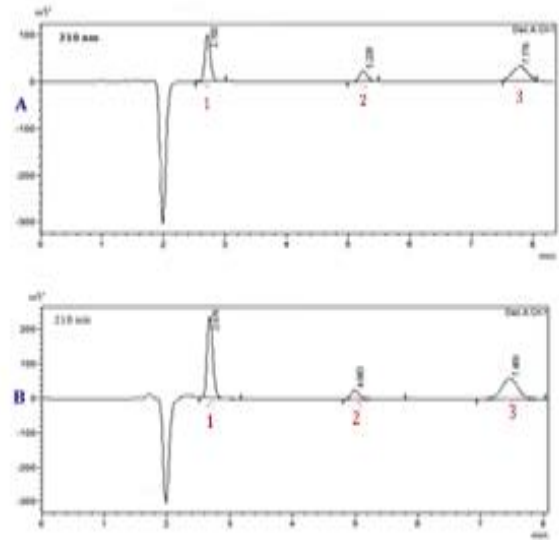
Çizelge 5. HCT ve KIN içeren tabletlerin geri kazanım sonuçları

| Numune no     | Tablette Bulunan               |                       | HCT<br>% geri kazanım | Kinapril<br>% geri kazanım |
|---------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
|               | Hidroklorotiyazid miktarı (mg) | Kinapril miktarı (mg) |                       |                            |
| 1             | 25,256                         | 19,411                | 101,025               | 97,056                     |
| 2             | 25,250                         | 19,497                | 101,001               | 97,487                     |
| 3             | 25,136                         | 19,668                | 100,546               | 98,344                     |
| Xort ± t.S/√N | 25,214±0,167                   | 19,526±0,325          | 100,857±0,670         | 97,629±1,627               |
| SS            | 0,067                          | 0,131                 | 0,270                 | 0,655                      |
| % BSS         | 0,267                          | 0,672                 | 0,267                 | 0,672                      |
| %Hata         | -0,857                         | 2,370                 | -0,857                | 2,370                      |

Çizelge 6. Tabletten katkı ve katkısız olarak elde edilen kromatogram pik alan oran değerleri

|                         | Enjeksiyon   | Katkısız<br>Tablet | Katkılı<br>Tablet |
|-------------------------|--------------|--------------------|-------------------|
| HCT/IS<br>alan<br>oranı | 1.Enjeksiyon | 7,0745             | 13,8568           |
|                         | 2.Enjeksiyon | 6,7421             | 13,8967           |
|                         | 3.Enjeksiyon | 6,4517             | 13,9910           |
| KIN/IS<br>alan<br>oranı | 1.Enjeksiyon | 2,7656             | 4,7347            |
|                         | 2.Enjeksiyon | 2,5611             | 4,6940            |
|                         | 3.Enjeksiyon | 2,4631             | 4,6991            |

210 nm dalga boyunda, tablet çözeltisinin analizini ve bileşiklere belirli derişimlerde katkı yapılan çözeltilerin analizini gösteren kromatogramlar Şekil 7'de yer almaktadır.



Şekil 7. A) 8 ppm KIN ve 10 ppm HCT içeren tablet çözeltisine ait kromatogram, B) 8 ppm KIN ve 10 ppm HCT içeren tablete aynı derişimde KIN ve HCT standardı ilave edilmiş çözeltilere ait kromatogram (1:HCT 2:IS 3:KIN)

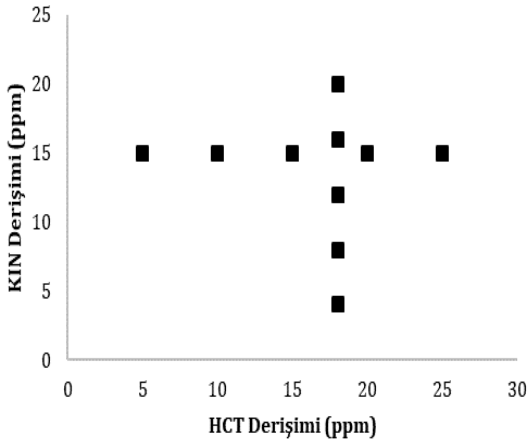
Hidroklorotiyazid (HCT) ve kinapril (KIN) etken maddelerinin stok çözeltilerinden yola çıkarak çeşitli derişimlerde yeni çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler kalibrasyon seti oluşturmada kullanılmıştır. Analiz esnasında oluşabilecek kalibrasyon hatalarını azaltmak ve daha doğru sonuçlar elde edebilmek için, kalibrasyon seti hazırlanırken kullanılan etken maddelerin derişimleri simetrik olarak alınmıştır. Kalibrasyon setinde kinapril derişim aralığı 4-20 µg/ml (ppm) arasında, hidroklorotiyazid derişim



aralığı ise 5-25 µg/ml (ppm) arasında seçilmiştir. İç standardın (donepezil) derişimi daima 2 µg/ml (ppm) olarak alınmıştır. Toplamda 5 farklı set hazırlanmış ve hepsinin HPLC sisteminde kromatogramları okunarak alan oranları alınmıştır.

İki etken maddenin (kinapril ve hidroklorotiyazid) ve iç standardın (donepezil) üçlü karışımı hazırlanmış ve bu karışımın HPLC' de en yüksek absorbans veren altı farklı dalga boyunda (210, 215, 220, 225, 230 ve 235 nm) kromatogramı alınmıştır.

KIN ve HCT stok çözeltilerinden yola çıkarak validasyon seti hazırlanmıştır ve iki boyutlu düzlemdeki grafiği çizilmiştir (Şekil 8). Hazırlanan validasyon seti kullanılarak kurulan PLS ve PCR kalibrasyonun kesinliği ve doğruluğu test edilmiştir. PLS ve PCR sonuçları geri kazanım ve standart sapma sırasıyla, kinapril için % 100,57, 0,461 ve % 100,008, 0,169; hidroklorotiyazid için %100,52 0,706 ve %99,78, 0,241 olarak bulunmuştur. PLS kalibrasyon yönteminin sentetik karışımlara uygulanması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 7 ve Çizelge 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Kinapril ve hidroklorotiyazid analizi için iki boyutlu düzlemdeki validasyon grafiği

Çizelge 7. KIN ve HCT sentetik karışımlarına PCR kalibrasyon yönteminin uygulanması ve elde edilen geri kazanım değerleri

| Mix (ppm) | Bulunan (ppm)    | Mix (ppm) | Bulunan (ppm)    |
|-----------|------------------|-----------|------------------|
| KIN       | KIN              | HCT       | HCT              |
|           | Geri Kazanım (%) |           | Geri Kazanım (%) |
| 15        | 15,001           | 5         | 4,981            |
| 15        | 14,995           | 10        | 9,957            |
| 15        | 14,991           | 15        | 14,963           |
| 15        | 14,998           | 20        | 19,968           |
| 15        | 15,007           | 25        | 24,975           |
| 4         | 4,017            | 18        | 17,939           |
| 8         | 8,004            | 18        | 17,912           |
| 12        | 11,985           | 18        | 17,925           |
| 16        | 15,973           | 18        | 18,016           |
| 20        | 19,981           | 18        | 18,045           |
|           | $\bar{x}$        |           | $\bar{x}$        |
|           | SS               |           | SS               |
|           | 100,008          |           | 99,782           |
|           | 0,169            |           | 0,241            |

Çizelge 8. KIN ve HCT sentetik karışımlarına PLS kalibrasyon yönteminin uygulanması ve elde edilen geri kazanım değerleri

| Mix (ppm) | Bulunan (ppm)    | Mix (ppm) | Bulunan (ppm)    |
|-----------|------------------|-----------|------------------|
| KIN       | KIN              | HCT       | HCT              |
|           | Geri Kazanım (%) |           | Geri Kazanım (%) |
| 15        | 15,065           | 5         | 5,001            |
| 15        | 15,032           | 10        | 10,026           |
| 15        | 15,152           | 15        | 15,369           |
| 15        | 15,102           | 20        | 20,036           |
| 15        | 15,087           | 25        | 25,098           |
| 4         | 4,015            | 18        | 18,074           |
| 8         | 8,129            | 18        | 18,125           |
| 12        | 12,028           | 18        | 18,032           |
| 16        | 16,096           | 18        | 18,045           |
| 20        | 20,000           | 18        | 18,056           |
|           | $\bar{x}$        |           | $\bar{x}$        |
|           | SS               |           | SS               |
|           | 100,574          |           | 100,516          |
|           | 0,461            |           | 0,706            |

Kinapril ve hidroklorotiyazid etken bileşenlerini sentetik karışımlarda bu ilaç etken maddelerin miktar tayini için PLS ve PCR kalibrasyonun kurulması için çapraz validasyon işleminde tahmin edilen hataların karelerinin toplamının (Predicted Residual Error Some of Squares → PRESS) minimal değerleri elde edilmiştir. Kurulan PLS ve PCR kalibrasyonunda PRESS değeri sırasıyla kinapril için  $7,3 \times 10^{-2}$  ve  $1,7 \times 10^{-3}$ ; hidroklorotiyazid için  $1,7 \times 10^{-1}$  ve  $2,4 \times 10^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. PRESS değerinin sıfıra yakın olması doğruluk derecesini arttırmaktadır. Elde edilen PRESS değerleri yeterince küçüktür. Kalibrasyonun standart hatası (Standard error of calibration → SEC), gerçek ve tahmini derişimler arasındaki ilişkiye dayalı olarak hesaplanmıştır. Kurulan PLS ve PCR kalibrasyonunda SEC değeri sırasıyla kinapril için 0,069 ve 0,010; hidroklorotiyazid için 0,108 ve 0,041 olarak hesaplanmıştır. PLS ve PCR kalibrasyon yönteminin doğruluk ve kesinliğini valide etmek için elde edilen sonuçlara varyans testi (ANOVA) uygulanmıştır. ANOVA ile teorik olarak F-hesaplanan ve F-tablo değeri karşılaştırılmıştır. F-tablo değeri F-hesaplanandan büyük olma koşulu ve pearson korelasyon katsayısının (P) 0,05 değerine eşit veya büyük olması durumu desteklenmiştir.

Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) için gruplar arası serbestlik derecesi 1, gruplar içi serbestlik derecesi 18'dir. F-tablo değeri 4,41 olarak hesaplanmıştır. Kinapril F-hesaplanan 0,00128, p-değeri 0,97; hidroklorotiyazid için F-hesaplanan 0,00123, p-değeri 0,97 olarak hesaplanmıştır. Temel bileşen regresyonu (PCR) için gruplar arası serbestlik derecesi 1, gruplar içi serbestlik derecesi 18'dir. F-tablo değeri 4,41 olarak hesaplanmıştır. Kinapril F-hesaplanan 0,00004, p-değeri 0,99; hidroklorotiyazid için F-hesaplanan 0,00016, p-değeri 0,98 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de hesaplanan F değerleri, F-tablo değerlerinden küçük, pearson korelasyon katsayısı değerleri ise 0,05 değerinden büyüktür. Bu değerler PLS ve PCR yöntemlerinin



numune analizinde kullanılmasının uygun olduğunu göstermektedir.

PLS ve PCR yönteminin HCT ve KIN etken maddelerini bulunduran ilaç numunesi kullanılarak tablet çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 210-235 nm dalga boyu aralığında HPLC ile ölçülen absorbans değerlerine, PCR ve PLS algoritması uygulanmıştır ve tablet içeriğinde bulunan HCT ve KIN hesaplanmıştır. Bu işlem için altı tekrar yapılmıştır. Elde edilen veriler altı deneyin ortalaması olarak, Çizelge 9'da verilmiştir.

**Çizelge 9.** Ticari ilaç numunesine PCR ve PLS yöntemlerinin uygulanması sonucunda elde edilen HCT ve KIN değerleri (mg/tablet)

| HCT       |        |        | KIN       |        |        |
|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| Deney No  | PLS    | PCR    | Deney No  | PLS    | PCR    |
| 1         | 25,380 | 25,421 | 1         | 20,304 | 20,299 |
| 2         | 25,281 | 25,326 | 2         | 20,225 | 20,220 |
| 3         | 24,391 | 24,429 | 3         | 19,513 | 19,509 |
| 4         | 24,678 | 24,713 | 4         | 19,742 | 19,735 |
| 5         | 25,007 | 25,042 | 5         | 20,006 | 19,998 |
| 6         | 25,287 | 25,322 | 6         | 20,229 | 20,222 |
| $\bar{x}$ | 24,991 | 25,041 | $\bar{x}$ | 19,992 | 19,997 |
| SS        | 0,304  | 0,395  | SS        | 0,199  | 0,315  |
| BSS       | 0,012  | 0,015  | BSS       | 0,009  | 0,016  |

\* Elde edilen sonuçlar altı deneyin sonuçlarının ortalamasıdır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, hipertansiyon (yüksek tansiyon) hastalığında kullanılan ACCUZIDE® FORT adlı ilaç ve içeriğindeki etken maddeler (KIN ve HCT) çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş ve kemometrik yöntemlerle istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

İlaç içinde bulunan kinapril ve hidroklorotiyazid etken maddeleri önce mor ötesi ve görünür bölge (UV/ VIS) soğurma spektroskopisi ile, daha sonra yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analiz edilmiş ve bu analiz sonuçları kemometrik yöntemlerle (PLS ve PCR) ayrı ayrı yorumlanmıştır.

Her iki yöntemde çizilen kalibrasyon grafiklerine bakıldığında regresyon değerinin ( $R^2$ ), 1'e çok yakın olduğu görülmüştür. Hesaplanan geri kazanım verilerinin ise oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca UV/VIS ve HPLC analiz sonuçları da birbiriyle kıyaslanmıştır.

Kemometrik veriler işlenirken F-testinden yararlanılmıştır. İstatistiksel anlamda yapılan değerlendirmede F-hesaplanan değeri F-tablo değerinden daima büyük çıkmıştır. Pearson korelasyon katsayısının (P) ise tüm çalışmalarda 0,05'den büyük çıkarak %95 güven aralığını vermiştir.

Bu çalışmayı literatür çalışmalarından ayıran temel özelliği, UV/VIS ve HPLC ile yapılan analiz

sonuçlarının birbiriyle kıyaslanmasının yanında istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmesi olmuştur. Geliştirilen kemometrik yöntemlerin (PCA, PCR, PLS), yüksek duyarlılık ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, geçerli, duyarlı, seçici, hızlı ve ekonomik olması bu yöntemlerin kinapril ve hidroklorotiyazid içeren hipertansiyon ilaçlarında kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

#### Teşekkür

5099-YL1-17 No'lu proje ile bu çalışmayı destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına teşekkür ederiz.

#### Kaynakça

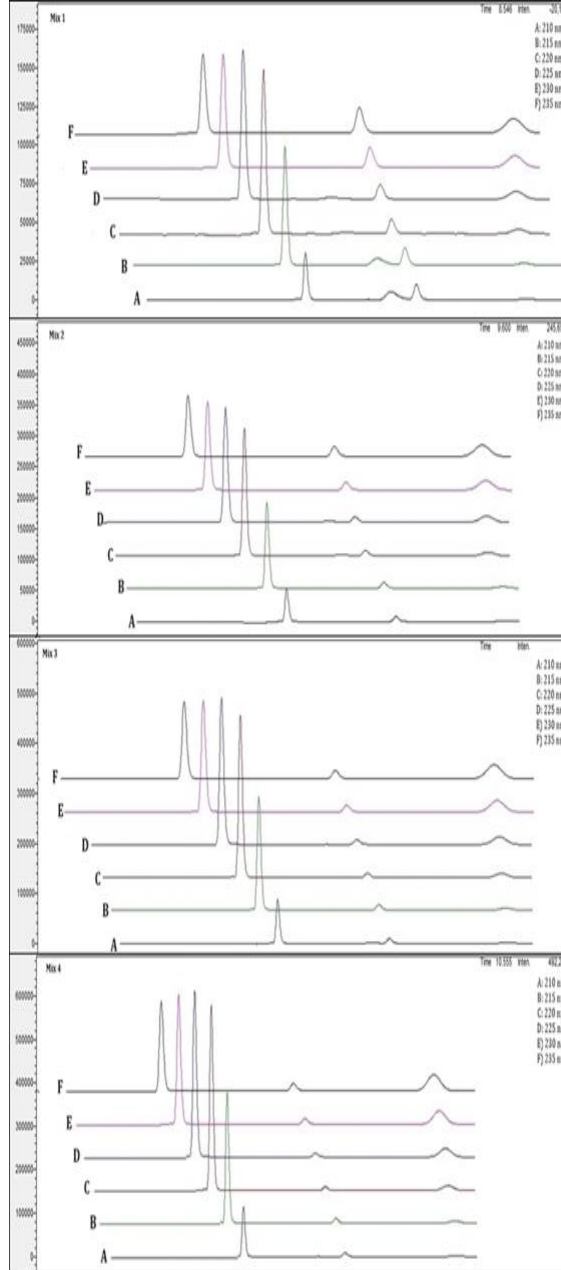
- [1] Dökmeci, İ., Dökmeci, H., 2006. Farmakoloji. İstanbul Medikal Yayıncılık, 271s, İstanbul.
- [2] Üresin, Y. ed. 2004. ACE İnhibitörleri. Avrupa Tıp, İstanbul, 184s.
- [3] Önder, R., Özerkan Çakan, F., 2012. Hipertansiyon. Ege Üniversitesi Yayınları, 78s, İzmir.
- [4] Strube, G., Strube, G., 1992. ACE Inhibitors in Hypertension: A Guide for General Practitioners. Springer Netherlands, Dordrecht, 104s.
- [5] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (Erişim Tarihi: 21.02.2019).
- [6] Gawande, V.T., Miniyar, P.B., Bhandari, D.D., Ghag, M.K., Rajput D.B., Mahajan, A.A., 2014. Simultaneous Estimation of Quinapril Hydrochloride and Hydrochlorothiazide from Pharmaceutical Formulation by Using UV, IR and RP-HPLC. Asian Journal of Chemistry, 26 (13), 3799-3804.
- [7] Gandhimathi, M., Ravi, T. K., 2009. Ion Pair-HPLC Method for the Simultaneous Estimation of Quinapril and Hydrochlorothiazide in Tablets. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 71 (3), 311-313.
- [8] Altunsoy, S., Bozal-Palabıyık, B., Uslu, B., 2013. Validation of Liquid Chromatographic Method for Simultaneous Determination of Quinapril and Hydrochlorothiazide in Pharmaceutical Dosage Forms. Turkish Journal Of Pharmaceutical Sciences, 10 (2013), 255-262.
- [9] Dinç, E., 2007. Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 27 (1), 61-92.
- [10] Gündüz, T., 1998. Kimyacılar İçin İstatistik, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 230s.
- [11] Otto, M., 2016. Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 400p.

## Ekler

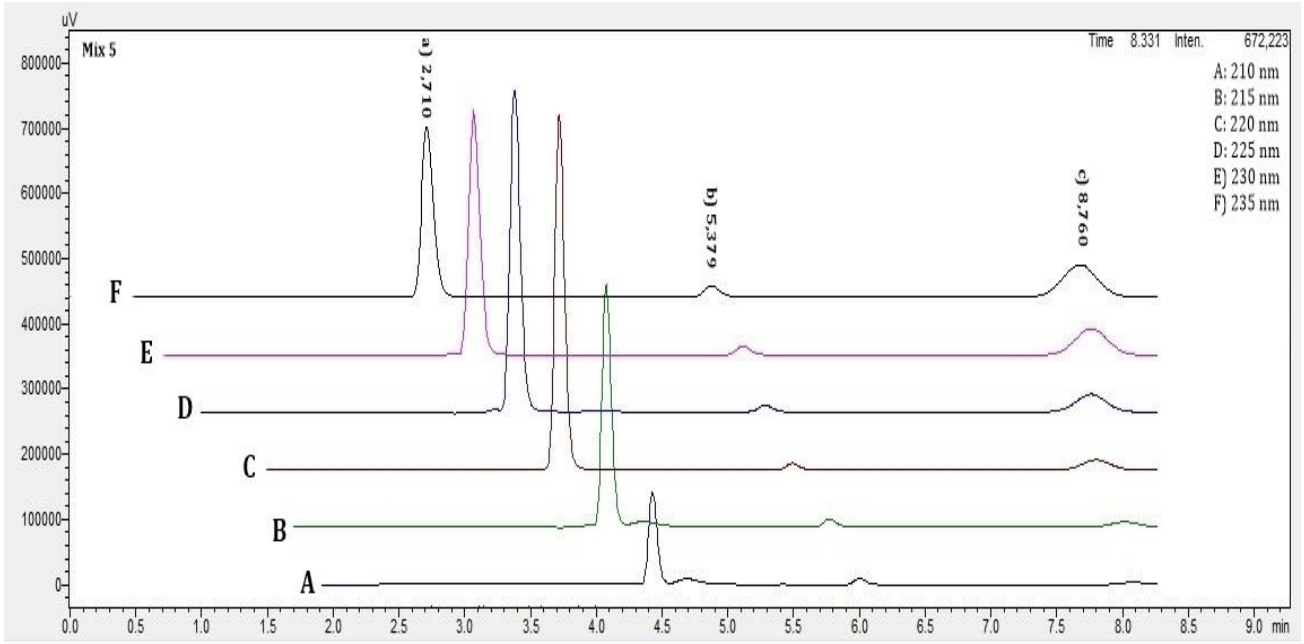
Ek A. Çizelge 10 ve Şekil 9-10.

Çizelge 10. HPLC konsantrasyon setleri ve etken maddelerin iç standarta karşı alan oranları

| Mix | Konsantrasyon seti ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) |     |    | Pik alanları oranı (HCT/IS) |         |         |         |         |         | Pik alanları oranı (HCT/IS) |         |         |         |         |         |
|-----|--|-----|----|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
|     | HCT  | KIN | IS | 210 (A)                     | 215 (B) | 220 (C) | 225 (D) | 230 (E) | 235 (F) | 210 (A)                     | 215 (B) | 220 (C) | 225 (D) | 230 (E) | 235 (F) |
| 1   | 5  | 4   | 2  | 2,1952                      | 3,9894  | 7,9657  | 8,1532  | 5,2332  | 2,4763  | 1,2529                      | 1,2912  | 1,3033  | 0,6927  | 0,3004  | 0,2033  |
| 2   | 10   | 8   | 2  | 4,5485                      | 8,2427  | 14,5774 | 16,6617 | 10,2146 | 4,5286  | 2,6692                      | 2,7515  | 2,4506  | 1,4472  | 0,5641  | 0,3311  |
| 3   | 15   | 12  | 2  | 6,5143                      | 11,7547 | 20,9032 | 23,9204 | 14,3138 | 6,3233  | 3,7775                      | 3,8706  | 3,5165  | 2,0546  | 0,7898  | 0,4652  |
| 4   | 20   | 16  | 2  | 8,7321                      | 15,8688 | 28,8732 | 32,4562 | 19,2418 | 8,4088  | 5,1027                      | 5,2536  | 4,8696  | 2,7977  | 1,0696  | 0,6188  |
| 5   | 25   | 20  | 2  | 10,7862                     | 19,3910 | 35,1828 | 38,3658 | 24,2071 | 10,6520 | 6,1133                      | 6,2607  | 5,7396  | 3,2580  | 1,3613  | 0,8033  |



Şekil 9. 1-4 No'lu karışım setlerinin HPLC kromatogramları



Şekil 10. 5 No'lu karışım setinin HPLC kromatogramı a) 25 µg /mL HCT b) 2 µg /mL DON c) 20 µg /mL

## Evaluating the Automat Usage for Bottom Hemming Operation in Terms of Process Time and Quality

Serkan Boz

Ege University, Emel Akin Vocational High School, Bornova, Izmir, Turkey  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2989-1105>)

(Alınış / Received: 13.11.2018, Kabul / Accepted: 28.01.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Keywords

Sewing automat,  
Automat usage,  
Bottom hemming,  
Productivity,  
Quality

**Abstract:** Apparel industry, which has a major impact on the world trade, has been struggling with a competitive environment with challenging conditions like the other labor-intensive sectors all over the world. Following the latest technological developments and efforts of keeping up with these activities would affect the operational efficiency in a positive manner. Therefore, being able to adapt these developments to the companies becomes of great importance in today's business world. This study investigates the operation of bottom hemming of casual trousers. Despite the fact that bottom hemming is not defined as a difficult process, it requires manual skills. The difficulty of controlling the cylindrical part of the bottom under the machine head (presser foot), especially for the narrow-bottomed trousers, may cause prolonged sewing process times and also some undesirable quality problems. In this study, bottom hemming operation is performed by using both classical method and recently developed bottom hemming automat, to highlight the comparison between the manual hemming of denim trousers and usage of automation for this process in terms of duration and quality. Thus, the advantageous method is defined, from the point of productivity (process time) and quality. In this study, it's observed that 33.34% time saving and eliminations of quality problems by using automat for bottom hemming operation.

## Paça Kıvrma İşleminde Otomat Kullanımının İşlem Süresi ve Kalite Açısından İncelenmesi

### Anahtar Kelimeler

Dikiş otomati,  
Otomat kullanımı,  
Paça kıvrma,  
Verimlilik,  
Kalite

**Özet:** Dünya ticaretinde önemli bir paya sahip olan hazır giyim endüstrisi, dünyadaki diğer emek yoğun sektörler gibi zorlu koşullar içeren rekabet ortamı ile mücadele etmektedir. Teknolojik gelişmeleri takip etmek ve bu faaliyetlere ayak uydurmak operasyonel verimliliği olumlu yönde etkileyecektir. Bu nedenle, teknolojik gelişmeleri şirketlere adapte edebilmek, günümüz iş dünyasında büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada casual (günlük) pantolonlardaki paça kıvrma operasyonu incelenmiştir. Paça kıvrma işlemi zor bir işlem olarak tanımlanmasa da el becerisi gerektirmektedir. Özellikle dar paçalı pantolonlarda, makinenin (baskı ayağının) altında silindirik paçanın kontrol edilmesi zor olduğundan, dikim sürelerinin uzamasına ve bazı istenmeyen kalite sorunlarına neden olabilmektedir. Bu çalışmada, denim pantolonlarda paça kıvrma işleminin klasik yöntemle ve yeni geliştirilen otomatla gerçekleştirilmiş ve her iki yöntem; işlem süreleri ve kalite açısından karşılaştırılmıştır. Böylece, verimlilik (işlem süresi) ve kalite açısından avantajlı yöntem belirlenmiştir. Bu çalışmada, paça kıvrma işleminde otomat kullanımının % 33.34 zaman tasarrufu sağladığı ve kalite problemlerinin neredeyse yok edildiği görülmektedir.

### 1. Introduction

Apparel industry, which has a major impact on the world trade, has been struggling with a competitive

environment with challenging conditions like the other labor-intensive sectors all over the world. Attaching importance to research and development activities and/or closer monitoring of the latest

technological trends becomes quite important for the companies operating in the challenging competitive sectors to be able to pass a step forward compared to other rivals. Following the latest technological developments and efforts of keeping up with these activities would affect the operational efficiency in a positive manner. Therefore, being able to adapt these developments to the companies becomes of great importance in today's business world.

Considering the distribution of employees in the apparel industry to the departments according to the structure, about 80% of all employees are working in the production department [1]. Therefore, the adaptation of the technological developments should be started from the sections, where the number of employees and hence the time losses are high.

In order to reduce the production costs the labor force has to be facilitated. Therefore increasing the labor efficiency and decreasing the material costs should be performed. Moreover, the facilitation of the labor may be realized through the pursuit of technological advances, in other words towards automation. The use of automats enable the reduction in process time and standardization of quality of the conducted works, in parallel it facilitates the labor force, provides increase in the labor productivity and decrease in the overall costs. Sewing automats are defined as a system group that conducts a sewing process by itself through the pedal or button movement. This study investigates the operation of bottom hemming of casual trousers. Despite the fact that bottom hemming is not defined as a difficult process, it requires manual skills. Since the difficulty of controlling the cylindrical part of the bottom under the machine head (presser foot), especially for the narrow-bottomed trousers, may cause prolonged sewing process times and also some undesirable quality problems. In this study, bottom hemming operation is performed by using both classical method and recently developed bottom hemming automat. The bottom hemming automat minimizes labor intervention by synchronized operation of joint sensor, hemming hook, pullers, stretchers and sewing unit. This study highlights the comparison between the manual hemming of denim trousers and usage of automation for this process in terms of duration and quality. Thus, the advantageous method is defined, from the point of productivity and quality.

Many researches have been done using the chronometer method on previous studies. These studies content works studies by stopwatch using and automat usage.

Dal investigated about determination of process time on hip pocket sewing of denim trousers in 2010 by using comparative methods [2]. In 2014, İşler et al., studied about importance of MTM method on apparel production planning and made a comparative work

study with stopwatch method [3]. Cömert and Kadem studied for sewing processes of two trousers with different fabric design by using stopwatch in 2015 [4].

Sewing Automats are self-working machine systems that operate a programmed sewing process after pedal or button movement. The apparel firms prefer sewing automats because of high speed and quality advantages. There are many studies that investigate trend of automat usage. The studies are given below about advantages of automat usage in apparel production.

In 1992, Paul and Dixon made a research namely "Advanced Automation for Shirt Collar Manufacturing" and this research and development involved the conceptualization, design and development of proof of concept shirt collar turning and pressing processes based on "double point turning and pressing" and their systems integration into a robot assisted apparel workstation. The research also involved a second activity to understand, design and develop technology which can temporarily fold and crease single ply shirt collar bands for continuous automated assembly of shirt collars and collar bands [5]. In 2004, Ünal et al., investigated in two different apparel firms to compare the usage of classical sewing machines and the usage of automat in terms of affordability [6]. In 2007, Yücel studied about fault types and fault analyzes. Yücel also recommended the usage of automat for several operations in apparel production to improve quality and decrease operation times [7]. In 2010, Güner et al., studied about fault analyzes in men's shirt production line and they also recommended the usage of automat for several operations to decrease operation times [8]. In 1999, Choi and Ip used the RTM and the MTM element times as the basis of comparison and they discussed the feasibility of using a simple method based on the relationship between manual and robotic assembly times so that reasonable cycle time data were available for necessary planning and selection of appropriate assembly methods [9].

## 2. Material and Method

The bottom hemming operations of classical trousers are done with blind stitch machines while the same operations of casual trousers are done with lock stitch machines. The menswear denim trousers' hems are chosen for this study as a sample of casual trousers. In this way it's possible to investigate the efficiency of developed bottom hemming automat.

Lock stitch applications for bottom hemming are processed through the bottom hemming automat of Efatech PC-40V1 (developed by the company of Efatech located in İzmir, Turkey) and Juki DDL 9000 lock stitch machines for comparison.

Bottom hemming automat is based on cylinder bed lockstitch machine with addition of hemming unit, pullers, stretchers and electronic control units. This automat has a wide production range, from skinny leg casual trousers' bottom (28 cm circumference) to skirt bottom (110 cm circumference). Also, the hemming width can be set from 1 cm to 4 cm. Machine speed is controlled by foot pedal as classical sewing machines. Therefore, the production time is related with the operator's performance. The sewing processes start after the joint sensor sensed first side or inner side seam joint as shown Fig. 1. The sewing operation proceeds until the joint sensor sensed first side or inner side seam joint again. The number of joints must be entered by using electronic control panel to complete the all bottom circumference.

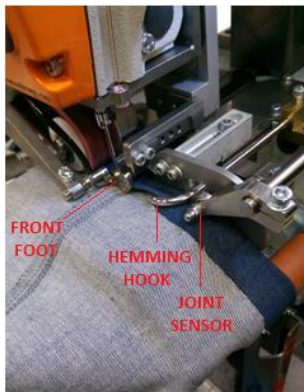


Figure 1. Bottom Hemming Operation [10]

Denim trousers consisting of 5% lycra-95% cotton, produced from fabric of 237 g/m<sup>2</sup> and having a 40 cm bottom circumference is utilized for bottom hemming testing applications. Feed off the arm (Double Chain stitch) sewing machine is used for the inner side seam operations and 5-thread overlock stitch machine is used for side seam operations. Sewing thread of 105 Tex is used for the hemming process. Moreover, REFA (Reichsausschuss für Arbeitszeitermittlung) study forms are used during the work-study processes with chronometer.

This study demonstrates the comparison between the bottom hemming processes, conducted firstly by the manual-hemming and sewing with the lock stitch sewing machine (Fig. 2) and secondly by the automat (Fig. 3) developed specially for this purpose and used for placement of bottom on the automat, hemming and also sewing, in terms of process time and quality manners.



Figure 2. Lockstitch Machine

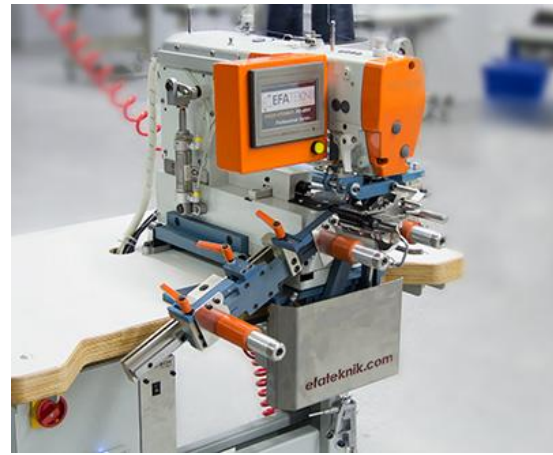


Figure 3. Efattech PC-40V1 Bottom Hemming Automat [11]

The time comparison is carried out through the work measurements with chronometer. The bottom hemming processes of denim trousers are carried out ten times for each method for the comparisons and work studies are taken in the meanwhile. Work study processes start by dividing the relevant work into the process steps. The productivity degrees of the relevant performance in each stage are predicted and periods are calculated with a stop watch. After then, average productivity degrees and average time are evaluated for each proceeding step. Thus, the basic time of steps are calculated. The basic time of steps are mathematically added, so the general basic time for the relevant work is calculated. During the work standard unit time calculation, the following standard unit time method is used (Fig. 4).

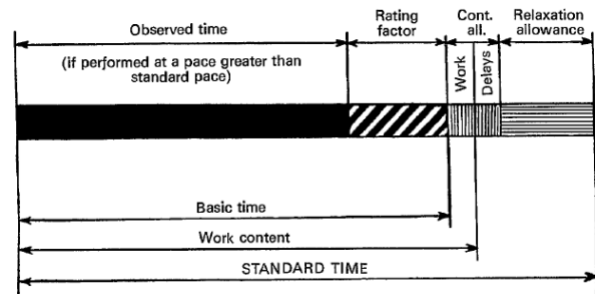
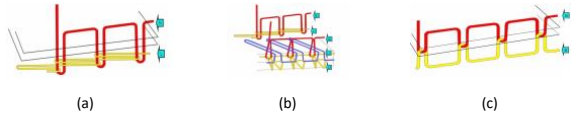


Figure 4. Standard Unit of Times Formula [12]

After basic time obtainment, fatigue allowance and relaxation allowance rates must be calculated in order to calculate the standard unit time [13]. For the clothing sector, the accepted fatigue allowance value is 7% of the basic time whereas relaxation allowance value is 10%. According to the formula; basic time, fatigue share and divider time values are summed up during the standard unit time calculation and the obtained time is equal to the unit time of the relevant work.

Bottom hemming operations are done after side and inner side seaming operations. Twin-401 coded (4 thread -2 needles 2 loopers) chain stitch is used for inner side seaming operation (Fig. 5a). 516 coded 5 thread overlock stitch is used for side seaming operations (Fig. 5b) and finally 301 coded lock stitch,

which is done with automat and classical lockstitch machine, is used for bottom hemming operations (Fig. 5c). 3 mm stitch length and 12 mm hemming width are set for bottom hemming operations. Bottom circumference is also kept constant for 40 cm.



**Figure 5.** The used stitch formations (a) 401 Chain Stitch (b) 516 5-Thread Safety Stitch (401+504) (c) 301 Lockstitch [14]

**3. Results**

Different methods for the same purpose are utilized and work studies are taken during this process. The obtained time results are compared accordingly. Work study values used for the following calculations are obtained through the average values of the 10 pieces. The outputs gained as a result of the processes are also examined in terms of quality qualifications.

During the sewing processes, the work study was done on one trouser leg. Therefore, the following times show the average times of hemming, sewing and quickly checking and putting a bottom away. The obtained average times are shown on Table 1.

The times are obtained by stop watch during work study are shown in Table 1. The average times are obtained from manual process of bottom hemming and are obtained from automat process of bottom hemming. According to the obtained data; if a bottom hemming process was carried out in manual ways, it lasts in 8,28 seconds during “Bottom Taking, Hemming and Placing” steps. However, if it is carried out with an automat, it only lasts in 4,95 seconds due to the use of bottom hemming apparatus.

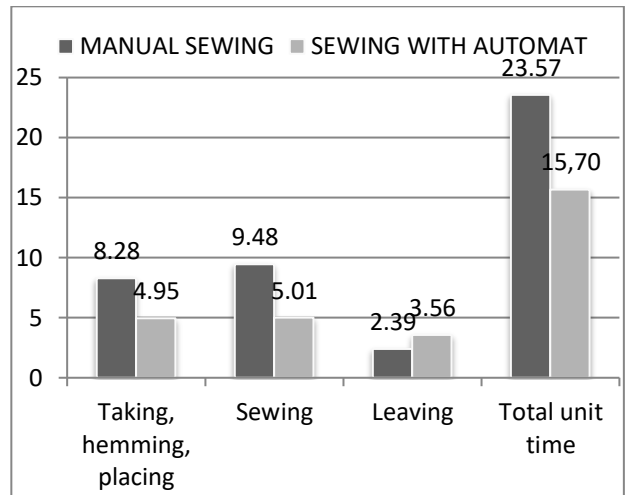
**Table 1.** Manual and Automated Bottom Hemming Times

| Manual Hemming Operation |   |          |                                    | Automated Hemming Operation |   |          |                     |
|--------------------------|---|----------|------------------------------------|-----------------------------|---|----------|---------------------|
| Nr.                      | Process level and measuring point                                 | Quantity | Basic time (second)                | Nr.                         | Process level and measuring point                               | Quantity | Basic time (second) |
| 1                        | Taking, hemming and placing the bottom under presser foot         | 1        | 8,28                               | 1                           | Taking and placing the bottom under presser foot                | 1        | 4,95                |
| 2                        | Pressing the foot pedal<br>Sewing the bottom hem<br>End of sewing | 1        | 9,48                               | 2                           | Pressing the foot pedal<br>Sewing with automat<br>End of sewing | 1        | 5,01                |
| 3                        | Putting away the bottom<br>Taking another bottom                  | 1        | 2,39                               | 3                           | Putting away the bottom<br>Taking another bottom                | 1        | 3,56                |
|                          |   |          | <b>Basic Time</b>                  |                             |   |          | <b>13,50</b>        |
|                          |   |          | <b>Relaxation Allowance (%7) =</b> |                             |   |          | <b>0,90</b>         |
|                          |   |          | <b>Work Delays (%10) =</b>         |                             |   |          | <b>1,30</b>         |
|                          |   |          | <b>Unit of Time (Cycle Time)</b>   |                             |   |          | <b>15,70</b>        |

Furthermore, when the second process steps of both methods are compared it lasts in 9,48 seconds during manual bottom hemming and sewing process whereas it only lasts in 5,01 seconds if the same process is carried out with an automat.

In the last step of bottom hemming process (putting away step), similar times are measured with both methods.

The data of work study are obtained and Fig. 6 is formed according to the average times. The average results of work study for bottom hemming operations are shown in Fig. 6.



**Figure 6.** The units of times during bottom hemming processes

The work study processes during the sewing applications are carried out over one piece of bottom. Therefore, the following time values show the average time spent for the transactions of one bottom hemming, sewing, quick checking and leaving aside. The last columns show total unit time which is calculated basic time with addition relaxation allowance (%7) and work delays (%10).





**Figure 7.** Failure types of manual bottom hemming operation and solutions with automat

In this context, performed measurements reveal that the unit time of manual bottom hemming is 23,57 seconds, while the unit time of the process conducted with the automat is 15,70 seconds. From this point of view, the time saving of 7,87 seconds for one unit, one bottom, is gained through automation used for the process in question (Table 2).

**Table 2.** The averages of the units of times during bottom hemming processes

|   |           |
|---|-----------|
| Manual sewing operation   | 23,57 sec |
| Sewing operation with Automat                                       | 15,70 sec |
| Difference between manual and automated sewing operation per bottom | 7,87 sec  |

When the units of times of the processes are examined, one can observe that the automat enables 33.34% of time reduction.

Moreover, some of the quality problems are likely to occur during the manual sewing of the bottoms, despite the usage of apparatus for the alignment.

The following failures, shown in Fig.7, during the manual sewing of the bottoms are encountered frequently:

- Bottom slipping: Slipping of the side joining and inner bottom stitches (non-overlapping)
- Wave effect as a result of the disproportionate stretching of the bottom
- Edge stitch width problem (non-equal distance to the edge)
- Non-overlapping of the reinforcement stitch [10].

These failures are likely to be reduced and even eliminated through the proper adjustments of the pulling and stretching settings of the automat. In this way, standardization may be achieved. Furthermore, the need of qualified personnel is eliminated for the process that requires special hand skills.

#### 4. Discussion and Conclusion

New technologies content scientific research technologies. The advantages of these technologies can be proven by scientific methods such as this research. By using these technologies in production improving quality and decreasing production times are provided. The costs are reduced and the efficiency is increasing in this way. As a result, high efficiency can be achieved by using high technology and minimum labor force.

In this study 40 cm circumference bottom hemming production numbers are investigated. Daily (8 hours) production quantities are calculated with addition of taking and leaving times to sewing times. Product quantities are calculated as 1222 bottoms by manual sewing and 1834 bottoms by automat. Thus, decreasing production time increases efficiency and competitiveness.

As a result, automation for the processes performed in the sectors where the human factor is concentrated such as the apparel sector avoids quality problems caused by human and long production times. In this way, operations become easier for labor and also production times and costs are decreased.

#### References

- [1] Güner M., 2012, Konfeksiyon İşletmelerinde Organizasyon ve Planlama, İzmir, Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri, pp: 11
- [2] Dal, V., 2010, REFA, MTM ve GSD İş Akış Süresi Belirleme Sistemlerinin Örnek Bir Uygulama İle Karşılaştırılması Olarak İncelenmesi, TUBAV Bilim Dergisi 3 (3), pp: 224-237.

- [3] İşler, M; Küçük, M; Güner, M; 2014, Konfeksiyon Üretiminde Bir Operasyon İçin İki Farklı Yöntem İle İş Ölçümü Uygulaması, ISITES Karabük pp: 1754-1763.
- [4] Cömert, M; Doba Kadem, F; 2015, Implementation of a Process Analysis in Sewing Line, Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture, 30 (1), pp: 151-166.
- [5] Frank W. Paul, Marvin W. Dixon, 1992 "Advanced Automation for Shirt-collar Manufacturing", International Journal of Clothing Science and Technology, Vol. 4 Iss: 2/3, pp: 26 - 33.
- [6] Ünal, Z. B.; Erdoğan, M. Ç.; Öndoğan, Z., 2005, The Effects of Machines Used In Apparel Companies To The Profitability, Journal of Engineering Sciences, 11(2), 249-255.
- [7] Yücel, Ö, 2007, Failure Mode and Effect Analysis in Clothing Production, Journal of Textile and Apparel, Vol. 2, pp: 126-131.
- [8] Güner, M; Akman, Ü; Yücel, Ö, 2010, Improving the Man Shirt Production Process Using The Six Sigma Method, Journal of Textile and Apparel, Vol. 1, pp: 75-82.
- [9] Choi C. K.; Ip W. H., 1999, "A Comparison of MTM and RTM, Work Study" Emerald Article, Vol.48, pp: 57-61.
- [10] Efatech PC40-V1 Users' Manual, 2015.
- [11] Efatech Sewing Automation System, <http://www.efateknik.com/> (Access date: 05.01.2017)
- [12] Kanawaty, G. (ed.), 1992, Introduction to work study (fourth edition), Geneva, International Labour Office, pp:337
- [13] Güner M., 2010, Tekstil ve Konfeksiyonda İş Etüdü, İzmir, Ege Üniversitesi Basimevi, pp: 12
- [14] Coats Bulletin: Standard stitch type classification guide, [http://kalyaev.com/2011/20110216/stitchtype\\_classification.pdf](http://kalyaev.com/2011/20110216/stitchtype_classification.pdf) (Access date: 05.01.2017)

## Effects of Water Temperature on Catalase Activity and Malondialdehyde Level in Muscle, Mouth, and Intestine Tissues of Doctor Fish (*Garra rufa*)

Kazım UYSAL<sup>1</sup>, Yıldız ÇOLAK<sup>2</sup>, Mustafa KAVASOĞLU\*<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Dumlupınar University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Biology, Kütahya, Turkey

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6399-6616>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8753-5873>)

<sup>3</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4136-6397>)

(Alınış / Received: 15.11.2018, Kabul / Accepted: 05.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

*Garra rufa*,  
Doctor fish,  
Enzyme,  
Feeding,  
Temperature

**Abstract:** In this study, the catalase (CAT) activities and malondialdehyde (MDA) levels of some tissues (muscle, mouth and intestine) of *Garra rufa* (doctor fish) fed in different water temperatures (18°C and 34°C) were studied. No fish death was observed during the experiments. Despite the different significance levels, the proportional length increase, the proportional weight increase, food conversion efficiency of doctor fishes fed at 34°C were found to be lower than in fishes fed at 18°C. This can be due to the fact that doctor fishes living in a water temperature of 34°C have a higher metabolism, are more motile, and are more ready to the therapy. The CAT activities and the MDA levels of the tissues studied were found to be significantly different. The highest CAT activities and MDA levels were observed in intestine tissues. But the CAT activities and the MDA levels of the tissues studied for the fishes fed in 34°C water temperature were not significantly different from those of fishes fed in 18°C water temperature.

## Su Sıcaklığının Doktor Balık (*Garra rufa*) Türünün Kas, Ağız ve Bağırsak Dokularındaki Katalaz Aktivitesi ve Malondialdehit Düzeyleri Üzerine Etkileri

### Keywords

*Garra rufa*,  
Doktor balık,  
Enzim,  
Besleme,  
Sıcaklık

**Özet:** Bu çalışmada farklı su sıcaklıklarında (18°C ve 34°C) beslenen *Garra rufa* (doktor balık) türü balıkların bazı dokularında (kas, ağız ve bağırsak) katalaz (CAT) aktiviteleri ve malondialdehit (MDA) düzeyleri incelenmiştir. Deney süresince hiç balık ölümü görülmemiştir. Önemlilik dereceleri farklı olmakla birlikte, 34°C de beslenen doktor balıkların oransal boy artışı, oransal ağırlık artışı ve yem dönüşüm etkinlikleri 18°C de beslenen balıklardan daha düşük bulunmuştur. Bu durum, 34°C su sıcaklığında yaşayan doktor balıkların metabolizmalarının daha yüksek, daha hareketli ve terapiye daha istekli olmalarından kaynaklanmış olabilir. İncelenen dokuların CAT aktiviteleri ve MDA seviyelerinin önemli derecede farklı olduğu tespit edilmiştir. En yüksek CAT aktiviteleri ve MDA seviyelerinin bağırsak dokularında olduğu görülmüştür. Fakat 34°C su sıcaklığında beslenen balıkların incelenen tüm dokularındaki CAT aktiviteleri ve MDA seviyelerinin 18°C su sıcaklıklarında beslenen balıklardan önemli derecede farklı olmadığı tespit edilmemiştir.

### 1. Introduction

Doctor fish (*Garra rufa*) belonging to the Cyprinidae family is an important species widely used for ichthyotherapy. It was determined that doctor fishes have a beneficial effect on psoriasis but also on different skin diseases such as purulent wounds [1]. The doctor fishes, which do not have teeth, smooth the scabs, and clean the human skin until it becomes totally smooth by removing these parts by mouth movements [2]. *Garra rufa* is also known to be beneficial for acne [3]. In ichthyotherapy performed in

thermal tourism facilities, *Garra rufa* are exposed to quite high temperatures.

The temperature is quite effective on the life activities of all living organisms. As fishes are poikilothermic, their body temperatures are really close to the temperature of water in which they are. Thus, the modification of water temperature also directly affects all the life activities of the fishes. Many important activities such as nutrient intake, living weight gain, ovarium development, and reproduction are performed under the effect of water temperature.

Another factor related to the temperature is the oxygen consumption. While the oxygen retaining capacity of water decreases with the increase of water temperature, the oxygen need of the fish also increases together with the acceleration of the metabolism [4]. When the fishes are out of the optimal temperature limits, the enzymal activities are firstly damaged and the life of living beings is negatively affected.

Enzymes are special proteins produced in living cells and permit the realization of chemical reactions within living beings. There is a proportional increase between most of the chemical reaction speed and the temperature because the temperature increases the kinetic energies of the reactants. Meantimes, the enzyme activities increase up to a threshold with the temperature increase [5, 6].

The increased demand of doctor fish put also a pressure on natural stocks. As the collection of doctor fishes from nature is prohibited, its production by aquaculture started to expand. However, the biology of doctor fishes are not as well known as the other cultured fishes. Yet, the culture of a species is directly related to the knowledge about the biology of that species. There are limited studies on doctor fishes. In this study, the nutrient intake and evaluation, the growth and development and CAT activities and the levels of MDA which is the product of lipid peroxidation of some tissues of doctor fishes in 18°C water temperature which is their natural environment temperature and in 34°C water used for therapy purpose were studied.

## 2. Material and Method

### 2.1. Fishes studied and experiment plan

In this study, a total of 120 doctor fish (*Garra rufa*) with an average weight of 0.6-0.7 g were used. The fishes were first acclimated to laboratory conditions for 30 days and then experiments were started. During the experiments, 6 aquariums of 30x40x100 cm dimensions were used. Three of these aquariums were set at 18°C, while the other three ones were set at 34°C. The experiment pursued for 60 days. During the experimentation time, the physico-chemical properties of aquarium waters were controlled regularly and it was kept at a level so that it will not affect negatively the health of fish. 2% (first group) and 3% (second group) of living weight commercial food were given to the fishes for the first month and the second month respectively. The proportional length and weight increases (PLI, PWI) and food conversion efficiency (FCE) were calculated.

### 2.2. Biochemical Analysis

The fishes collected from the aquariums were dissected on ice. The collected tissues (muscle, intestine, and mouth) were rinsed using serum physiologic, wiped and weighted and kept at -80°C

until their analysis. Before starting the biochemical analyses, the studied tissues were homogenized in cooled 50  $\mu$ M, pH = 7.4 sodium-phosphate buffer at 8000 rpm for 3 minutes. In order to prevent any loss of enzymatic activity due to heating, the samples were subjected to operations within ice. The homogenates were centrifuged at +4°C, at 9500 g for 30 minutes.

All studied tissues' protein concentrations were determined by the Bradford protein assay [7], using bovine serum albumin as a standard.

MDA analysis was performed by the double heating method of Draper and Hadley [8]. This method depends on the spectrophotometric measurement of the pink color produced during the reaction of thiobarbituric acid with MDA at 532 nm. The results were compared to the protein amounts and were expressed as nmol/ml.

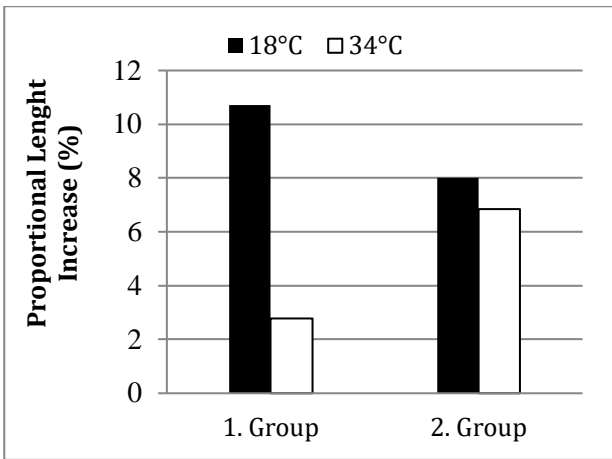
CAT activity was assessed using Aebi method [9]. The principle of the method is based on the determination of hydrogen peroxide decomposition by CAT enzyme. CAT activity was measured by observing the change on absorbance of sample and blank for a minute by spectrophotometrically at 240 nm. The results were compared to the protein amounts and were expressed as EU/mg protein.

### 2.3. Statistical Analyses

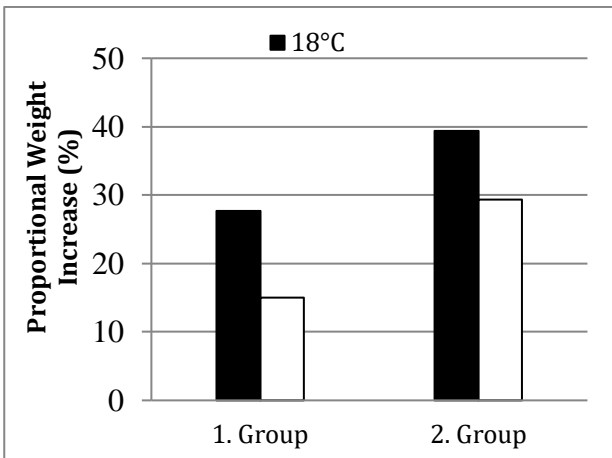
JMP 6 package programme was used for the evaluation of arithmetic average, standard error, and differences between groups for the data obtained. T test was used for the determination of the differences between both groups.  $p < 0.05$  was considered as statistically significant.

## 3. Results

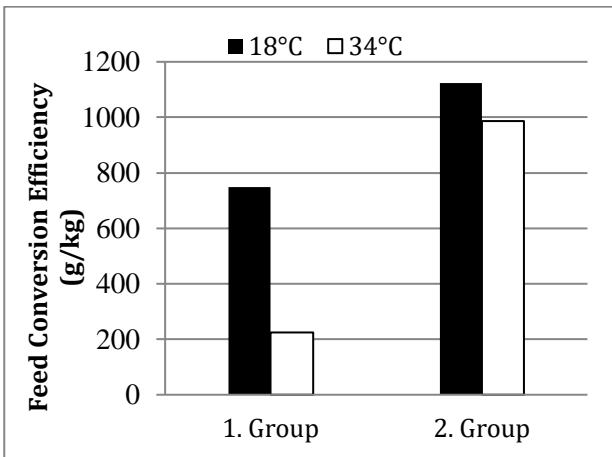
The proportional length increases (PLI) of the fishes used in the experiments are given in Figure 1. The proportional length increase (PLI) of the first group fishes fed in 18°C and 34°C were respectively 10.72 and 2.79 on average. The PLI values of the second group fishes fed in 18°C and 34°C were respectively 8.00 and 6.85 on average. While the decrease in the first group is statistically significant ( $p < 0.05$ ), the variation observed in the second group is not significant ( $p > 0.05$ ). The proportional weight increases (PWI) of the fishes used in the experiments are given in Figure 2. The proportional weight increase (PWI) of the first group fishes fed in 18°C and 34°C were respectively 27.64 and 14.98 on average. The PWI values of the second group fishes fed in 18°C and 34°C were respectively 39.35 and 29.35 on average. On the contrary to PLI, while the PWI did not show any significant variation in the first group, the PWI levels of fishes fed at 34°C in the second group are statistically low compared to the fishes fed at 18°C ( $p < 0.05$ ).



**Figure 1.** Proportional length increase of the fishes used in the experiments



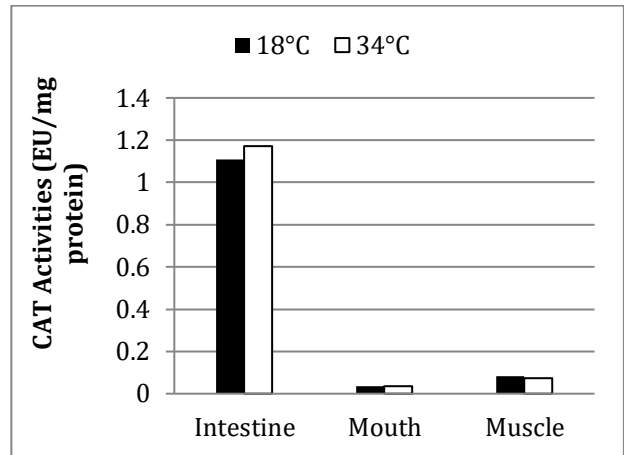
**Figure 2.** Proportional weight increase of the fishes used in the experiments



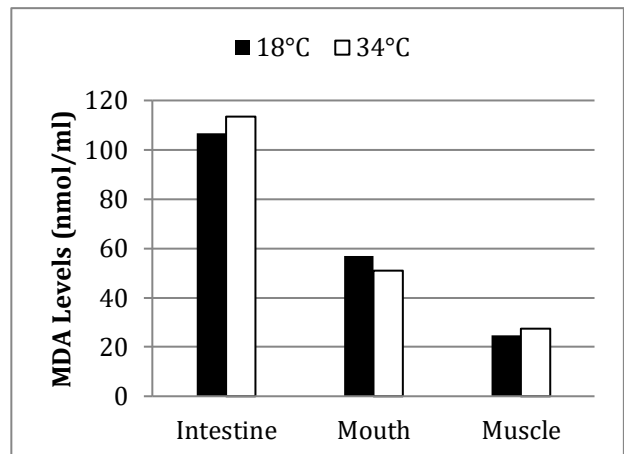
**Figure 3.** Feed conversion efficiency of the fishes used in the experiments

The food conversion efficiencies (FCE) of the fishes used in the experiments are given in Figure 3. The food conversion efficiency (FCE) of the first group fishes fed in 18°C and 34°C were respectively 748.72 and 224.6 on average. The FCE values of fishes fed in 18 °C water temperature in the first group were found to be significantly high compared to the fishes fed in 34 °C water temperature ( $p < 0.05$ ). The food conversion efficiency (FCE) of the second group fishes fed in 18°C and 34°C were respectively 1123.83 and 987.5 on

average. However, no statistically significant difference between the FCE values of the fishes fed in 18 °C and 34 °C in the second group was observed ( $p > 0.05$ ).



**Figure 4.** CAT activities of the fishes used in the experiments



**Figure 5.** MDA levels of the fishes used in the experiments

The CAT activities (enzyme unit / mg protein) and the MDA values (nmol/mg protein) in muscle, intestine, and mouth tissues of the fishes used in the experiments are given in Figure 4 and 5. It was determined that CAT activities and MDA levels in muscle, intestine, and mouth tissues of *Garra rufa* are significantly different. The highest CAT activities and MDA levels were observed in intestine tissues. However, no important difference was observed for CAT activities and MDA levels in the studied tissues between the fishes fed in 18 °C and 34 °C water temperatures ( $p > 0.05$ ).

#### 4. Discussion and Conclusion

In the first group fishes (18 °C) fed daily with 2% living weight commercial feed, proportional length and weight increase and the parameters of food conversion efficiency were considered statistically different ( $p < 0.05$ ). With the same amount of feed, the fishes fed in 18 °C water temperature developed better than fishes fed in 34 °C water temperature; and the conversion rate of the food into meat is higher. In spite of this, as a result of the observations performed

during the experiments, it was determined that the fishes fed in 34 °C water temperature were more motile than fishes fed in 18°C water temperature, that their food intake were faster and shorter and that they were more open to therapy. On the contrary, the movements of the fishes fed in 18°C water temperature were slower, and their feed intake was quite long. This situation shows that as the fishes fed in 34°C water temperature are extremely motile, they use the energy taken from the food for movement, while as the fishes fed in 18°C water temperature are less motile, they use better the energy taken from the food for growth and development.

The water temperature is quite impactful on the growth and development of poikilothermic fishes. The same fish species consume more oxygen in high temperature water than in low temperature water. The high rate consumption of oxygen accelerates the metabolism and causes the fish to become more motile. Thus, it increases the energy needs [10]. The results obtained about the doctor fishes in this study were conform to the relevant results given in the literature.

No fish death was observed during the experiments. All the fishes lived in a healthy way. That is why it is possible to state that a high temperature such as 34°C used for therapy purpose will not create any trouble for the life of *Garra rufa*. Duman [11] and Karaaslan [4] also found results supporting our observations in their studies on *Garra rufa* and *Cyprinion macrostomus* species.

The increase of temperature has many effects such as the damage of the structure of proteins in the fish, the deactivation of enzymes, and the modification of cell membrane. In addition, increased temperatures cause damage to the cardiovascular system, nervous system, protein and enzymatic system in fishes. Heat stress causes harmful structural and functional modifications in enzyme and structural proteins [12]. In this study, the highest CAT activities and MDA levels were observed in intestine tissues while the lowest values were obtained in mouth tissues. However, it was established that 18 °C and 34°C water temperatures do not create an important difference in CAT activities and MDA levels in the studied tissues of *Garra rufa* ( $p>0.05$ ).

As a result, it is possible to say that even in high water temperature that cannot be reached frequently in natural environment, such as 34 °C used for therapy purpose, the life of *Garra rufa* is not affected negatively, and that the heat tolerance of these fishes is quite high.

## References

- [1] Ündar, L., Akpınar, M. A., Yanıkoğlu, A. 1990. Doctor fish and psoriasis. *The Lancet*, 335(1990), 470 – 471.
- [2] Karahan A. 2007. Comparative investigation of *Garra rufa* and *Garra variabilis* by account of sitogenetic and morphometric. Mersin University, Institute of Science, Doctorate Thesis, 123s, Mersin.
- [3] Sayılı, M., Akça, H., Duman, T., Esengün, K. 2007. Psoriasis treatment via doctor fishes as part of healthtourism: A casestudy of Kangal Fish Spring, Turkey. *Tourism Management*, 28(2007), 625–629.
- [4] Karaaslan M. 2010. The effects of different stress sources on antioxidant enzyme activities in fishes (Cyprinidae) from Sivas Kangal fish spring. Cumhuriyet University, Institute of Science, Master Thesis, 87s, Sivas.
- [5] Bhat, M. K. 2000. Cellulases and Related Enzymes in Biotechnology. *Biotechnology Advances*, 18(2000), 355-383.
- [6] Mawadza, C., Kaul, R. H., Zvauya, R., Mattiason, B. 2000. Purification and characterization of cellulases produced by two *Bacillus* strains. *Journal of Biotechnology*, 83(2000), 177-187.
- [7] Bradford, M. M. 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72(1976), 248.
- [8] Draper, H. H., Hadley, M. 1990. Malondialdehyde determination as index of lipid peroxidation. *Methods in Enzymology* 180(1990), 421-431.
- [9] Aebi, H. 1974. *Catalase Methods of Enzymatic analysis*, B. HU. New York and London, Academic, Press Inc (1974), 673-677.
- [10] Akköse, F. 2012. The effects of different temperature on sexual differentiation and development in sea bass (*Dicentrarchus labrax* L., 1758). Çukurova University, Institute of Science, Doctorate Thesis, 110s, Adana.
- [11] Duman, S. 2010. *Cyprinion macrostomus* Heckel, 1843 and *Garra rufa* Heckel, 1843 species of fishes that is living in Kangal (Sivas) Balıklı Çermik Thermal Hot Spring with Topardıç Stream (Sivas) defines some histological parameters and non-specific immune respond. Çukurova University, Institute of Science, Doctorate Thesis, 89s, Adana.
- [12] Bozkale, Ş. 2010. Isolation of Hsp70 under different stress factors from Sivas Kangal Hot Spring fish species (Cyprinidae). Cumhuriyet University, Institute of Science, Master Thesis, 89s, Sivas.

## A Semi-stochastic Numerical Model of Adult Hippocampal Neurogenesis

Pınar Öz

Üsküdar University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Molecular Biology and Genetics,  
34362, Istanbul, Turkey

(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6006-9921>)

(Alınış / Received: 17.10.2018, Kabul / Accepted: 04.03.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Keywords

Adult neurogenesis,  
Subgranular zone,  
Computational model

**Abstract:** Adult neurogenesis in dentate gyrus (DG) is a prominent contributor in the dynamics of hippocampal memory networks. This discrete model aims to estimate the temporal changes in the neural progenitor cell (NPC) populations in DG, together with the products of differentiation – immature neurons, astrocytes and oligodendrocytes. The dynamics are described in an ideal environment, where there is no limit for the total volume and all required chemical and physical cues that direct neurogenesis are continuously available. The system works independently on three levels. Each level is defined as the dynamics in a stage of neurogenesis with three types of NPCs: type I cell (radial glia), type II cell (transiently amplifying cells) and type III cell (neuroblasts). Cell fate was introduced as a semi-stochastic process (a choice) with a population limit for each cell type. Although it is based on discrete processes and has a rather simplistic approach, the simulations successfully provide a numerical template for adult neurogenesis, which can be further modified and implemented in a hippocampal trisynaptic loop network.

## Yetişkin Hipokampal Nörogenezinin Yarı-stokastik Nümerik Bir Modeli

### Anahtar Kelimeler

Yetişkin nörogenezi,  
Subgranüler zon,  
Hesaplamalı model

**Özet:** Dentat girusta (DG) görülen yetişkin nörogenezinin hipokampal bellek ağlarındaki işleve önemli bir katkı sunduğu kabul edilmektedir. Sunulan ayrık sayısal model DG’de bulunan nöral progenitör hücre (NPH) popülasyonlarında ve bu süreçlerin ürünlerindeki (immatür nöron, astrosit ve oligodendrosit popülasyonları) temporal değişimleri modellemeyi amaçlamaktadır. Süreçler toplam hacimde bir limitin olmadığı ve nörogenezi yönlendiren tüm kimyasal ve fiziksel düzenleyicilerin devamlı ulaşılabilir olduğu ideal bir ortamda tanımlanmıştır. Sistem üç temel seviyede bağımsız olarak çalışmaktadır. Her seviye nörogenez süreçlerindeki bir aşama olarak tanımlanmıştır ve popülasyonlar üç temel hücre tipinden oluşmaktadır: Tip I (radyal glia), tip II (geçici çoğalan hücre) ve tip III (nöroblast). Hücre kaderi, her hücre tipi için bir popülasyon limiti olan yarı-stokastik bir süreç (bir seçim) olarak sisteme eklenmiştir. Sunulan model, ayrık süreçlere dayanmasına ve basitleştirilmiş bir yaklaşım izlemesine rağmen, yetişkin nörogenezinin sayısal bir taslağını başarılı şekilde üretmektedir ve farklı modülasyonlarla bir hipokampal trisynaptik devre ağına yerleştirilebilir.

### 1. Introduction

In the adult mammalian brain, neurogenesis continues to occur in well-identified neurogenic niches, i.e. the subventricular zone (SVZ) on the walls of lateral ventricle and the subgranular zone (SGZ) of dentate gyrus (DG) in hippocampus [1], [2],[3],[4],[5].

In SGZ, three main types of neural precursor cells (NPCs) are identified. The radial-glia-like cells (Type I cells) carry astrocytic properties, such as the expression of glial fibrillary acidic protein (GFAP) [6]. In the adult brain, Type I cells constitute a largely quiescent cell population

that only occasionally divide [7],[8]. However, when triggered, these cells can proliferate through symmetric or asymmetric cell division [3],[9],[10]. It is suggested that Type I cells can possess different morphologies and behaviors, and that it is possible for one Type I cell to generate an astrocyte while another one can be on the track of neurogenesis [6]. Eventhough the literature on this difference is still not sufficient, recent data suggest that there are indeed distinct subclasses of Type I cells [6], [11], [12], [13].

Asymmetric cell division of a Type I cell is suggested to produce the second type of NPCs in this region - the



transiently amplifying cells (Type II) [1], [6], [14], [15]. Type II cells are transient in nature, due to the fact that they can divide very rapidly, however, with much lower self-renewal capacity compared to Type I cells. Through these divisions they can either produce identical Type II cells or differentiate into neuroblasts [1],[4],[5],[14],[15].

Type II cells typically consist of two subclasses, Type IIa and Type IIb, which differ in the expression of biomarkers and also in behavior [8],[16],[17]. Type IIa typically share common glial properties with Type I cells and they are highly proliferative. Type IIb is more lineage-determined progeny of Type IIa. They, in turn, give rise to neuroblasts (Type III cells) [3], which possess less self-renewal capacity. Neuroblasts are unipotent, meaning a determined cell fate towards producing new neurons [1],[5],[6].

Throughout these stages of neurogenesis, gliogenesis follows also in parallel and both processes can stem from adult NPCs [18]. The interplay between neurogenesis and gliogenesis is known to be affected by various factors, such as bone morphogenic protein (BMP), fibroblast growth factor (FGF), epidermal growth factor (EGF) and sonic hedgehog (Shh) [19],[20],[21],[22]. Astrocytes and oligodendrocytes are the two main types of glia that have a strong connection with the processes of neurogenesis and also with the maturation of newborn neurons. Astrocytes can be produced from NPCs via asymmetric cell division and can also be directed toward neurogenesis by forced expression of transcription factors, such as Pax6, or when inducing factors such as brain-derived neurotrophic factor (BDNF) are supplied [23],[24],[25],[26]. Interestingly, the NPCs in SVZ can be triggered to produce either neurons or oligodendrocytes, where the choice seems to depend on the platelet-derived growth factor- $\alpha$  (PDGF $\alpha$ ) receptor signaling [27]. It is not entirely known whether glial cells can be generated from adult NPCs *in vivo*, however, the information on the interplay between neurogenesis and gliogenesis strongly suggest that they can be observed at least as *side-products* of neurogenesis in neurogenic niches.

The hippocampal adult neurogenesis (HANG) model aims to provide a rather numerical tool that can be implemented in the trisynaptic loop network models of hippocampus. Developing a theoretical framework for the HANG can be used to predict the neurogenic processes and the outcomes of its regulation. Then, the framework can be implemented in a larger network model to provide information on the newborn neuron numbers and how their addition regulates the network activity. In this study, a framework, that includes a semi-stochastic cell fate determining function, is developed to analyze the critical rates of various neurogenic processes and its capacity to produce the population growth patterns that can be compared to experimental data *in vivo* and *in vitro*.

## 2. Material and Method

### 2.1. The Numerical Model for Subgranular Zone Adult Neurogenesis

The HANG model was implemented in Matlab v.2016b and consists of three main stages : Type I cell dynamics, Type II cell dynamics and Type III cell (neuroblast) dynamics. Newborn astrocytes are produced from Type I and Type II cells, while oligodendrocytes and newborn (immature) neurons are produced from the third stage only. In all three stages, the choice of cell fate is randomized and implemented with the function  $\delta$ . The model is summarized in Figure 1 and explained in the following sections.

#### 2.1.1. Choice of Cell Fate

The molecular mechanisms in the cell that lead to either proliferation, differentiation or apoptosis are implemented in the model by a simple randomized cell fate function, represented by  $\delta$  (Figure 1). When the cell matures, the intracellular and extracellular cues will direct the cell to either proliferate, differentiate or die. From a simplistic approach, apoptosis is not included in the fate choices, and a constant ratio of cells are assumed to die in a given duration  $\Delta t$ . Environmental cues driving the probability of differentiation ( $p_d$ ) or proliferation ( $p_p$ ) at three stages of HANG model are represented in  $\delta$  as the ratio of population that are directed to that fate. When  $\delta$  is not implemented, it can be assumed that a constant ratio of the cell population proliferates where the rest differentiates. When  $\delta$  is implemented, however, this process is randomized, with a boundary condition where there is an average ratio of cells ( $\bar{p}$ ) that are expected to follow a specific fate.

This process is represented with the function  $\delta$  as in equations 1 and 2,

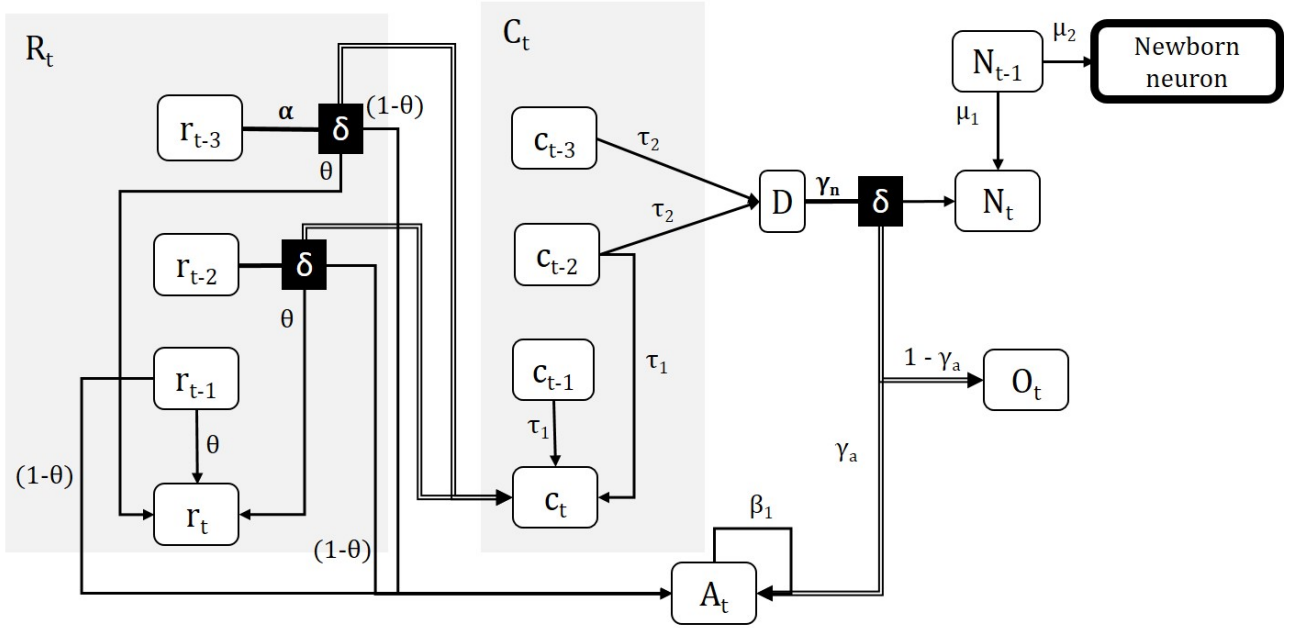
$$\delta(\bar{p}, N) = \sum_{i=1}^N u_i(x, \bar{p}) \quad (1)$$

$$u_i(x, \bar{p}) = \begin{cases} 0 & , \quad x \geq \bar{p} \\ 1 & , \quad x < \bar{p} \end{cases} \quad (2)$$

where  $x$  is a random number between 0 and 1 representing the combination of intracellular triggers and environmental cues driving the cell to specified fate and  $N$  is the number of cells in the population.

#### 2.1.2. Type I cell dynamics

Type I cells of HANG model are assumed to either proliferate or differentiate. Type I cell proliferation can be through symmetric cell division, producing two Type I cells, or asymmetric cell division, producing an astrocyte and a Type I cell. It is assumed that :



**Figure 1. The general outline of HANG model.** Details of the model design, processes and rates are given in the text. r: Type I cell, c: Type II cell, D: differentiating Type II cell, N: neuroblast, A: astrocyte, O: oligodendrocyte.

1. Newborn Type I cells are required to mature before either proliferation or differentiation.
2. Proliferation occurs either through symmetric or asymmetric cell division. Mature cell can produce a daughter cell through symmetric cell division with the probability  $\theta$ , or it can produce an astrocyte through asymmetric cell division with the probability  $1 - \theta$ .
3. Once divided the Type I cell can then proliferate once more or differentiate into a Type II cell. The choice is decided via  $\delta$  with the average ratio of cell population that choose to proliferate ( $\bar{p}_p^r = \alpha$ ). If a cell chooses to proliferate, it will go through the process as described before.
4. A cell is assumed to die after its second proliferation.

The described dynamics of Type I cell population ( $R$ ) at time  $t$  is then formulated over three generations of Type I cells ( $r$ ) as below.

$$r_t = \theta(r_{t-1} + \delta(\alpha, r_{t-2})) \quad (3)$$

$$R_t = \sum_{i=t-2}^t r_i \quad (4)$$

The number of astrocytes that are produced from Type I cells ( $A_t$ ) at a time point  $t$  is

$$A_{r,t} = (1 - \theta)(r_{t-1} + \delta(\alpha, r_{t-2})), \quad (5)$$

and the number of differentiated Type I cells ( $c_t$ ) at  $t$  is

$$c_{r,t} = r_{t-2} - \delta(\alpha, r_{t-2}). \quad (6)$$

### 2.1.3. Type II cell dynamics

Type II cells, or transiently amplifying cells, are a transition stage from progenitor radial glia to neuroblasts; they quickly proliferate or differentiate, however, for a short duration of time and under heavy stress of cell death [1],[2],[8],[28]. A portion of the newborn Type II cells are differentiated from Type I cells ( $c_{r,t}$ ), however, differentiating astrocytes ( $c_{a,t}$ ) and proliferating mature Type II cells can also produce newborn Type II cells. It is assumed that :

1. Only a portion of newborn Type II cells ( $\tau_1 \cdot c_{t-1}$ ) survive and proliferate.
2. A portion of once divided Type II cells ( $\tau_2 c_{t-2}$ ) differentiate, while a portion of the rest proliferate again ( $\tau_1(1-\tau_2)c_{t-2}$ ). The remaining portion of the population dies.
3. A portion of twice-divided Type II cells ( $\tau_2 c_{t-3}$ ) differentiate and the rest dies.

Therefore, the number of newborn Type II cells ( $c_t$ ) and the total number of cells in the Type II cell population ( $C_t$ ) at a given time  $t$  can be expressed as below.

$$c_{a,t} = \beta_1 A_{t-1} \quad (7)$$

$$c_t = c_{r,t} + c_{a,t} + \tau_1 c_{t-1} + \tau_1^2 (1 - \tau_2) c_{t-2} \quad (8)$$

$$C_t = c_t + \tau_1 c_{t-1} + \tau_1^2 (1 - \tau_2) c_{t-2} \quad (9)$$

Type II cells that are ready to differentiate can produce either Type III neuroblasts ( $N$ ), astrocytes ( $A$ ), or oligodendrocytes ( $O$ ). The number of differentiating Type II cells at a given time  $t$  can be expressed as below.

$$D_t = \tau_1 \tau_2 c_{t-1} + \tau_2 c_{t-2} \quad (10)$$

### 2.1.4. Neuroblast dynamics

Type III cells, or neuroblasts, can be differentiated from Type II cells and can be produced via proliferation from mature neuroblasts.

$$N_t = \mu_1 N_{t-1} + \delta(\gamma_n, D_t) \quad (11)$$

The mature neuroblasts that do not proliferate at a given time  $t$  can differentiate into young neurons  $((1-\mu_1)\mu_2 N_{t-1})$  and the remaining population is assumed to die. The newborn neurons migrate to the *stratum granulosum* and get integrated into existing neural network [1],[2],[8]. At this stage, it is critical that the young neuron receives adequate glutamatergic and GABAergic inputs. The neurons that are not innervated adequately will not survive. The HANG model does not include the migration process of the young neuron and ends with obtaining the number of newborn neurons in the system.

### 2.1.5. Glia Populations

Astrocytes can be produced from Type I cells via asymmetrical cell division ( $A_{r,t}$ ) or from differentiating Type II with an average ratio  $\gamma_a$  of Type II cells that did not differentiate into neuroblasts.

$$A_{D,t} = \gamma_a (D_t - \delta(\gamma_n, D_t)) \quad (12)$$

The mature astrocytes proliferate to form newborn astrocytes with a rate of  $\beta_1$  and differentiate into Type II cells with a rate of  $\beta_2$ . The death rate for astrocytes are introduced as  $\phi_a$ . Then, the total number of astrocytes in the system can be expressed as below.

$$A_t = A_{r,t} + A_{D,t} + (\beta_1 - \beta_2 - \phi_a) A_{t-1} \quad (13)$$

The differentiating group of Type II cells, that did not produce neuroblasts or astrocytes, are assumed to differentiate into oligodendrocytes.

$$O_t = (1 - \gamma_a)(D_t - \delta(\gamma_n, D_t)) \quad (14)$$

## 2.2. Implementation of Aging

The impact of age on the proliferation and differentiation rates ( $x$ ) were implemented on  $\alpha, \theta$  and  $\tau_1$ , such that the rates start to exponentially decline as

$$x_t = x_0 e^{-\lambda t} \quad (15)$$

when Type I cell population reaches to a critical value ( $r_{max}$ ) and continues to decline with the same rate until the organism is 90 days old. After this age, the rate declines with the rate  $\lambda_2$ , where  $\lambda_2 < \lambda_1/2$ . For all simulations,  $r_{max} = 7.5 \times 10^3 r_0$  for  $\alpha$ ,  $r_{max} = 10^3 r_0$  for  $\theta$  and  $r_{max} = 2 \times 10^3 r_0$  for  $\tau_1$ . The rates  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  were determined over

previously reported immunohistochemistry data from mice and rats [29], [30],[31].

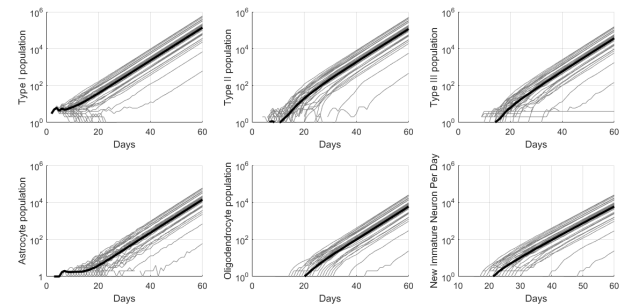
## 2.3. Parametric Analysis

For parametric analysis,  $\Delta t$  was 1 day and the simulation was run for 30-days over 20 repetitions. The default values for the parameters were  $\alpha=0.6$ ,  $\theta = 0.8$ ,  $\beta_1 = 0.5$ ,  $\beta_2 = 0.2$ ,  $\tau_1 = 0.7$ ,  $\tau_2 = 0.5$ ,  $\gamma_n = 0.7$ ,  $\gamma_a = 0.8$ ,  $\mu_1 = 0.2$ ,  $\mu_2 = 0.3$ . The population mean and standard deviation for each day were estimated over repetitions. The impact of parameters such as  $\alpha$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_n$ ,  $\tau_1$  and  $\tau_2$  were analyzed by varying the values in the ranges as given in Results. The number of cells at 30<sup>th</sup> day were plotted for each value in the range. The plots displaying the number of cells on 30<sup>th</sup> day vs the varying parameter were fit with the functions given in Results, using robust fitting with bisquare weights. Adjusted R-square (ARS) values are given as the means for goodness of the fit.

## 3. Results

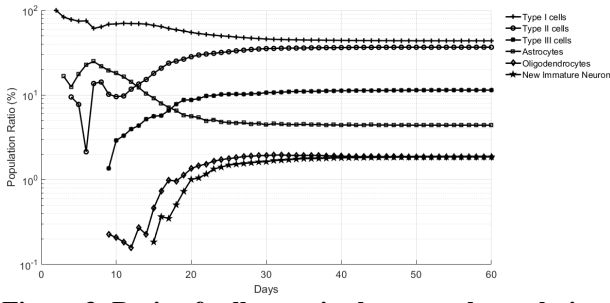
### 3.1. Default Model

The HANG model was first initiated with the default parameters and the population growth was recorded over 50 repetitions for 60 days (Figure 2). First type II cells emerge after 5 days, whereas it takes at least 10 days for the differentiation of the first neuroblast. As astrocytes can be generated from all three stages, the first astrocyte emerges during the first three day of the simulation. Oligodendrocytes emerge around 20<sup>th</sup> day, as the generation of oligodendrocytes occur only at the third stage. Around 20<sup>th</sup> day, first immature neurons appear in the system as well and each day the number of new immature neurons increase, which correlates with the increasing number of neuroblasts. On 60<sup>th</sup> day, the ratio of Type I cells in the resulting cell population was  $43.7\% \pm 6.9$ , Type II cells  $36.7\% \pm 5.8$ , neuroblasts  $11.4\% \pm 1.8$ , astrocytes  $4.4\% \pm 0.7$ , oligodendrocytes  $1.8\% \pm 0.3$  and new neurons  $1.9\% \pm 0.3$  (Figure 3).



**Figure 2. Cell populations with default parameters.**

The gray lines represent the population growth for each repetition. Black lines represent the average population growth.



**Figure 3. Ratio of cell types in the general population on 60<sup>th</sup> day.** The number of each cell type on 60<sup>th</sup> day was normalized with the total number of cells in the system.

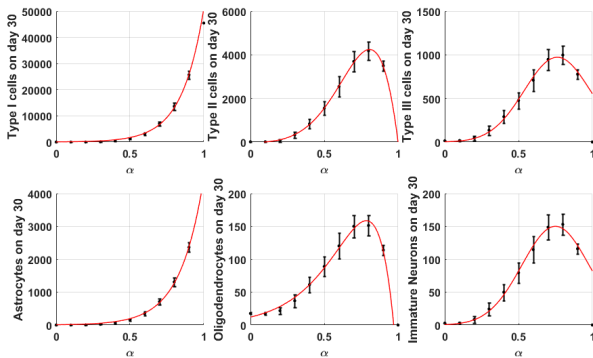
### 3.2. Parametric Analysis of HANG model

The critical rates of the model ( $\alpha$ ,  $\theta$ ,  $\tau_1$  and  $\tau_2$ ) were modified in a range from 0 to 1 to see the impact on the resulting populations of HANG model. The population ratios after day 30 remained almost constant for all cells of the default model, therefore the impact of each parameter was analyzed over the number of cells on day 30 for each population. The initial number of Type I cells ( $r_0$ ) was 10 for all trials.

#### 3.2.1. The impact of $\alpha$ on cell populations

Since  $\alpha$  controls the ratio of Type I cells that choose to proliferate and all the remaining cell populations depend on Type I cells as the primary source, it was expected to affect all of the resulting cell populations in the model, making it the one of the most critical parameters in the model. Figure 4 displays the result for the varied values of  $\alpha$  in the range 0 to 1. As expected, the number of Type I cells on 30<sup>th</sup> day exponentially increase as  $\alpha$  increased. For the Type I cells and astrocytes, the relation could be fitted with the exponential equation ( $ARS_R = 0.999$ ,  $ARS_A = 0.999$ ).

$$y = a_1 e^{a_2 x} \quad (16)$$



**Figure 4. The impact of  $\alpha$  on the population growth.** The number of cells on day 30 for  $\alpha$  between 0 and 1 was displayed for all cell types. The cell number was averaged over 100 trials, and error bars represent standard errors. Lines represent the fitted curves and the details of the fitting is explained in the text.

The relation between  $\alpha$  and the number of cells on 30<sup>th</sup> day were fitted for the Type II cells with the equation 17 ( $ARS_C$

= 0.999), whereas number of cells for neuroblasts and immature neurons were fitted with the equation 18 ( $ARS_{TIII} = 0.943$ ,  $ARS_{Nr} = 0.944$ ). The number of oligodendrocytes vs.  $\alpha$  was best fitted with the equation 19 ( $ARS_O = 0.983$ ).

$$y = a_1 e^{\left(-\left(\frac{x-a_2}{a_3}\right)^2\right)} + a_4 e^{\left(-\left(\frac{x-a_5}{a_6}\right)^2\right)} \quad (17)$$

$$y = a_1 e^{\left(-\left(\frac{x-a_2}{a_3}\right)^2\right)} \quad (18)$$

$$y = a_1 e^{a_2 x} + a_3 e^{a_4 x} \quad (19)$$

For the type II cells, the number of cells on 30<sup>th</sup> day did not significantly change for  $\alpha < 0.3$ , increased between 0.3 and 0.8, and decreased for  $\alpha > 0.8$ . A similar pattern could be observed for neuroblasts : The number of cells on 30<sup>th</sup> day did not significantly change for  $\alpha < 0.2$ , increased between 0.2 and 0.8, and decreased for  $\alpha > 0.8$ . For both populations, a directly proportional increase in population size could only be observed for  $\alpha \geq 0.8$ . When  $\alpha=1$ , both populations were exterminated. A similar pattern was also observed for oligodendrocyte population (Figure 4). Astrocyte population displayed a similar pattern of population growth with Type I cell population.

#### 3.2.2. The impact of $\theta$ on cell populations

For all populations except neuroblasts, the population diminished until day 30 if  $\theta < 0.5$ . (Figure 5). When  $\theta \geq 0.5$ , the number of cells increased exponentially by increasing  $\theta$  until reaching to a plateau at  $\theta = 0.9$  For all cell types except astrocytes, the relation between cell number and  $\theta$  could be represented with the equation 17 for  $\theta \geq 0.5$ . ( $ARS_{TI} = 0.999$ ,  $ARS_{TII} = 0.999$ ,  $ARS_{TIII} = 0.999$ ,  $ARS_O = 0.999$ ,  $ARS_N = 0.999$ ).

Astrocyte number -  $\theta$  relation were fitted with the equation 20 ( $ARS=0.999$ ).

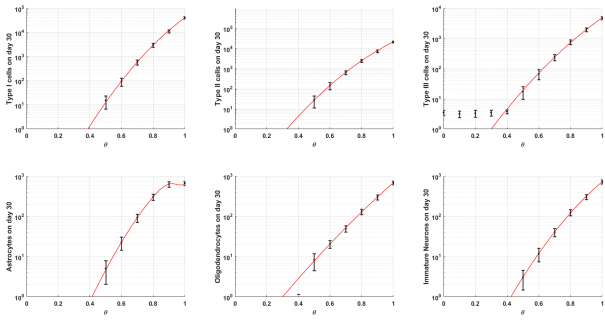
$$y = a_1 e^{\left(-\left(\frac{x-a_2}{a_3}\right)^2\right)} + a_4 e^{\left(-\left(\frac{x-a_5}{a_6}\right)^2\right)} \quad (20)$$

#### 3.2.3. The impact of $\tau_1$ and $\tau_2$ on cell populations

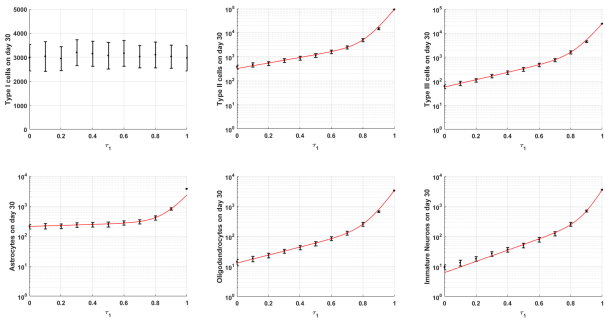
The increase in  $\tau_1$  (Figure 6) and  $\tau_2$  (Figure 7) did not affect the Type I cell population. The sizes of other populations responded to the increase in  $\tau_1$  if  $\tau_1 \geq 0.8$ . The increase in  $\tau_2$  did not affect the astrocyte population. The amount of Type II cells decreased with increasing  $\tau_2$  until reaching to a plateau around  $\tau_2 = 0.6$ . The number of neuroblasts, oligodendrocytes and immature neurons increased until  $\tau_2 < 0.4$ , and reached to a limiting number after this value.

The population size response to  $\tau_1$  and  $\tau_2$  for populations except Type I cells could be represented with the equation 19 ( $ARS_{TII} = 0.999$ ,  $ARS_{TIII} = 0.999$ ,  $ARS_A = 0.999$ ,  $ARS_O = 0.999$ ,  $ARS_N = 0.999$ ).





**Figure 5. The impact of  $\theta$  on the population growth.** The number of cells on day 30 for  $\theta$  between 0 and 1 was displayed for all cell types. The cell number was averaged over 100 trials, and error bars represent standard errors. Lines represent the fitted curves and the details of the fitting is explained in the text.



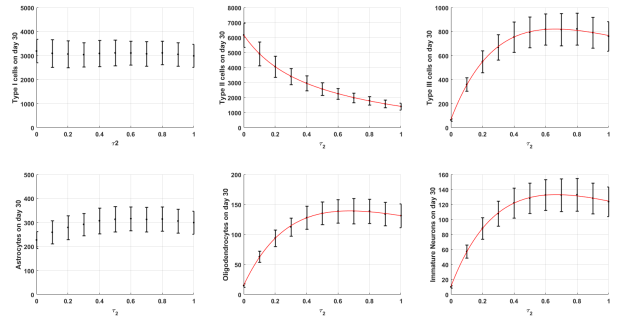
**Figure 6. The impact of  $\tau_1$  on the population growth.** The number of cells on day 30 for  $\tau_1$  between 0 and 1 was displayed for all cell types. The cell number was averaged over 100 trials, and error bars represent standard errors. Lines represent the fitted curves and the details of the fitting is explained in the text.

### 3.3. Simulation of Age-related Decrease in Proliferation Rates

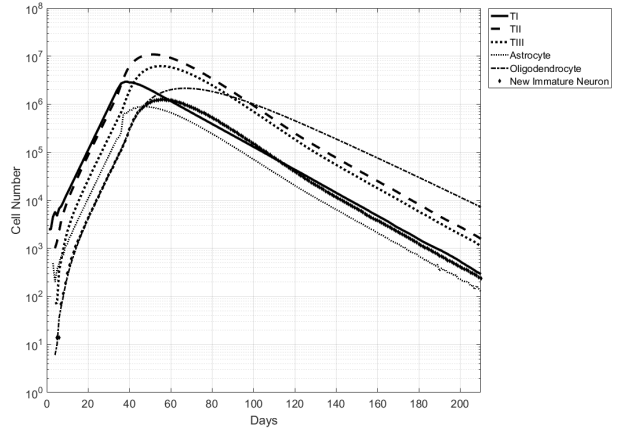
The decrease in rates  $\alpha, \theta$  and  $\tau_1$  was implemented as described in Section 2.2, with  $r_0 = 2500$ ,  $\lambda_1 = 0.01$  and  $\lambda_2 = 0.001$ . Critical age was 90 days. The change in the population sizes for all cell types by age during a 7 month period was as shown in Figure 8. The peak population size was observed on 39<sup>th</sup> day for Type I cells, on 51<sup>st</sup> day for Type II cells, on 55<sup>th</sup> day for Type III cells, on 46<sup>th</sup> day for astrocytes and on 65<sup>th</sup> day for oligodendrocytes. The highest number of new immature neurons produced in this system was on 56<sup>th</sup> day. After the peaks, the population size decreased exponentially.

### 4. Discussion and Conclusion

The HANG model was designed to provide a numerical tool, to be later implemented in the trisynaptic loop network models of hippocampus. The focus was to develop a theoretical framework for the prediction of the neurogenic processes in adult mammalian hippocampus and the outcomes of its regulation. The HANG model differs from previous deterministic models [32],[33],[34],[35] by the types of cell populations included in the model, the implementation of maturation for NPCs and



**Figure 7. The impact of  $\tau_2$  on the population growth.** The number of cells on day 30 for  $\tau_2$  between 0 and 1 was displayed for all cell types. The cell number was averaged over 100 trials, and error bars represent standard errors. Lines represent the fitted curves and the details of the fitting is explained in the text.



**Figure 8. The impact of age-related decline in proliferation rates on the population growth.**  $r_0 = 2500$ ,  $\lambda_1 = 0.01$ ,  $\lambda_2 = 0.001$ , critical age = 90 days

by the implementation of a semi-stochastic *choice of fate* function that acts as a simplified rule to mimic the non-deterministic cellular and environmental factors that drives the cell fate.

The molecular mechanisms that lead to either proliferation, differentiation or apoptosis of the cell was implemented as a semi-stochastic *choice of fate* function in HANG model, which produced a dynamic effect in these processes and in the resulting population sizes mimicking what could be observed under physiological conditions. Eventhough this function presents an extremely simplified rule, it was enough to produce the variations in population sizes that could represent the deviations in experimental measurements from trial to trial. In this setting, no physical limitations, such as limited space or nutrients, were introduced. Therefore, the logarithmic growth observed in the results could be expected under these conditions.

Parametric analyses explored the effect of critical rates such as  $\alpha$ ,  $\theta$ ,  $\tau_1$  and  $\tau_2$  on resulting population sizes. Among these, the variations in  $\alpha$  was expected to affect all populations, as it directly manipulates the size and the fate of Type I cell population, which acts as the primary

source for the production of other cell types. Type II cells and neuroblasts depend on the number of Type I cells that choose to differentiate. Therefore, increasing the ratio of proliferating cells can be expected to decrease their numbers. It should be noted, however, that due to increased number of Type I cells, there are still plenty of cells that differentiate, which continues to feed the populations of Type II and Type III, and the effect of choice towards proliferation showed itself only after  $\alpha=0.8$ . When  $\alpha=1$ , none of the cells differentiate into Type II and Type III, which leads to the extermination of both cell populations. Astrocytes are generated from Type I and Type II, therefore an increase in the cell number of any of these populations can be expected to increase the number of astrocytes, when  $\theta$  and  $\gamma_a$  are kept constant. The result (Figure 4) indicates a stronger impact of Type I cell proliferation on the number of astrocytes on day 30 compared to neuroblasts, which could also be expected as there is more than 10-fold Type I cells compared to neuroblasts. Oligodendrocytes are only generated from neuroblasts, therefore it was expected that their relation with  $\alpha$  follows neuroblast pattern. As shown in Figure 4, the pattern was the same with neuroblasts. The number of new immature neurons generated on day 30 also followed the pattern of neuroblasts, as these cells could only be differentiated from them.

The rate  $\theta$  determines the ratio of symmetrically dividing Type I cells, and therefore, it directly controls the number of Type I cells and astrocytes in the population. The changes in  $\theta$  were expected to affect all type of cells in the population, with a greater impact on Type I cell and astrocyte populations. Similar to  $\alpha$ , this range of effect makes  $\theta$  also one of the most critical parameters. For all cell types except neuroblasts, the population diminished until day 30 if  $\theta < 0.5$ , meaning that the model requires at least half of the Type I cell population to divide symmetrically for populations to survive for 30 days (Figure 5). When all Type I cells divided symmetrically, the number of astrocytes continued to exponentially increase as they are generated also from Type II cells and they can proliferate to renew their population. However, this increase reached to a plateau at  $\theta = 0.9$ , as Type I contribution almost completely disappears.

The rate  $\tau_1$  determines the ratio of Type II cells that proliferate to produce new Type II cells. The Type II cells that divided twice were assumed to either differentiate or die. Increase in  $\tau_1$  had a direct impact on the growth of all cell populations except Type I as expected. This effect was only observed for astrocyte population and was more pronounced for the other populations when  $\tau_1 \geq 0.8$ . The rate  $\tau_2$ , on the other hand, controls the ratio of differentiating Type II cells. The cells that did not divide at least once were assumed to lack the ability to differentiate. The amount of Type II cells decreased with increasing  $\tau_2$ , as the number of cell choosing to proliferate decreased. This decrease slowed and reached to a plateau around  $\tau_2 = 0.6$ . It can be suggested that high  $\tau_2$  prevent replenishing the Type II cell pool, and creates a limit for the population

growth for the cell types except Type I cells, which are not affected by the changes in Type II cell population.

The default HANG model assumes that the neurogenic processes are not affected by aging. However, several studies reported the decrease in neurogenic capacity, especially in hippocampus, by aging [36], [37] due to a combined effect of several factors on neurogenic processes such as telomere shortening [38]. The impact of aging on adult hippocampal neurogenesis was recently addressed in a study that utilized a different framework of cell populations and neurogenic processes [35]. The HANG model produces similar age-implemented growth patterns of NSCs with this model and further proposes a pattern of growth for all cell types of HANG model. However, the HANG model should be developed further to include a realistic measure of environmental changes by age, not just predefined age borders to guide the system. The most active period of HANG and the rate of decline might change among species, which is yet another factor that should be taken into account.

The presented numerical model of SGZ-ANG with the implementation of *choice of fate* was successful to represent the *in vivo* decline pattern of BrdU+ (proliferating) cells - which would include Type I, Type II and Type III cells of the model - by age [29]. Even though the model should be expanded to account for experimental data more accurately, it still presents an efficient and simple method to estimate the population size of neurogenic niche cells, together with the characterization of critical rates that could be expanded via including the effect of chemical and physical factors regulating SGZ-ANG. With or without these expansions, the numerical model can be implemented in a hippocampal network model to mimic the time-dependent production of newborn neurons at the dentate gyrus.

### Acknowledgment

The author would like to thank K. B. Özyörük for valuable comments and discussions.

### References

- [1] Kempermann, G., Song, H., Gage, F. H. 2015. Neurogenesis in the adult hippocampus. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 7(9), a018812.
- [2] Kempermann, G. 2015. Adult neurogenesis: An evolutionary Perspective. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 8(2), a018986.
- [3] Morrens, J., Van Den Broeck, W., Kempermann G. 2012. Glial cells in adult neurogenesis. *Glia*, 60(2), 159-174.
- [4] Ehninger, D., Kempermann, G. 2008. Neurogenesis in the adult hippocampus. *Cell and Tissue Research*, 331(1), 243-250.
- [5] Amrein, I., Lipp, H. P. 2009. Adult hippocampal neurogenesis of mammals : evolution and life history. *Biology Letters*, 5, 141-144.

- [6] Berg, D.A., Bond, A. M., Ming G., Song, H. 2018. Radial glial cells in the adult dentate gyrus: what are they and where do they come from? *Cell and Tissue Research*, 7, 277.
- [7] Seri, B., Garcia-Verdugo, J. M., McEwen, B. S., Alvarez-Buylla, A. 2001. Astrocytes give rise to new neurons in the adult mammalian hippocampus. *Journal of Neuroscience*, 21(18), 7153-7160.
- [8] Kronenberg, G., Reuter, K., Steiner, B., Brandt, M. D., Jessberger, S., Yamaguchi, M., Kempermann, G. 2003. Subpopulations of proliferating cells of the adult hippocampus respond differently to physiologic neurogenic stimuli. *Journal of Comparative Neurology*, 467(4), 455-463.
- [9] Gebara, E., Bonaguidi, M. A., Beckervordersandforth, R., Sultan, S., Udry, F., Gijls, P. J., Lie, D. C., Ming, G. L., Song, H., Toni, N. 2016. Heterogeneity of Radial Glia-Like Cells in the Adult Hippocampus. *Stem Cells*, 34(4), 997-1010.
- [10] Amaral, D. G., Witter, M. P. 1989. The three-dimensional organization of the hippocampal formation: a review of anatomical data. *Neuroscience*, 31(3), 571-591.
- [11] Jinno, S. 2011. Topographic differences in adult neurogenesis in the mouse hippocampus: a stereology-based study using endogenous markers. *Hippocampus*, 21(5), 467-480.
- [12] Piatti, V. C., Davies-Sala, M. G., Esposito, M. S., Mongiat, L.A., Trincherio, M.F., Schinder, A.F. 2011. The timing for neuronal maturation in the adult hippocampus is modulated by local network activity. *Journal of Neuroscience*, 31(21), 997-1010.
- [13] Jhaveri, D. J., O'Keeffe, I., Robinson, G. J., Zhao, Q. Y., Zhang, Z. H., Nink, V., Narayanan, R. K., Osborne, G.W., Wray, N. R., Bartlett, P.F. 2015. Purification of neural precursor cells reveals the presence of distinct, stimulus-specific subpopulations of quiescent precursors in the adult mouse hippocampus. *Journal of Neuroscience*, 35(21), 8132-8144.
- [14] Hodge, R D., Kowalczyk, T.D., Wolf, S. A., Encinas, J. M., Rippey, C., Enikopolov, G., Kempermann, G., Hevner, R. F. 2008. Intermediate progenitors in adult hippocampal neurogenesis: Tbr2 expression and coordinate regulation of neuronal output. *Journal of Neuroscience*, 28(4), 3707-3717.
- [15] Berg, D. A., Yoon, K., Will, B., Xiao, A.Y., Kim, N., Christian, K. M., Song, H., Ming, G. 2015. Tbr2-expressing intermediate progenitor cells in the adult mouse hippocampus are unipotent neuronal precursors with limited amplification capacity under homeostasis. *Frontiers in Biology*, 10(3), 262-271.
- [16] Garcia, A. D., Doan, N. B., Imura, T., Bush, T. G., Sofroniew, M. V. 2004. GFAP-expressing progenitors are the principal source of constitutive neurogenesis in adult mouse forebrain. *Nature Neuroscience*, 7(11), 1233-1241.
- [17] Suh, H., Consiglio, A., Ray, J., Sawai, T., D'Amour, K. A., Gage, F. H. 2007. In vivo fate analysis reveals the multipotent and self-renewal capacities of Sox2+ neural stem cells in the adult hippocampus. *Cell Stem Cell*, 1(5), 515-28.
- [18] Huttner, W. B. 2015. Stem cells: slow and steady wins the race. *Nature Neuroscience*, 18, 613-614.
- [19] Ruzsna, Z., Henskens, W., Schofield, E., Kim, W. S., Fu, Y. 2016. Adult Neurogenesis and Gliogenesis: Possible Mechanisms for Neurorestoration. *Experimental Neurobiology*, 25(3), 103-112.
- [20] Colak, D., Mori, T., Brill, M. S., Pfeifer, A., Falk, S., Deng, C., Monteiro, R., Mummery, C., Sommer, L., Götz, M. 2008. Adult neurogenesis requires Smad4-mediated bone morphogenic protein signaling in stem cells. *Journal of Neuroscience*, 28, 434-446.
- [21] Hack, M. A., Sugimori, M., Lundberg, C., Nakafuku, M., Götz, M. 2004. Regionalization and fate specification in neurospheres: the role of Olig2 and Pax6. *Molecular and Cellular Neuroscience*, 25, 664-678.
- [22] Doetsch, F., Petreanu, L., Caille, I., Garcia-Verdugo, J. M., Alvarez-Buylla, A. 2002. EGF converts transit-amplifying neurogenic precursors in the adult brain into multipotent stem cells. *Neuron*, 36, 1021-1034.
- [23] Heins, N., Malatesta, P., Cecconi, F., Nakafuku, M., Tucker, K. L., Hack, M. A., Chapouton, P., Barde, Y. A., Götz, M. 2002. Glial cells generate neurons: the role of the transcription factor Pax6. *Nature Neuroscience*, 5, 308-315.
- [24] Berninger, B., Costa, M. R., Koch, U., Schroeder, T., Sutor, B., Grothe, B., Götz, M. 2007. Functional properties of neurons derived from in vitro reprogrammed postnatal astroglia. *Journal of Neuroscience*, 27, 8654-8664.
- [25] Heinrich, C., Blum, R., Gascón, S., Masserdotti, G., Tripathi, P., Sánchez, R., Tiedt, S., Schroeder, T., Götz, M., Berninger, B. 2010. Directing astroglia from the cerebral cortex into subtype specific functional neurons. *PLoS Biology*, 8, e1000373.
- [26] Niu, W., Zang, T., Zou, Y., Fang, S., Smith, D. K., Bachoo, R., Zhang, C. L. 2013. In vivo reprogramming of astrocytes to neuroblasts in the adult brain. *Nature Cell Biology*, 15, 1164-1175.
- [27] Jackson, E. L., Garcia-Verdugo, J. M., Gil-Perotin, S., Roy, M., Quinones-Hinojosa, A., VandenBerg, S., Alvarez-Buylla, A. 2006. PDGFR alpha-positive B cells are neural stem cells in the adult SVZ that form glioma-like growths in response to increased PDGF signaling. *Neuron*, 51, 187-199.
- [28] Goncalves, J. T., Schafer, S. T., Gage, F. H. 2016. Adult Neurogenesis in the Hippocampus: From Stem Cells to Behavior. *Cell*, 167, 897-914.



- [29] Klempin, F., Beis, D., Mosienko, V., Kempermann, G., Bader, M., Alenina, N. 2013. Serotonin is required for exercise-induced adult hippocampal neurogenesis. *Journal of Neuroscience*, 33(19), 8270-8275.
- [30] Lugert, S., Kremer, T., Jagasia, r., Herrmann, A., Aigner, S., Giachino, C., Mendez-David, I., Gardier, A.M., Carralot, J. P., Meistermann, H., Augustin, A., Saxe, M. D., Lamerz, J., Duran-Pacheco, G., Ducret, A., Taylor, V., David, D. J., Czech, C. 2017 Glypican-2 levels in cerebrospinal fluid predict the status of adult hippocampal neurogenesis. *Scientific Reports*, 7, 46543.
- [31] Miller, J.A., Nathanson, J., Franjic, D., Shim, S., Dalley, R.A., Shapouri, S., Smith, K. A., Sunkin, S. M., Bernard, A., Bennett, J. L., Lee, C., Hawrylycz, M. J., Jones, A. R., Amaral, D. G., Sestan, N., Gage, F. H., Lein, E. S. 2013. Conserved molecular signatures of neurogenesis in the hippocampal subgranular zone of rodents and primates. *Development*, 140, 4633-4644.
- [32] Ashbourn, J. M.iller, J., Reumers, V., Baekelandt, V., Geris, L. 2012. A mathematical model of adult subventricular neurogenesis. *Journal of Royal Society,Interface*, 9(75), 2414-2423.
- [33] Ziebell, F., Martin-Villalba, A., Marciniak-Czohra, A. 2014. Mathematical modelling of adult hippocampal neurogenesis: effects of altered stem cell dynamics on cell counts and bromodeoxyuridine-labelled cells. *Journal of Royal Society,Interface*, 11(94), 20140144.
- [34] Choi, M.L., Begeti, F., Barker, R.A., Kim, N. 2015. A simple assessment model to quantifying the dynamic hippocampal neurogenic process in the adult mammalian brain. *Hippocampus*, 26(4), 517-529.
- [35] Ziebell, F., Dehler, S., Martin-Villalba, A., Marciniak-Czohra, A. 2018. Revealing age-related changes of adult hippocampal neurogenesis using mathematical models. *Development*, 145(1), dev153544.
- [36] Kuhn, H. G., Dickinson-Anson, H., Gage, F. H. 1996. Neurogenesis in the dentate gyrus of the adult rat: age-related decrease of neuronal progenitor proliferation. *Journal of Neuroscience*, 16(6), 2027-2033.
- [37] Encinas, J. M., Michurina, T.V., Peunova, N., Park, J.H., Tordo, J., Peterson, D.A., Fishell, G., Koulakov, A., Enikopolov, G. 2011. Division-coupled astrocytic differentiation and age-related depletion of neural stem cells in the adult hippocampus. *Cell Stem Cell*, 8(5), 566-579.
- [38] Rolyan, H., Scheffold, A., Heinrich, A., Begus-Nahrman, Y., Langkopf, B.H., Hölter, S.M., Vogt-Weisenhorn, D. M., Liss, B., Wurst, W., Lie, D. C., Thal, D. R., Biber, K., Rudolph, K. L. 2011. Telomere shortening reduces Alzheimer's disease amyloid pathology in mice. *Brain*, 134(7), 2044-2056.

## Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılması

Figen ILGAZ<sup>1</sup>, Esengül KIR<sup>\*2</sup>, Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU<sup>3</sup>, Bülent DEDE<sup>4</sup>

<sup>1,2,4</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9808-485X>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6641-3444>)

<sup>4</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1416-7373>)

<sup>3</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

<sup>3</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0707-9191>)

(Alınış / Received: 05.03.2019, Kabul / Accepted: 16.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 25.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Aminoketooksim,  
Destekli sıvı membran,  
Fe(III),  
Karakterizasyon,  
Ni(II),  
TOPO

**Özet:** Bu çalışmada, taşıyıcı olarak farklı fonksiyonel gruplara sahip ve her biri N-N- dimetil formamit organik fazında çözünen trioktilfosfin oksit (TOPO) ve N-(furan-2-ilmetil)-N'-hidroksi-2-okso-2-(4-fenilfenil)-etenimidamit (BKOF) bileşikleri kullanılarak iki yeni tür destekli sıvı membran (DSM) hazırlanmıştır. Destek tabakası olarak hidrofobik poliviniliden florür (PVDF) ve poliamit mikroporöz membranlar kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılım X-ray spektroskopisi (SEM-EDS), atomik güç mikroskopu (AFM), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri, hazırlanan DSM'lerin yüzey morfolojilerinin PVDF ve poliamit destek tabakalarına kıyasla farklı olması, bu membranların yeni tür olduklarını doğrulamaktadır. Hazırlanan DSM'lerin performansı, donnan diyaliz metodu kullanılarak sulu çözelti ortamından Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının uzaklaştırma deneylerinde değerlendirilmiştir. En yüksek akı değerleri besleme fazı konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-1}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  veya  $1,0 \times 10^{-1}$  M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ve alıcı faz konsantrasyonları  $1,0 \times 10^{-1}$  M HCl veya  $1,0 \times 10^{-1}$  M  $\text{HNO}_3$  olduğu zaman elde edilmiştir.

## Preparation of Supported Liquid Membranes, Characterization and Using in Separation Processes

### Keywords

Aminoketooxime,  
Characterization,  
Fe(III),  
Ni(II),  
Supported liquid membrane,  
TOPO

**Abstract:** In this study, two novel supported liquid membranes (SLMs) was developed by using Trioctylphosphine oxide (TOPO) and N-(furan-2-ylmethyl)-N'-hydroxy-2-oxo-2-(4-phenylphenyl) eteneimideamide (BKOF) as a carrier that have different functional groups, each dissolved in the organic phase N-N-dimethyl formamide. Hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) and polyamide microporous membranes were used as support to prepare these membranes. Developed membranes were characterized with several analytical methods, including scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), and thermal gravimetric analysis (TGA). Characterization processes confirm the novelty of membranes due to different surface morphologies of prepared SLMs, compared to the PVDF and polyamide supports. Performance of prepared SLMs were evaluated by rejection tests for Ni(II) and Fe(III) from aqueous solutions by using Donnan dialysis method. The highest flux values were obtained when the feed phase concentration of  $1.0 \times 10^{-1}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  or  $1.0 \times 10^{-1}$  M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , the strip phase concentration of  $1.0 \times 10^{-1}$  M HCl or  $1.0 \times 10^{-1}$  M  $\text{HNO}_3$ , respectively.

## 1. Giriş

Membranlar kullanılarak yapılan ayırma teknolojileri, son yıllarda hızla büyüyen bir alan olarak gelişmektedir. Membran teknolojisi, diğer teknolojiler ile kıyaslandığında düşük enerji gereksinimi, düşük maliyet ve çalıştırma imkanları ve çevre dostu olması nedeni ile birçok avantajlara sahiptir [1]. Bu teknolojiler arasında, ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, elektrodializ ve donnan diyaliz gibi teknikler çok kullanılmaktadır [2]. Membran uygulamalarında, polimerik membranlar ve sıvı membranlar, proses verimliliği ve maliyet açısından oldukça fazla kullanılmaktadır. Sıvı membran prosesleri diğer geleneksel ayırma metotlarına göre yüksek taşıma oranı ve iyi seçicilikleri nedeni ile bazı avantajlara sahiptir [3].

Sıvı membranların, yığın (BLM), emülsiyon (ELM) ve destekli sıvı membranlar (DSM) olarak çeşitleri mevcuttur. Son zamanlarda, bu membranlar arasında olan destekli sıvı membranlar, sulu çözeltilerden bazı metalleri geri kazanmak ve uzaklaştırmak için geniş çapta kullanılmaktadır [4-6]. Bu membranların hazırlanmasında destek membran materyali olarak, poli(vinilidenflorür) (PVDF), polipropilen (PP), polietilen (PE) ve polisülfon (PS) gibi polimerler iyi mekaniksel, kimyasal ve ısı direnci performansları nedeniyle tercih edilmektedir [2]. Organik bir çözücü içinde çözünen ve iyon taşıyıcı özelliğine sahip bir ligand, seçilen destek tabakası üzerine emdirilerek DSM'ler hazırlanır [7]. DSM'lerin hazırlanmasında kullanılan iyon taşıyıcıların seçimi seçicilik açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla, çoğunlukla, oksimler, taç eterler, kaliksarenler, azo bileşikleri, Schiff bazları, fosfinler gibi bileşiklerin yanı sıra ticari ligandlar da kullanılmaktadır [8-12].

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Genel formülleri  $R_1R_2C=NOH$  veya  $RCH=NOH$  şeklindedir. [13].

Oksim bileşikleri şelat oluşturma özelliği nedeni ile değerli metallerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, bu bileşiklerin biyolojik olarak parçalanabilme ve oksijen tutma özellikleri nedeni ile tıp alanında ve biyoorganik sistemlerde yaygın kullanımları da mevcuttur. [14].

Bazı ağır metaller sulara izin verilen konsantrasyonları aştıkları zaman toksik olabilmektedir, bu nedenle uygun metotlar kullanılarak ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Membranların kullanıldığı Donnan diyaliz metodu da bu metotların en ekonomik ve verimli olanlarından biridir [15-16].

Bu çalışmada, ticari bir ligand olan trioktilfosfin oksit (TOPO) ve laboratuvarında sentezlenen bir oksim bileşiği olan N-(furan-2-ilmetil)-N'-hidroksi-2-okso-2-(4-fenilfenil)etenimideamit (BKOF) bileşikleri kullanılarak destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan destekli sıvı membranlar, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Atomik Güç Mikroskobu (AFM) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinden sonra, destekli sıvı membranlar sulu çözelti ortamından Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması deneylerinde kullanılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan kimyasal madde ve malzemeler

Kullanılan tüm kimyasal maddeler ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 1-metil-2-prolidon, N-N-dimetilformamit, HCl,  $HNO_3$ , TOPO) analitik saflıkta ve Merck, Fluka ve Carlo Erba firmalarından temin edilmiştir. BKOF bileşiği literatüre göre sentezlenerek kullanılmıştır [17]. Hidrofobik PVDF Millipore, Poliamit ise Whatman firmasından satın alınmıştır. Kullanılan membranların özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Deneylerde kullanılan destek tabakalarının yapı özellikleri

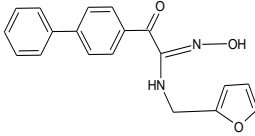
| Destek tabakaları | Gözenek Çapı ( $\mu m$ ) | Kalınlığı ( $\mu m$ ) | Türü (İslanabilirlik) | Geçirgenlik |
|-------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| PVDF              | 0,22                     | 125                   | Hidrofobik            | %70         |
| Poliamit          | 0,45                     | 115                   | Hidrofilik            | -           |

Deneylerde kullanılan taşıyıcıların molekül formülleri de aşağıda gösterilmiştir (Tablo 2-3).

**Tablo 2.** T1 numaralı taşıyıcının özellikleri

| TOPO                 |  |                  |
|----------------------|--|------------------|
| Trioktilfosfin oksit |  |                  |
| Kapalı Formülü       | Açık formülü   | Molekül Ağırlığı |
| $[C_{24}H_{51}OP]$   | $  \begin{array}{c}  O \\     \\  CH_3(CH_2)_7 - P - (CH_2)_7CH_3 \\    \\  (CH_2)_7CH_3  \end{array}  $ | 386,63 g/mol     |

**Tablo 3.** T2 numaralı taşıyıcının özellikleri

| BKOF   |   |                  |
|--|---|------------------|
| N-(furan-2-ilmetil)-N'-hidroksi-2-okso-2-(4-fenilfenil)-etenimitamit |   |                  |
| Kapalı Formülü   | Açık formülü  | Molekül Ağırlığı |
| [C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ]     |  | 320,34 g/mol     |

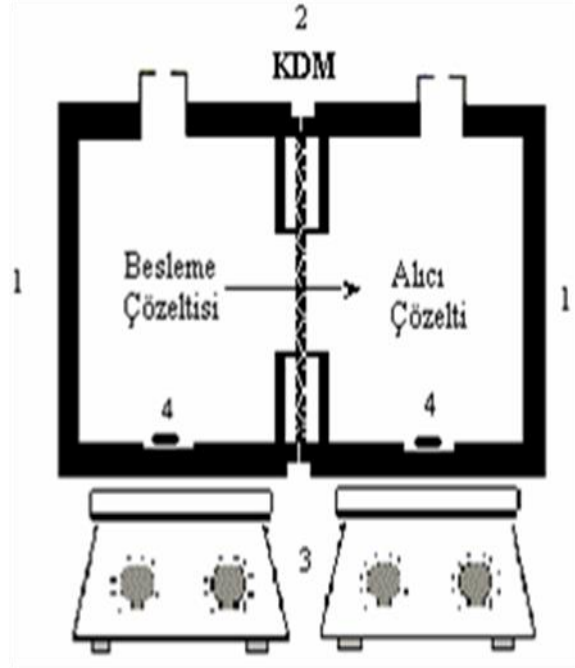
## 2.2. Kullanılan cihazlar

Destekli sıvı membranların morfolojik yapıları SEM, SEM-EDS ve AFM cihazları kullanılarak incelenmiştir. Membranların yapısal olarak karakterizasyonu TGA ile incelenirken, spektroskopik olarak incelenmesi ise FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spectrum BX cihazı ile, SEM ölçümleri FEI Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu ile, AFM ölçümleri Nanomagneticsez AFM cihazı ile ve termal gravimetrik analizleri de Perkin Elmer Diamond TGA Termal Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Belirli zaman aralıklarında besleme fazından alıcı faza taşınan iyonların derişim tayini, Ni(II) tayini için 231,604 nm, Fe(III) tayini için 238,204 nm dalga boyunda EPA 6010 metoduna uygun olarak Perkin-Elmer marka OPTIMA 5300 DV model optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile yapılmıştır.

## 2.3. Donnan diyaliz ünitesi

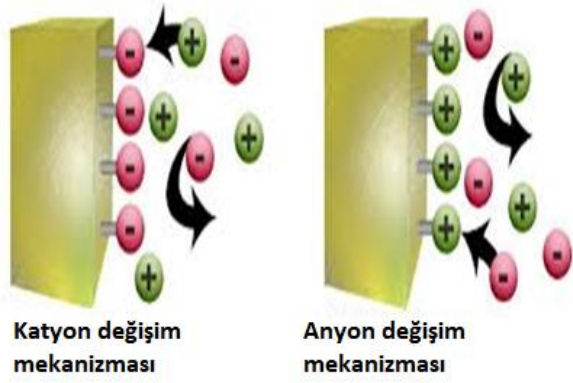
Donnan diyaliz ünitesi, teflondan özel olarak dizayn edilmiş iki bölmeli bir düzenektir. Her iki bölme 45 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Bölmelerdeki çözeltilerin karışımı, manyetik karıştırıcı üzerinde, çözelti içerisine atılan manyetik balıklar sayesinde gerçekleştirilmektedir. Deney düzeneğinde destekli sıvı membranlar kullanılmıştır. Bölmeler arasına koyulacak olan membran, sızıntıyı önlemek amacıyla halkalar ve contalar kullanılarak sıkıştırılmıştır. Böylece düzeneğin sızdırma ihtimali ortadan kaldırılmıştır. Kullanılan ünitenin şekli aşağıda verilmiştir (Şekil 1).

**Şekil 1.** Donnan diyaliz sistemi

## 2.4. Donnan diyaliz mekanizması

Mekanizma oldukça basittir. Bir donnan diyaliz ünitesinde ara bölmeye iyon geçirgen membran olarak katyon ya da anyon değiştirici membran yerleştirilir. Membran sabit bir yük ve hareketli bir karşıt yükte sahiptir. Membranın sol tarafında besleme çözeltisi adı verilen ayırmak istenilen iyonlardan oluşan bir çözelti, sağ tarafında ise alıcı çözelti adı verilen ayırmak istenilen iyonların geçtiği bir çözelti bulunmaktadır.

Bir katyon ayırdığımızı düşünürsek, besleme çözeltisindeki katyon, sabit pozitif yük ile birleştirilmiş hareketli membran katyonu ile yarışır. Önce katyon membrana bağlanır, sonra donnan potansiyel etkisi ile membrandan geçerek alıcı tarafa taşınır. Böylece membran içindeki hareketli iyonların toplam sayısı her zaman sınırlıdır. Burada, membran yüzeyi ve çözelti arasında hem farklı değerlikteki iyonların olmasından hem de derişim etkisinden dolayı bir potansiyel fark oluşmaktadır. Donnan denge şartları sağlanana kadar bu taşıma ve potansiyel farklılık devam etmektedir. Besleme ve alıcı çözeltileri arasında ayırma, kayıp olmadan yani çevreden yalıtılmış kapalı bir sistemde yapılmaktadır. Bu proseste, katyonlar negatif yüklü katyon değiştirici membran içinden, anyonlar da pozitif yüklü anyon değiştirici membran içinden kolaylıkla taşınırlar. Katyon ve anyon değiştirici membranlardan iyonların taşınmasının genel gösterimi ise, Şekil 2' de verilmiştir.



Şekil 2. Donnan diyaliz çalışma prensibi

## 2.5. Yöntem

### 2.5.1. Destekli sıvı membranların hazırlanması

Destekli sıvı membranların hazırlanmasında destek tabakası olarak, Tablo 4'te verilen polimer destek tabakaları kullanılmıştır. Taşıyıcı olarak, farklı yapılarıdaki TOPO ve BKOF maddeleri kullanılmıştır. Çözücü olarak dimetilformamit kullanılmıştır. Taşıyıcılar, 0,5-1 g arasında tartılarak organik çözücülerde çözülmüş ve polimer destek tabakası üzerine dökülmüştür. Daha sonra membran, çözücünün uzaklaşması ve taşıyıcının polimer destek tabakasına immobilize olması için 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son olarak membran saf su içerisine alınmış ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan destekli sıvı membranlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4. Hazırlanan destekli sıvı membranlar

| Membran Kod | Çözücü              | Taşıyıcı | Destek Tabakası |
|-------------|---------------------|----------|-----------------|
| T1-PA-DSM   | N,N-Dimetilformamit | TOPO     | Poliamit        |
| T2-HB-DSM   | N,N-Dimetilformamit | BKOF     | Hidroforb PVDF  |

### 2.5.2. Donnan diyaliz deneyleri

Laboratuvar ortamında sentezlenen BKOF taşıyıcısının literatür taramaları kapsamında Ni(II) iyonuna karşı seçiciliği tespit edilerek donnan diyaliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir [17]. Ticari taşıyıcı TOPO maddesinin ise Fe(III) iyonuna karşı ilgisi literatürlerden tespit edilmiş ve donnan diyaliz deneylerinde kullanılmıştır [18]. Deneysel parametre olarak besleme faz konsantrasyon çalışması yapılmıştır.

### 2.5.3. Besleme faz konsantrasyon çalışmaları

Ayrılmaya besleme faz konsantrasyon etkisi çalışmaları kapsamında, hazırlanan her iki destekli sıvı membran ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

Donnan diyaliz şartlarında BKOF taşıyıcısı içeren membranlar için besleme çözeltisi olarak;

- $1,0 \times 10^{-1}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $1,0 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

çözeltileri kullanılmıştır.

Donnan diyaliz şartlarında TOPO taşıyıcısı içeren membranlar için besleme çözeltisi olarak;

- $1,0 \times 10^{-1}$  M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $1,0 \times 10^{-2}$  M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

çözeltileri kullanılmıştır.

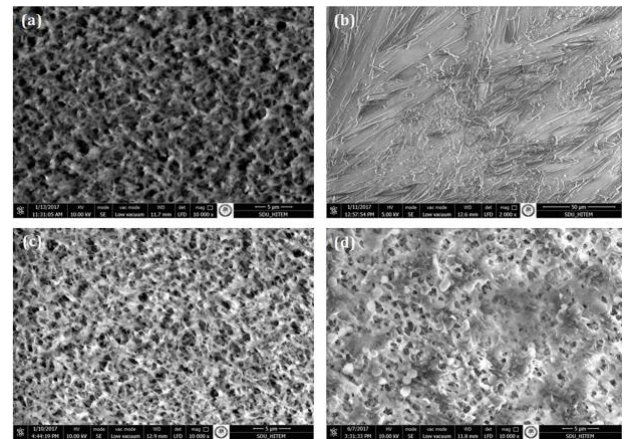
Alıcı faz olarak iyonların taşındığı bölmede bütün membranlar için  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltisi kullanılmıştır. 3 saat sonunda alıcı faz bölmesinden 1 mL alınarak 25 mL'ye tamamlanmış ve çözeltideki iyonların derişimi tayin edilmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Çalışma kapsamında iki farklı tür destekli sıvı membran hazırlanmıştır. Bu membranlar sırası ile; T1-PA-DSM ve T2-HB-DSM olarak kodlanmıştır. Hazırlanan membranların öncelikle karakterizasyonu SEM, SEM-EDS, FT-IR, AFM ve TGA analizleri kullanılarak yapılmıştır.

### 3.1. Membranların SEM görüntüleri

Şekil 3'te orijinal destek tabakalarının ve hazırlanan destekli sıvı membranların SEM görüntüleri verilmiştir.



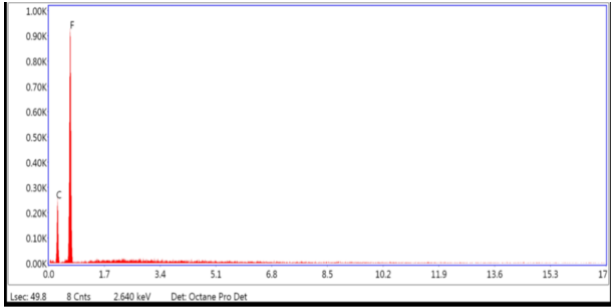
Şekil 3. Membranların SEM görüntüleri (a) Orijinal Poliamit destek tabakası (5 µm), (b) T1-PA-DSM membran (50 µm), (c) Orijinal hidroforb PVDF destek tabakası (5 µm), (d) T2-HB-DSM membran (5 µm)

Şekil 3'te verilen SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi orijinal destek tabakaları ile taşıyıcı içeren (T1 ve T2) destekli sıvı membranların morfolojilerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Membran yüzeyleri arasındaki bu farklılık taşıyıcıların destek tabakalarına immobilize olduğunu göstermektedir. Destek tabakalarının gözenek yapısının değişmesi hazırlanan membranların yeni tür membranlar olduğunu kanıtlamaktadır.

### 3.2. Membranların SEM-EDS sonuçları

Şekil 4-7'de orijinal destek tabakalarının ve hazırlanan destekli sıvı membranların SEM-EDS grafikleri verilmiştir. Ayrıca, Tablo 5-8'de ağırlık özellikleri verilmiştir.

Şekil 4'te orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının SEM-EDS grafiği görülmektedir. PVDF,  $(C_2H_2F_2)_n$ -genel formülüne sahiptir. Şekil 4'te verilen SEM-EDS grafiği ve Tablo 5'te verilen atom miktarlarından da görüldüğü gibi PVDF için yapı doğrulanmaktadır.

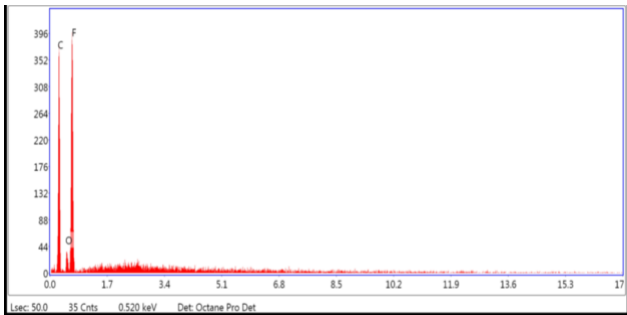


Şekil 4. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakası SEM-EDS grafiği

Tablo 5. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının atom miktarları

| Element | % Ağırlık | % Atomik |
|---------|-----------|----------|
| C       | 41,37     | 52,74    |
| F       | 58,63     | 47,26    |

Şekil 5'te hidrofob PVDF destek tabakası üzerine T2 taşıyıcısı olan BKOF bileşiğinin immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiği verilmiştir. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasında olmayan oksijenin % 5,67 oranında yapıya girdiği, Tablo 6'da açıkça görülmektedir.

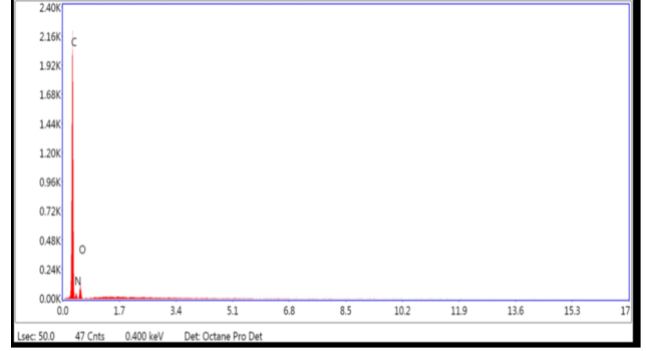


Şekil 5. T2-HB-DSM'in SEM-EDS grafiği

Tablo 6. T2-HB-DSM'in atom miktarları

| Element | % Ağırlık | % Atomik |
|---------|-----------|----------|
| C       | 54,63     | 65,04    |
| F       | 39,70     | 29,88    |
| O       | 5,67      | 5,07     |

Orijinal poliamit destek tabakasının SEM-EDS grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Poliamit,  $C_{12}H_{25}N_2O_4$ -genel formülüne sahiptir. Şekil 6'da verilen SEM-EDS grafiği ve Tablo 7'de verilen atom miktarlarından da görüldüğü gibi poliamit için yapı doğrulanmaktadır.

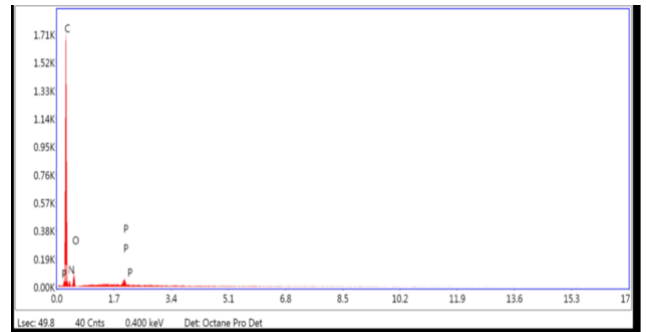


Şekil 6. Orijinal poliamit destek tabakası SEM-EDS grafiği

Tablo 7. Orijinal poliamit destek tabakasının atom miktarları

| Element | % Ağırlık | % Atomik |
|---------|-----------|----------|
| C       | 69,21     | 73,57    |
| N       | 16,33     | 14,89    |
| O       | 14,46     | 11,54    |

Şekil 7'de poliamit destek tabakası üzerine T1 taşıyıcısı olan TOPO bileşiğinin immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiği verilmiştir. Orijinal poliamit destek tabakasında olmayan fosforun % 0,66 oranında yapıya girdiği, Tablo 8'de açıkça görülmektedir.



Şekil 7. T1-PA-DSM'in SEM-EDS grafiği

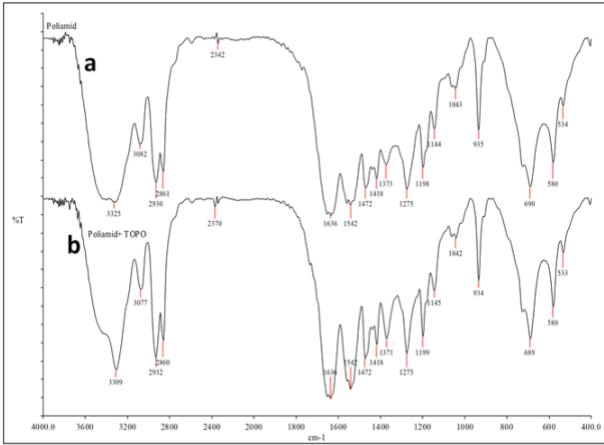
Tablo 8. T1-PA-DSM'in atom miktarları

| Element | % Ağırlık | % Atomik |
|---------|-----------|----------|
| C       | 69,97     | 74,42    |
| N       | 16,42     | 14,98    |
| O       | 12,95     | 10,34    |
| P       | 0,66      | 0,27     |



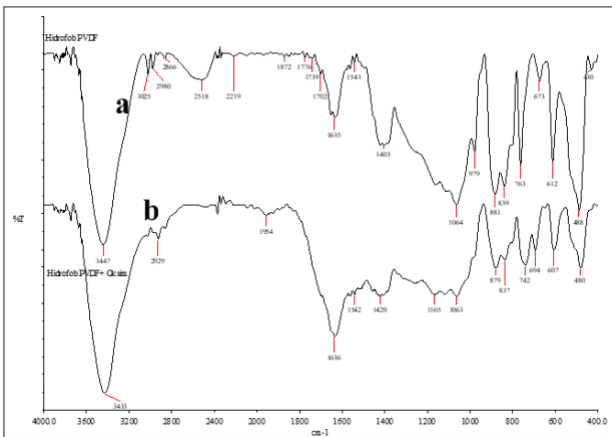
### 3.3. Membranların FTIR spektrumları

Hazırlanan DSM'ların FTIR spektrumları da immobilizasyon işlemleri sonucu destek tabakaları üzerindeki taşıyıcıların varlığını doğrulamaya katkı açısından alınmış ve aşağıda spektrumları verilmiştir. Şekil 8'de orijinal poliamit ve T1-PA-DSM'ın FT-IR spektrumları birlikte gösterilmiştir. Saf poliamitin  $3325\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve yapıdaki N-H bağına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandı, TOPO taşıyıcısının yapıya eklenmesi sonucu biraz daha şiddetlenmiş ve  $3309\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır.  $\nu(\text{N-H})$ 'deki bu kayma, poliamit yapısına TOPO taşıyıcısının bağlandığını desteklemektedir.



Şekil 8. FT-IR spektrumları (a) Orijinal poliamit membran (b) T1-PA-DSM membran

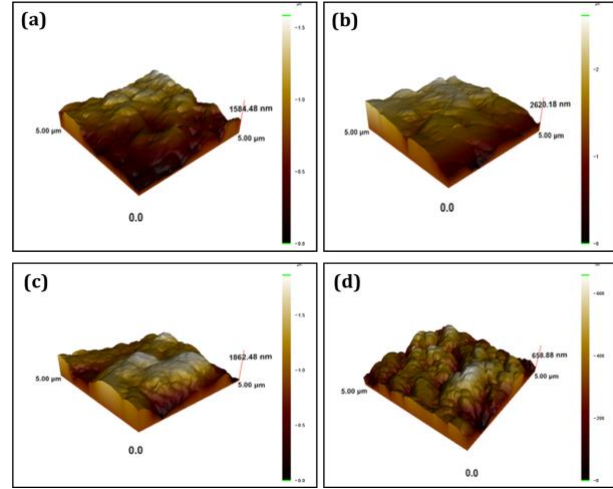
Şekil 9'da orijinal hidrofob PVDF ve T2-HB-DSM'ın FT-IR spektrumları birlikte gösterilmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde, hidrofob PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün yapıya eklenmesi ile birlikte  $1636\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın şiddetlendiği gözlenmiştir. Bu bölgedeki bant ( $\nu(\text{C=O})$ ), BKOF grubu için karakteristiktir ve  $1636\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın şiddetlenmesi, yapıya BKOF grubunun bağlanmasını desteklemektedir [17]. Ayrıca hidrofobik PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün bağlanmasından dolayı  $2929\text{ cm}^{-1}$ 'de oksim grubuna ait C-H gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 9. FT-IR spektrumları (a) orijinal Hidrofob PVDF membran (b) T2-HB-DSM membran

### 3.4. Membranların AFM görüntüleri

Hazırlanan destekli sıvı membranların ve kullanılan destek tabakalarının AFM görüntüleri Şekil 10'da verilmiştir.



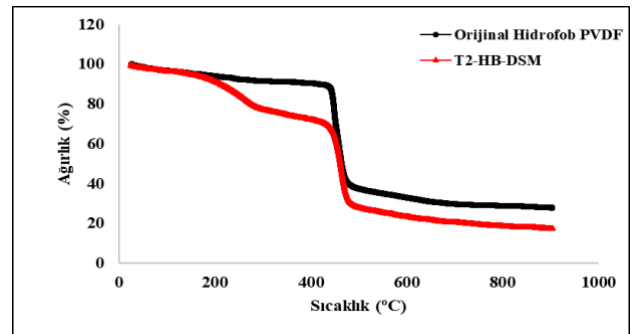
Şekil 10. AFM görüntüleri a) Orijinal Poliamit membran, (b) T1-PA-DSM (c) Orijinal Hidrofob PVDF membran, (d) T2-HB-DSM

AFM görüntülerinden de görüleceği gibi orijinal destek tabakaları ve taşıyıcı içeren destek tabakalarından oluşan membranların yüzey yapıları birbirlerinden oldukça farklıdır. Membranların AFM ile karakterizasyonu sonucu gözlemlenen bu farklılıklar taşıyıcı maddenin destek tabasına tutunduğunu ve destek tabakasının yüzey morfolojisini değiştirdiğini göstermektedir.

### 3.5. T2-HB-DSM Membranının TGA grafiği

Şekil 11'de orijinal hidrofob PVDF destek tabakası ve T2-HB-DSM'ın TGA eğrileri aynı şekil üzerinde verilmiştir. T2 taşıyıcısı olan BKOF bileşiği laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve ilk defa bu çalışmada kullanılan bir ligand olduğu için sadece bu bileşik için TGA çalışması yapılmıştır.

Hazırlanan orijinal hidrofob PVDF ve T2-HB-DSM'ın termogravimetrik analizleri,  $20-900^\circ\text{C}$  arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilerek termogravimetrik analiz diyagramları elde edilmiş ve Şekil 11'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir



Şekil 11. TGA grafiği; siyah: Orijinal hidrofob PVDF membran, kırmızı: T2-HB-DSM



Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının termogravimetrik analiz diyagramı incelendiğinde malzemenin üç basamak üzerinden bozunduğu belirlenmiştir. İlk bozunma basamağı 20-420°C sıcaklık aralığında tahmini %10'luk kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. 420-450°C arasında ise yaklaşık %50 ile malzemeye ait en yüksek kütle kaybı meydana gelmiştir. Hidrofob PVDF'nin 450°C'de başlayan üçüncü kütle kaybı adımının ise sıcaklığın 900°C'ye ulaşmasına rağmen devam ettiği gözlenmiştir.

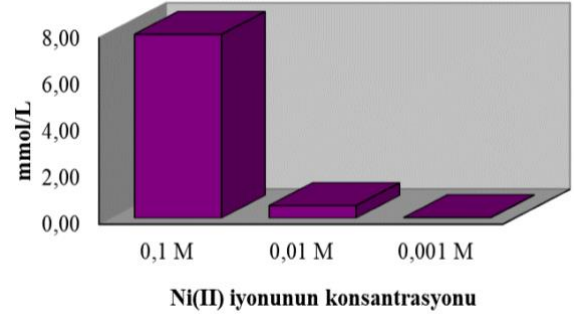
T2-HB-DSM'ın termal bozunması ise dört basamakta gerçekleşmiştir. İlk basamak olan 20-250°C sıcaklık aralığında tahmini %25'lik bir kütle kaybı ile oksim molekülünün yapısında bulunan bifenil, karbonil, oksim ve amin gruplarının kaybı görülmüştür. İkinci basamakta ise 250-420°C sıcaklık aralığında tahmini %5'lik bir kütle kaybı ile furfural grubunun ayrıldığı düşünülmektedir. Bu aşamada oksim molekülü sıcaklığın etkisiyle yapıdan ayrıldığı için termogramın bundan sonraki kısmı, orijinal hidrofob PVDF'nin termogramıyla benzerlik göstermektedir. Üçüncü bozunma basamağı orijinal hidrofob PVDF destek tabakasında da görüldüğü üzere 420-450°C aralığında yaklaşık %45'lik kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Termal bozunmanın son adımı ise 450°C'de başlamış olup sıcaklığın 900°C'a ulaşmasına rağmen bozunmanın devam ettiği görülmüştür.

Her iki membranın termogramı karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, 420°C'den önce gözlenen farklı bozunma basamakları, orijinal hidrofob PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün bağlandığını ve sıcaklık artışının etkisiyle 420°C'ye kadar iki basamakta yapıdan ayrıldığını ifade etmektedir.

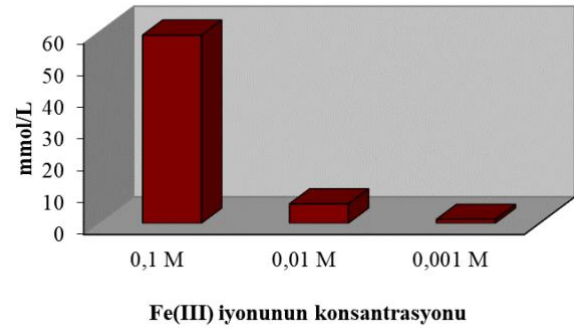
### 3.6. Destekli sıvı membranların Donnan Diyaliz deneyleri

Nikel iyonu konsantrasyon değişimini gözlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri T2-HB-DSM'ı kullanılarak yapılmıştır. Besleme fazında;  $1 \times 10^{-1}$  M,  $1 \times 10^{-2}$  M,  $1 \times 10^{-3}$  M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ve alıcı faz olarak  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Membranlar ile yapılan 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri sonucunda 3 farklı konsantrasyon için süreye karşı taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyon grafiği çizilmiş ve Şekil 12'de verilmiştir.

Demir iyonu konsantrasyon değişimini gözlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri de T1-PA-DSM'ı kullanılarak yapılmıştır. Besleme fazında;  $1 \times 10^{-1}$  M,  $1 \times 10^{-2}$  M,  $1 \times 10^{-3}$  M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ve alıcı faz olarak  $1 \times 10^{-1}$  M  $\text{HNO}_3$  çözeltisi kullanılmıştır. Membranlar ile yapılan 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri sonucunda 3 farklı



Şekil 12. T2-HB-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değişimi



Şekil 13. T1-PA-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değişimi

konsantrasyon için süreye karşı taşınan Fe(III) iyonu konsantrasyon grafiği çizilmiş ve Şekil 13'de verilmiştir.

Hazırlanan membranlar ile besleme fazında farklı konsantrasyonlarda yapılan donnan diyaliz deneyleri sonucunda, konsantrasyon artışının Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının taşınımını artırdığı tespit edilmiştir.

### 4. Tartışma ve Sonuç

-Farklı fonksiyonel gruplara sahip biri ticari diğeri de laboratuvar ortamında sentezlenmiş taşıyıcılar kullanılarak T1-PA-DSM ve T2-HB-DSM şeklinde isimlendirilen destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır.

-Hazırlanan destekli sıvı membranlar SEM, SEM-EDS, AFM, FT-IR ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucu elde edilen morfolojik ve spektroskopik veriler hazırlanan DSM'lerin yeni tür membranlar olduğunu ve immobilizasyon işleminin başarılı olduğunu onaylamaktadır.

-Hazırlanan DSM'lerin sulu çözelti ortamından metal uzaklaştırma performansları, Donnan diyaliz metodu kullanılarak Ni(II) ve Fe(III) iyonları için incelenmiş ve metallerin  $1,0 \times 10^{-1}$  M konsantrasyonda daha yüksek taşıma değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir.

## Teşekkür

4760-YL1-16 No'lu proje ile Yüksek Lisans tezini maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

## Kaynakça

- [1] Christoffels, L.A.J., de Jong, F., Reinhoudt, D.N. 1996. Mechanistic Studies of Carrier-Mediated Transport Through Supported Liquid Membranes. ss 18-56. Bartsch, R.A., Douglas Way, J., ed. 1996. Chemical Separations with Liquid Membranes. American Chemical Society, Washington, 422s.
- [2] Mulder, M. 1998. Liquid Membranes. ss 340-347. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 576s.
- [3] Strathmann, H. 1988. Synthetic Membranes and Their Preparation. ss 29-38. Porter, M.C. 1988. Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publications, USA, 604s.
- [4] Chakrabarty, K., Saha, P., Ghoshal, A.K. 2010. Simultaneous Separation of Mercury and Lignosulfonate from Aqueous Solution Using Supported Liquid Membrane. Journal of Membrane Sciences, 346, 37-44.
- [5] Resina, M., Macanás, J., de Gyves, J., Muñoz, M. 2006. Zn(II), Cd(II) and Cu(II) Separation Through Organic-Inorganic Hybrid Membranes Containing Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid or Di-(2-ethylhexyl) Dithiophosphoric Acid as a Carrier. Journal of Membrane Sciences, 268, 57-64.
- [6] Kedarin, C.S., Pandit, S.S., Gandhi, P.M. 2013. Separation by Competitive Transport of Uranium(VI) and Thorium(IV) Nitrates Across Supported Renewable Liquid Membrane Containing Trioctylphosphine Oxide as Metal Carrier. Journal of Membrane Science, 430, 188-195.
- [7] Ho, W. S., Sirkar, K. K. (Eds.) 1992. Membrane Handbook, Chapman&Hall, New York, 954s.
- [8] Cooper, C.A., Lin, Y.S., Gonzalez, M. 2004. Separation Properties of Surface Modified Silica Supported Liquid Membranes for Divalent Metal Removal/Recovery. Journal of Membrane Science, 229, 11-25.
- [9] Kaya, A., Kutlu, T., Hol, A., Surucu, A., Alpoguz, A.K. 2014. Transport of Pb(II) by Supported Liquid Membrane Containing p-tert-butyl Calix[4]amine Derivative as Carrier. Desalination and Water Treatment, 52 (16-18), 3219-3225.
- [10] Kır, E., Yalimli, S., Kurtulmus, S., Aydin, A., Yılmaz, H. 2015. Facilitated Transport of Ni(II) Through Supported Liquid Membranes Containing Dithiophosphonates as Ion Carrier. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 190, 1-13.
- [11] Zidi, C., Tayeb, R., Dhahbi, M. 2011. Extraction of Phenol from Aqueous Solutions by Means of Supported Liquid Membrane (MLS) Containing Tri-n-octyl Phosphine Oxide (TOPO). Journal of Hazardous Materials, 194, 62-68.
- [12] Raut, D.R., Mohapatra, P.K., Ansari, S.A., Sarkar, A., Manchanda V.K. 2008. Selective Transport of Radio-Cesium by Supported Liquid Membranes Containing Calix[4]crown-6 Ligands as the Mobile Carrier. Desalination, 232, 262-271.
- [13] Altinel, E. 2006. Manganese(III) Acetate Mediated Regeneration of Carbonyl Compounds from Oximes. Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Master of Science Thesis, 53s, Ankara.
- [14] Kurtoğlu, M., Serin, S., 2006. Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 9 (2), 25-32.
- [15] Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J., Gavach, C. 2000. Fluoride Removal from Waters by Donnan Dialysis. Separation and Purification Technology, 18(1), 1-11.
- [16] Akretche, D.E., Kergjoudj, H. 2000. Donnan Dialysis of Copper, Gold and Silver Cyanides with Various Exchange Membranes. Talanta, 51 (2), 281-289.
- [17] Dede, B., Karipcin, F., Arabali, F., Cengiz, M. 2010. Synthesis, Structure, and Solvent-Extraction Properties of Tridentate Oxime Ligands and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) Complexes. Chemical Papers, 64 (1), 25-33.
- [18] Meddour, L., Didi, M.A. 2007. Purification of Tri-n-Octyl Phosphine Oxide by Extraction and Precipitation. Extraction of Zn, Mo and Fe in Acid Medium. Scientific Study & Research, 8 (3), 269-280.

## Yapıda HVAC Sistem Seçimi

Uğur ÖZCAN

Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Mimarlık Bölümü, İstanbul, Türkiye  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0002-4478>)

(Alınış / Received: 30.11.2018, Kabul / Accepted: 03.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Mimari tasarım,  
İklimsel konfor,  
Isıtma,  
Soğutma,  
Havalandırma

**Özet:** İnsanların hayatlarını sürdürdükleri yapıların; gelişen teknoloji ve nüfus artışı ile orantılı biçimde arttığı görülmektedir. Ülkemiz üzerinden yapılan araştırmalara göre özellikle inşaat sektöründeki üretim yüksek bir seviyeye ulaşmıştır. Bu üretilen yapıların üzerinden; “kullanıcı konforu bu oranda artış sağlamakta mıdır?”, “bu artışa paralel olarak solunan hava ne kadar kaliteli ve niteliklidir?” veya “hava kalitesi ve kullanıcı sağlığı için neler yapılmalı?” gibi sorular akla gelmektedir. Bu bağlamda kullanıcı konforu ve sağlığı için çözüm önerisi olarak HVAC sistemlerin doğru seçim ve kullanımından bahsedilmiştir. HVAC sistemlerin yapı tasarımı tamamlandıktan sonra alternatifler olarak değil, daha yapıya ait eskiz çalışmaları hazırlandığı sırada düşünülmesine ve çevresel faktörlerin doğru analiz edilmesinin önemine vurgu yapılmıştır. Bu sistemlerin seçimi ve tasarımı sırasında, hedefler ve öncelikler belirlendikten sonra, tasarımcılar için bir ön görüş kılavuzu oluşturmak amaçlanmıştır.

## HVAC System Selection on Structure

### Keywords

Architectural design,  
Climatic comfort,  
Heating,  
Cooling,  
Ventilation

**Abstract:** It is observed that the structures are increasing in proportion with developing technology and population growth. According to research conducted over our country, especially in the construction sector production has reached a high level. "Does user comfort increase this rate?", "how high quality and quality is the air breathed in parallel with this increase?" or "what should be done for air quality and user health?" as such, questions come to mind. In this context, the correct selection and use of HVAC systems is mentioned as a solution proposal for user comfort and health. After the construction design of HVAC systems is completed, it is emphasized that not as alternatives, but as sketches of more buildings are prepared and the importance of accurate analysis of environmental factors is emphasized. During the selection and design of these systems, after the objectives and priorities have been determined, it is aimed to create a pre-view Guide for designers.

### 1. Giriş

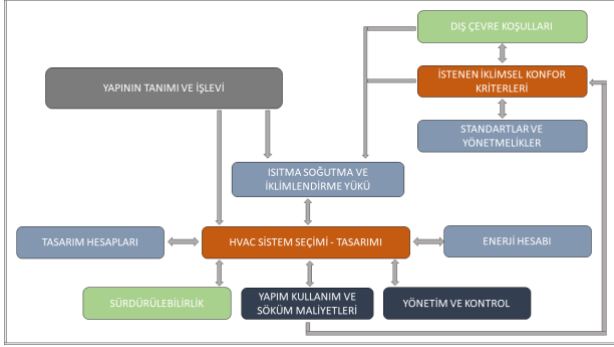
Tasarımcılar ve kullanıcılar genellikle en iyi, en güzel ve en ekonomik olana yönelmeyi kendilerine amaç edinirler. Bu amaçtan hareketle, yaşam mekânlarında bir dizi seçim kriterini göz önüne alarak çeşitli tercihlerde bulunabilirler. Mekâna ait istenen iklimsel konfor kriterleri, kullanılması planlanan iklimlendirme sisteminin seçiminde belirleyici olmaktadır.

Günümüzde yaşanan çevrenin kirliliğinden sık sık bahsedilir duruma gelmiştir. Nüfus yoğunluğu, gelişen teknoloji, bu teknolojinin ihtiyaç fazlası üretimi ve kullanımı, dolayısı ile tüm bu durumun

oluşturduğu çevresel kirlilikten ve farklı birçok kirlilik kaynaklarından söz edilmesi mümkündür. Özellikle nüfusun yoğun olduğu bölgelerde, çevre kirliliği yoğun olabileceğinden, kullanıcıların kapalı yaşam alanlarında filtreli doğal havalandırma ile ne kadar sağlıklı ortamlar oluşturabilecekleri tartışılır durumdadır. Bu noktada, özellikle yoğun nüfuslu kentlerde yaşayan insanların, kapalı mekânlarda kirlilikten uzak, sağlıklı bir iç hava kalitesi sağlanmasına olanak veren HVAC (Heating, Ventilating and Air Conditioning) sistemler çözüm alternatifleri sunmaktadır.

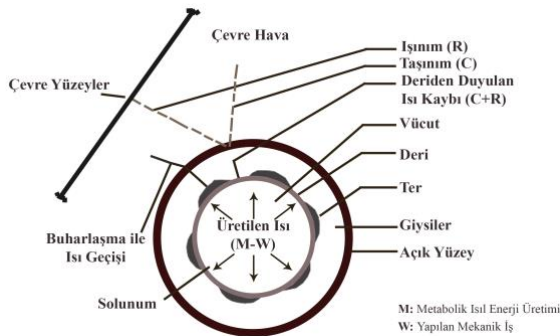
HVAC (Isıtma, Havalandırma ve İklimlendirme) sistemler; bünyesinde farklı çalışma sistemlerine ve

teknolojilere sahip, alternatif çözümleri birlikte veya ayrı ayrı sunabilen kapsamlı teknolojik yapılardır. Uygulama yapılacak yapıya sistem seçimi yapılırken, gerekli veriler titizlikle toplanmalı, öncelikler ve ihtiyaçlar belirlenmeli, sistem tercihi ve tasarımı bilinçli yapılmalıdır. Şekil 1’de sistem seçimi ve tasarımı için bir dizi gerekli veri başlıkları ve ilişkili durumları görülmektedir. Özellikle seçilecek olan sistemin, en az 15 yıl kullanılacağı ön görülmeli, ekonomik olup olmadığı, enerji tüketimi, sistemin sahip olduğu yetenekler ve bu noktada seçim ölçütlerindeki beklentileri ne düzeyde karşılayabileceği irdelenmelidir.



Şekil 1. Sistem Tasarımı İçin Gerekli Veriler

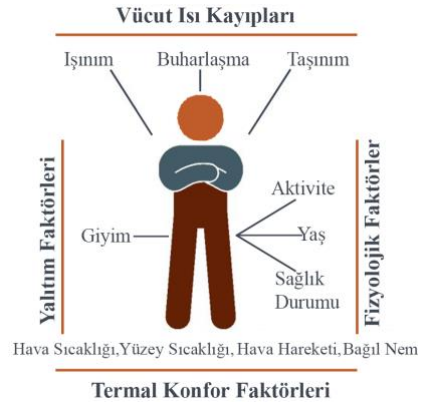
HVAC sistemlerin “ne için ?” ve “kim için ?” yapılacağı soruları, sistem tasarımı için çok önemlidir. Bu sistemler ısı konfor ve iç hava kalitesinde çözüm olarak sunulmakta, dolayısı ile yapıda konfor arayışının merkez yapıtaşını oluşturmaktadır. Kullanıcıların fizyolojik özelliklerinin bilinmesi, iklimsel konfor kriterlerinin belirlenmesinde ve yük hesaplarının yapılmasında önemli bir role sahiptir. İklimsel konfor, iki temel değişken parametreye bağlı olarak şekillenmektedir. Bunlar, çevresel değişkenler ve kullanıcılara ait kişisel değişkenlerdir. Şekil 2 ve Şekil 3’de insan vücudu ve çevresinin ısı etkileşim modelleri görülmektedir.



Şekil 2. İnsan Vücudu ve Çevresinin Isıl Etkileşim Modelleri

Çevresel değişkenler olarak, ortamın hava sıcaklığı, bağıl nemi, hava hareket hızı, iç ortamı çevreleyen yüzey sıcaklıkları sayılabilir. Kullanıcıya ait kişisel değişkenler olarak ise, bireyin aktivite düzeyi ve konumu, bireyin giyinme düzeyi, yaşı ve sağlık durumu şeklinde sıralanabilir. Söz konusu parametreler, kullanıcıların buldukları ortamda iklimsel konforun varlığını ve kullanıcılar tarafından

algılanma düzeyi seviyesini belirlemektedir. Kullanıcı, bu parametreler doğrultusunda ısı konfor ve iç hava kalitesi bakımından stabil bir ortamda bulunmalı, ortama ait konfor düzeyi denetlenmeli ve kontrol edilmelidir.



Şekil 3. İnsan Vücudu ve Çevresinin Isıl Etkileşim Modelleri

## 2. HVAC Sistemler

HVAC sistemler yapının ısıtma, soğutma, havalandırma, nem alma veya kurutma ihtiyaçlarının tümünü veya birkaçını sağlayan teknolojik ekipmanları, bu ekipmanların oluşturduğu sistemleri ve yapıya hizmet veren bu sistemlere destek sağlayan dağıtım ve borulama ağları ile terminal noktalarıdır. Yapı söz konusu HVAC sistemin bir veya birkaç farklı kombinasyonunu barındırabileceği gibi bu sistemler birbirlerine de destek ve servis sağlıyor olabilir. [1].

İklimlendirme uygulamaları ikinci dünya savaşından sonra hız kazanmış olsa da, ilk olarak 1920’lerde ABD’nde tiyatro, sinema gibi gösteri mekânlarında uygulanmıştır. İlk sistem tasarımları yapıya özel olarak üretilen bileşenlerin, yerinde montaj yapılması ile olmuştur. Fabrika üretimi sistem uygulamaları, paket ünite anlamında 1920’lerin sonlarında gündeme gelmiştir ve bu dönemde soğutucu akışkan olarak, sülfür dioksit, amonyak ve karbondioksit kullanılmıştır.

İkinci Dünya Savaşı’nın son bulması ile birlikte iklimlendirme konusu ve kullanılan sistemler hızlı şekilde gelişmeye başlamıştır. Bu dönemde küçük ölçekli yapılarda hazır paket üniteler kullanılmış, büyük yapılarda ise sıcak veya soğuk suyun akışkan olarak kullanıldığı sistemler oluşturulmuştur. Santrifüj soğutucular (chiller), sıcaklık kontrolü sağlayan (fan-coil) üniteler ve hava tutma üniteleri (air-handling units) üretilmiştir. Bu sistemlere ek olarak indüksiyon sistem, yeniden ısıtma terminalleri, ikili-kanal sistem (double-duct) ve değişken hava debili sistem (Variable Air Volume, VAV) gibi sistemlerin üretilmesi de bu dönemde olmuştur. Önceleri değişken hava debili sistemlerin yapıda kullanımı çok tercih edilmese de, 1973’deki enerji krizi döneminde verimlerinin yüksek olması sistemin tercih sebebi olmuş ve birçok yapıya uygulanmıştır. Güncel duruma bakıldığında

çoğunlukla, ısıtma ihtiyacının statik ısıtma yani radyatör ısıtması, soğutma ihtiyacının ise bireysel paket sistemler ile karşılandığı görülebilmektedir. Buna ek olarak büyük yapılarda, merkezi ısıtma (kazanlı sistem) ve merkezi iklimlendirme santralleri (HVAC) kurularak konfor şartları sağlanmaya çalışılmaktadır.

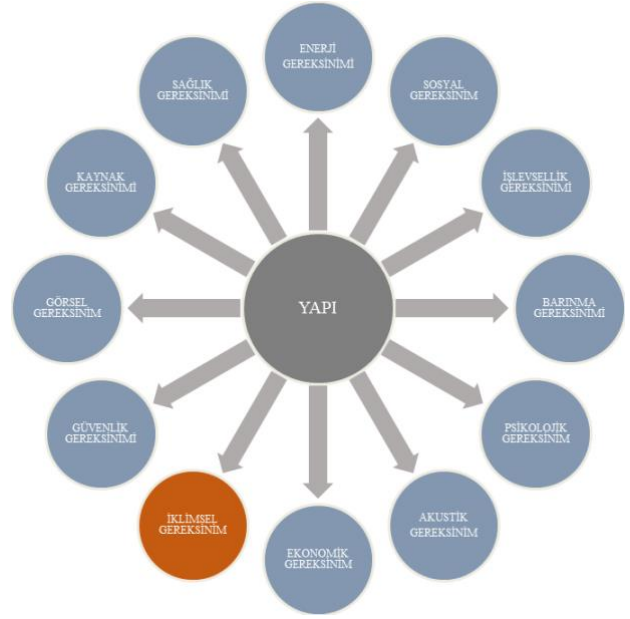
HVAC sistemlerini, günümüzde çalışma ilkelerine göre sınıflandıracak olursak dört başlık altında sıralamak mümkündür.

- Çok veya Tek Üniteli Bireysel Paket Sistemler (Doğrudan Genleşmeli Sistemler).**  
Bu sistemlere örnek olarak, pencere tipi, oda tipi, gizli tavan tipi, kanal tipi, çatı tipi paket klima ve bölünmüş (split) klima sistemlerini sayabiliriz.
- Havali Sistemler (All-Air).**  
Havali sistemleri kendi içinde, tek kanallı sabit hava debili (CAV- Constant Air Volume), tek kanallı değişken hava debili (VAV- Variable Air Volume) ve çift kanallı tek zonlu veya çok zonlu sistemler olarak sınıflandırabiliriz.
- Havali-Sulu Sistemler (Air-Water).**
- Sulu Sistemler (All-Water).**  
Sulu sistemler iki, üç veya dört borulu sulu sistemler (fan-coil) olarak sayılabilir.

### 3. Yapıda HVAC Sistem Seçimi - Hedefler

Bilinen tüm sistemler ile bütün yapılar soğutulup, ısıtılabilirler. Fakat bu noktada yapının nasıl işletildiği önem kazanmaktadır. Yapı işletmesine uyumlu sistem ve sistem bileşenlerinin en doğru olanı seçilmelidir [2]. Sistem seçimi yapılırken öncelikle hangi amaca hizmet edeceği, beklentilerin, hedeflerin neler olduğu tespit edilmelidir. Tablo 1'de, HVAC sistemi seçimi için hedefler ve etkiler/etkenler tablosu oluşturulmuş, tasarımı yapılacak sistem ile sağlanmak istenebilecek hedeflerin ve bu sistemin uygulandığında etkilerinin neler olabileceği verilmiştir.

HVAC sistemlerin hepsi ile her yapı türü iklimlendirilebileceğine göre, bu noktada doğru kararları vermek, uygun yöntemi seçmek ve projelendirmek önem kazanmaktadır. Unutulmamalıdır ki seçilen sistem, yapının cephesine, donatısına, tüm bileşenlerine ve tasarımına etki edebilir. Kullanıcıların konforlu bir yaşam için ihtiyaçları, dolayısı ile bu ihtiyaçlara da cevap verebilmek için yapının gereksinimleri olacaktır. Tablo 1'de, bahsedilen hedeflere ve yapının fonksiyonuna bağlı olarak bunlara ilave düşünülebilecek hedeflere, yapının cevap verebilmesi için, Şekil 4'de verilen gereksinimler dikkatli irdelenmelidir.



**Şekil 4.** Konforlu Yaşam Alanı: Hedeflerin Belirlenebilmesi İçin Birey Gereksinimleri

Şekil 4'de bahsedilen gereksinimler, konforlu yaşam alanı tarif edilirken asla göz ardı edilemezler. Bu gereksinimler mimari açıdan yapı tasarımına, sistemlerin seçimi-boyutlandırılması ve entegre edilmesi sırasında değişikliklere sebep olabileceği, mimari konseptin bu durumdan etkilenebileceği düzey önem kazanmaktadır. Mimarlar, ilgili sistemi ve bu sistemin performansını iyi biliyor olmalı, mimari tasarım sırasında söz konusu kriterleri göz önünde bulundurmalıdır. Tesisat mühendisleri, mal sahibi istekleri, çeşitli hesap ve boyutlandırma kuralları, mimarların hayal güçlerini ve mimari tasarımlarını sınırlama eğilimi gösterebilir. Tasarımcının ortaya koymak istediği mimari konseptte ulaşmada, gereksinimler, hedefler, hedeflerin yapı ve tasarım konsepti üzerinde oluşturabileceği muhtemel etkiler, ancak mimarlar ve mühendislerin uyumlu çalışması ile çözüme ulaştırılabilir. Tüm bu sistemlerin yapının estetiğine olan etkileri, tesisat mühendisleri tarafından değil mimarlar tarafından düşünülmeli, özellikle seçilen sistemin boyutlandırılması ve uygulanması aşamalarında süreçler mimarlar tarafından takip edilmelidir. Bu yöntem, muhtemel oluşabilecek olumsuz sürprizleri, süre ve ekonomik kayıpları ortadan kaldırmasının yanı sıra mimari konseptin korunabilmesini de sağlayacaktır.

### 4. Yapıda HVAC Sistem Seçimi - Öncelikler

Herhangi bir HVAC sistem tüm imkanları barındıramayacağından dolayı, soğutma veya ısıtma önceliği başlangıçta belirlenmelidir. Buna örnek verecek olursak, ısıtma ihtiyacı süresi üç ay, soğutma ihtiyacı ise sekiz ay olan bir bölgede teşkil edilecek bir sistemde öncelik soğutma ihtiyacıdır ve ısıtma ihtiyacı ikinci planda kalmaktadır. Bu noktada HVAC sistem seçiminde ve tasarımında soğutma yükleri öncelik kazanmaktadır. Bu tür bir bölgede soğuk hava



tavan bölgesinden mekâna verilmelidir. Verilecek soğutulmuş hava yoğunluk bakımından yüksek düzeyde olacağından mekân içerisindeki sabit havaya karışımı kullanıcılar üzerinde hissedilir konfor artışı sağlayabilecektir. Bununla birlikte ısıtma ihtiyacı süresi yedi ay, soğutma ihtiyacı ise üç ay olan bir bölgede teşkil edilecek bir sistemde öncelik ısıtma ihtiyacıdır. Dolayısı ile bu bölge için ısıtma ihtiyacı birinci önceliğe soğutma ihtiyacı ise ikinci önceliğe sahip olmaktadır. Bu tür sistemlerde ısıtma ihtiyacı hacmin alt kotlarından sağlanmalı, özellikle sessiz çalışan cihazlar seçilmelidir. Hacmin pencere açıklıkları altına yerleştirilecek ısıtma ekipmanları doğru bir seçim olacaktır. Soğutma süresinin mevsimsel olarak kısa olduğu bu bölgelerde kanallı split sistemlerin kullanılması avantajlı olacaktır. Söz konusu bu soğutma sistemine ilave edilecek olan temiz

hava girişi sayesinde mekân basınçlandırılabilir ve mekâna kirlilik girişinin önüne geçilecektir [3].

Sistemin belirlenmesinde dış hava nem düzeyi göz önünde bulundurulmalıdır. Nem düzeyi düşük bölgelerde kış aylarında nemlendirme imkânı seçilecek sisteme kazandırılmalıdır. Bununla birlikte nem düzeyi yüksek bölgelerde, nem kontrolü sağlayabilmek için, nem topluyucu cihazlar kullanılması düşünülmelidir. Ofislerde kullanılan elektronik cihazlar, aydınlatma elamanları ve kullanıcılar sebebi ile ısı kazanımı fazla olmaktadır. Bu açıdan ofislerin, konut mekânlarından farklı olarak soğutma ihtiyacı ve süresi daha fazla olmaktadır. Dolayısı ile uygulama alanına ait özellikler düşünülmesi gereken öncelikler arasına girebilir.

**Tablo 1.** HVAC Sistemi Seçimi İçin Hedefler ve Etkiler / Etkenler Tablosu

| HVAC SİSTEMİ SEÇİMİ İÇİN HEDEFLER VE ETKENLER TABLOSU |  |   |  |
|---|--|---|--|
| HEDEFLER  |  | ETKİLER - ETKENLER                          |  |
| 1. KONFOR HEDEFİ                                      | İnsanlar ancak belirli çevre koşullarında kendilerini rahat hissederler. Konfor şartları adı verilen bu şartlar HVAC sayesinde mekanik olarak temin edilebilir. Bunun için insanların yaşadığı her yerde (konutlar, iş yerleri, alışveriş merkezleri, kurumlar v.b.) HVAC'ın hedefi konfordur. Pek çok faktöre bağlı olarak değişken olan konfor şartlarının sürekli olarak temini kolay değildir ve problem dinamik olarak ele alınmak zorundadır.  | 1. YER İHTİYACI VE CEPHEYE OLAN ETKİSİ      | Yapının dış cephesi seçilen sistem ile değişmekle birlikte HVAC uygulamalarından çok etkilenir. Örneğin soğutma ve/veya ısıtma için hava soğutmalı HVAC tercih ediliyorsa, yapı cephesinde dış ünitelerin görünür halde kalması istenmez. Bu nedenle yapı içinde dış üniteler için uygun yer ayrılması gerekir. HVAC yapı içine yerleştiriliyorsa, HVAC'ın havasının dış ortama atılması ve soğutulması için dış ortam havasının dış ünitelerin bulunduğu yere kadar alınması gerekir. Bunun için yapı cephesinde belirgin şekilde panjurlara ihtiyaç duyulur. Eğer HVAC sistem hava soğutmalı değilse, buna ihtiyaç yoktur. Yapı cephesinde taze hava ve egzoz havası menfezleri için yer ayrılması gereklidir. Yapı şartlarından taze hava ve egzoz havası kanalları projelendirilerek havalandırma ihtiyacından kaynaklı alan kaybı engellenebilir. |
| 2. PROSES HEDEFİ                                      | Endüstride HVAC genellikle proses gereksinimi nedeniyle yapılır. Bu tür, hedefi proses olan, HVAC uygulamalarından en bilinenlerden biri, temiz oda tekniğidir. İlaç üretimi, elektronik endüstrisi gibi alanlarda, üretim hollerinde mikrop, toz v.b. havada asılı tanecik sayısı belirli sınırların üzerine çıkmamalıdır. Burada HVAC'ın amacı bu filtrasyonun sağlanmasıdır. Tekstil endüstrisinde hedef belirli bağıl nem değerlerinin sabit tutulması veya bazı durumlarda sıcaklığın da kontrol edilmesidir. Bu örneklere ek olarak gıda ve kimya endüstrisinden farklı gereksinimler sayılabilir. | 2. ÇEVRE ZON VE ÇEKİRDEK ZON FAKTÖRÜ ETKİSİ | Çok katlı yapılar, yüksekliğinin zeminde kapladığı alanına oranı oldukça büyük olabilecek şekilde tasarlanabilen yapılarıdır. Bu tür yapılarda radyasyonla ısı kazancı gün içinde farklı cephelerde büyük farklılıklar gösterir. Çevre zonda güneşin, dış hava sıcaklığının, rüzgarın etkisiyle sürekli değişen bir ısı yükü varken, çekirdek zonda ise yükler değişik saatlerde farklılık göstermez ve sabittir. Genelde çekirdek zonda elektrikli cihazlar, aydınlatma, insan faktörü sebebiyle yaz-kış sabit bir iklimlendirme ihtiyacı vardır. Yapıda bu bölgeler genellikle wc-banyo, tesisat shaftı, servis hacimleri v.b. alanlardan oluşur.  |
| 3. KORUMA HEDEFİ                                      | Depo yapılarında gıda korunmasında, müzelerde değerli koleksiyonların saklanması, askeri alanlarda askeri malzemelerin korunmasında, tarihi yapıların korunması ve ortam havasının belirli şartlarda tutulmasında, özellikle nemin kontrol edilmesinde HVAC sistemler kullanılır.  | 3. RÜZGAR HIZI VE BASINÇ ETKİSİ             | Yapılarda rüzgar hızı önemli bir faktördür. Üst katlara çıkıldıkça rüzgar hızı artar. Rüzgar hızına bağlı olarak yapının rüzgar yönündeki cephesinde pozitif basınç meydana gelirken, ters yönde negatif basınç oluşur. Yapı cephesindeki açıklıklardan rüzgar hızına bağlı olarak sızan hava miktarı oldukça fazladır. Isıyan havanın yükselip soğuk havanın çöktüğünü göz önünde bulundurursak üst katlardaki sistem tasarımının bu doğrultuda düşünülmesi gereklidir. Öte yandan hem yangın güvenliği açısından hem de rüzgarın yapı cephesindeki etkilerinden dolayı oluşabilecek by-pass riskinin engellenmesi amacı ile egzoz havası atışları ve taze hava alış menfezleri yapının farklı cephelerinde olmalıdır.  |
| 4. ÜRETKENLİK HEDEFİ                                  | Çalışma ortamının konfor şartlarından uzak olması, çalışanların performansını düşürür. HVAC uygulamalarında bir diğer hedef çalışanların performansının ve üretkenliğinin artırılmasıdır.  | 4. İKLİMSEL VERİLER ETKİSİ                  | Yapıda HVAC sistem seçimi yapılırken iklimsel verilerin düşünülmesi ve ona göre bir tercih yapılması gereklidir. Ülkemizde iklim farklılıkları sebebiyle farklı uygulamalar yapılabilir. İklimsel konforun ve üretkenlik hedefinin sağlanmasında coğrafi ve iklimsel veriler etkili olabilmektedir.  |
| 5. MÜLK DEĞERİNİN ARTTIRILMASI HEDEFİ                 | HVAC uygulamasının bir başka hedefi ise mülkün değeriyle ilgilidir. Mal sahibi mülkünün kıymetini artırmak ve daha yüksek bir fiyatla satabilmek veya kiraya verebilmek üzere HVAC sistemi kurdurmak isteyebilir. Bu hedeflerden her birinde seçilecek HVAC sisteminin aranan özellikleri ekonomik gerekçeler ile farklılık gösterebilir.  | 5. ENERJİ EKONOMİSİ ETKİSİ                  | Tüm bu faktörler gözönüne alındığında tasarımcı sistem işletilmesi esnasında enerji kaybının minimum seviyelerde tutulabilmesini, sistemin yatırımcıları tarafından öngörülen kurulum ve işletim maliyetlerinin kabul edilebilir ölçülerde olmasını sağlayabilmelidir.   |

**Tablo 2.** HVAC Sistemlerin Karşılaştırma Tablosu

| HVAC SİSTEMLERİN KARŞILAŞTIRMA TABLOSU                       |                       |                 |                |                  |               |                  |                        |                  |                             |               |  |                          |                                |                                |                           |                                       |                              |                       |                  |                                 |                                  |  |                            |                |                               |             |                |
|--|-----------------------|-----------------|----------------|------------------|---------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------------|---------------|--|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------|----------------|-------------------------------|-------------|----------------|
| SİSTEMLER / KONTROLLER                                       | PERFORMANS            |                 |                |                  |               | İŞLETME MALİYETİ |                        |                  | SİSTEM İLK YATIRIM MALİYETİ |               |  |                          | SERVİS-BAKIM-ONARIM VE İŞLETME |                                |                           | MİMARİ                                |                              |                       |                  |                                 | PLANLAMA VE MONTAJ               |  |                            | DİĞER          |                               | TOPLAM PUAN | YÜZDELİK DEĞER |
|  | HAVALANDIRMA YETENEĞİ | SÖĞÜTME KONFORU | İSTİMA KONFORU | İÇ HAVA KALİTESİ | GÜRÜLTÜ - SES | ENERJİ MALİYETİ  | YILLIK VERİM (MALİYET) | İSİ GERİ KAZANIM | SİSTEM İLK YATIRIM MALİYETİ | EKONOMİK ÖMÜR | TESSİT İÇİN AYRILAN HACİMLERİN TOPLAM MALİYETİ | ÖMÜR BOTU TOPLAM MALİYET | SERVİS VE BAKIM SIKLIĞI        | SERVİS, BAKIM, ONARIM MALİYETİ | KAPASİTE ARTTIRIMI İMKANI | GEREKLİ NET HACİM YÜKSEKLİĞİ İHTİYACI | BİNA CEPHESİNDE YER İHTİYACI | DÜŞEMEDE YER İHTİYACI | SAFT GEREKSİNİMİ | İÇ DEKORASYONDA ESNEKLİK İMKANI | ENERJİ TÜKETİMİNİN ÖLÇÜLEBİLMESİ | BÖLGE İKLİM KOSULLARINA UYUM (İSTİMA, SÖĞÜTME ÖNCELİKLİ SEÇİM) | MONTAJ SÜRESİ VE KOLAYLIĞI | DUMAN KONTROLÜ | DİŞ ÜNİTELERİN İÇİN YER KAYBI |             |                |
| SPLIT KLİMA (KANALSIZ) + RADYATÖR ISITMASI                   | 1                     | 3               | 4              | 2                | 2             | 2                | 1                      | 0                | 5                           | 4             | 5  | 5                        | 5                              | 5                              | 5                         | 4                                     | 2                            | 3                     | 5                | 5                               | 5                                | 2  | 5                          | 0              | 2                             | 82          | 65%            |
|  | 12/25                 |                 |                |                  |               | 1/5              |                        |                  | 19/20                       |               |  |                          | 15/15                          |                                |                           | 19/25                                 |                              |                       |                  |                                 | 12/15                            |  |                            | 2/10           |                               | 82/125      |                |
| VAV + TAZE HAVA VE EGZOZ SİSTEMİ                             | 3                     | 4               | 3              | 3                | 3             | 3                | 5                      | 4                | 3                           | 5             | 5  | 4                        | 3                              | 3                              | 5                         | 4                                     | 4                            | 3                     | 4                | 5                               | 5                                | 3  | 5                          | 0              | 3                             | 92          | 73%            |
|  | 16/25                 |                 |                |                  |               | 12/15            |                        |                  | 17/20                       |               |  |                          | 11/15                          |                                |                           | 20/25                                 |                              |                       |                  |                                 | 13/15                            |  |                            | 3/10           |                               | 92/125      |                |
| SPLIT KLİMA (KANALLI) + RADYATÖR ISITMASI + EGZOZ SİSTEMİ    | 4                     | 5               | 4              | 3                | 4             | 3                | 3                      | 5                | 4                           | 5             | 3  | 4                        | 5                              | 5                              | 5                         | 4                                     | 3                            | 4                     | 4                | 5                               | 5                                | 5  | 5                          | 5              | 3                             | 105         | 84%            |
|  | 20/25                 |                 |                |                  |               | 11/15            |                        |                  | 16/20                       |               |  |                          | 15/15                          |                                |                           | 20/25                                 |                              |                       |                  |                                 | 15/15                            |  |                            | 8/10           |                               | 105/125     |                |
| FAN COİL + TAZE HAVA VE EGZOZ SİSTEMİ                        | 2                     | 4               | 3              | 2                | 3             | 3                | 3                      | 5                | 3                           | 5             | 3  | 4                        | 2                              | 3                              | 5                         | 4                                     | 5                            | 3                     | 4                | 5                               | 0                                | 3  | 3                          | 5              | 4                             | 86          | 68%            |
|  | 14/25                 |                 |                |                  |               | 11/15            |                        |                  | 15/20                       |               |  |                          | 10/15                          |                                |                           | 21/25                                 |                              |                       |                  |                                 | 6/15                             |  |                            | 9/10           |                               | 86/125      |                |
| VAV + RADYATÖR ISITMASI                                      | 5                     | 5               | 5              | 5                | 5             | 5                | 5                      | 5                | 2                           | 5             | 1  | 3                        | 2                              | 3                              | 5                         | 3                                     | 5                            | 2                     | 1                | 5                               | 0                                | 5  | 3                          | 5              | 3                             | 93          | 74%            |
|  | 25/25                 |                 |                |                  |               | 15/15            |                        |                  | 11/20                       |               |  |                          | 10/15                          |                                |                           | 16/25                                 |                              |                       |                  |                                 | 8/15                             |  |                            | 8/10           |                               | 93/125      |                |
| SICAK SU SERPANTİNLİ VAV SİSTEM + EGZOZ SİSTEMİ              | 4                     | 5               | 1              | 4                | 2             | 1                | 1                      | 5                | 1                           | 5             | 1  | 2                        | 2                              | 3                              | 5                         | 2                                     | 5                            | 2                     | 2                | 5                               | 0                                | 3  | 3                          | 5              | 3                             | 72          | 57%            |
|  | 16/25                 |                 |                |                  |               | 7/15             |                        |                  | 9/20                        |               |  |                          | 10/15                          |                                |                           | 16/25                                 |                              |                       |                  |                                 | 6/15                             |  |                            | 8/10           |                               | 72/125      |                |
| SOĞUK SU SERPANTİNLİ VAV SİSTEM + TAZE HAVA VE EGZOZ SİSTEMİ | 2                     | 4               | 4              | 3                | 4             | 5                | 5                      | 4                | 3                           | 5             | 5  | 4                        | 2                              | 3                              | 5                         | 4                                     | 5                            | 3                     | 4                | 5                               | 5                                | 4  | 3                          | 5              | 4                             | 100         | 80%            |
|  | 17/25                 |                 |                |                  |               | 14/15            |                        |                  | 17/20                       |               |  |                          | 10/15                          |                                |                           | 21/25                                 |                              |                       |                  |                                 | 12/15                            |  |                            | 9/10           |                               | 100/125     |                |

NOT : DEĞERLENDİRME ÖLÇÜTÜ BÜTÜN KRİTERLER İÇİN EN UYGUN OLAN SEÇİLEREK DERECELENDİRİLMİŞTİR.  
5: EN İYİ / EN DÜŞÜK MALİYET, 4: İYİ / DÜŞÜK MALİYET, 3: ORTA / ORTA MALİYET, 2: KÖTÜ / YÜKSEK MALİYET, 1: EN KÖTÜ / EN YÜKSEK MALİYET.

HVAC sistemin ölçüleri ve boyutu mimari tasarım ile uyumlu olmalıdır. Mimarların tasarım istekleri ile HVAC imkânları, belirlenecek olan hava menfezleri v.b. ekipmanları belirlemektedir. Bu durumda bir diğer öncelik gürültü kontrolü olmaktadır [2]. Elde edilmek istenen mimari sınırlamalar ve gürültü kontrolü önceliği başlıca kriter olabilmektedir. Şekil 5'de bir HVAC sistemin yapının çatısında bulunma durumu verilmiştir, bu boyutta bir sistem şüphesiz mimari konsepti ve sınırlamaları etkileyebilecektir. Önceliklere göre en uygun sistemin belirlenmesi daha sağlıklı sonuçların alınabilmesini sağlayacaktır. Seçilmesi düşünülebilecek sistemlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları sınıflandırılmalıdır, mimarlar ve tasarımcılar bu sınıflandırma verileri ışığında sistem seçimini sağlıklı yapabileceklerdir.

## 5. HVAC Sistemlerin Karşılaştırılması

Günümüzde yapıda yaygın olarak kullanılan yedi sistem seçilmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu sayede amaca en uygun sistemin belirlenebilmesi ve değerlendirilebilmesi istenmiştir. Unutulmamalıdır ki hiçbir HVAC sistem avantajların tamamını

bünyesinde barındıramayacaktır. Fakat her sistemin ideal olarak kullanılabileceği yapılar ve koşullar mevcuttur.



**Şekil 5.** Bir HVAC Sistemi Dış Ünitesi ve Çatıda Bulunma Durumu.

Tablo 2'de seçilen yedi HVAC sistem, performans, işletme maliyetleri, sistem ilk yatırım maliyetleri, servis-bakım-onarım ve işletme giderleri, mimariye olan etkileri, planlama ve montaj kolaylıklarına göre sınıflandırılarak, avantajları ve dezavantajları 1 ile 5 arasında puanlandırılmıştır. Puanlamada, 5 puan: en iyi durumu veya en düşük maliyeti, 4 puan: iyi durumu veya düşük maliyeti, 3 puan: orta düzeyi veya orta düzeyde maliyeti, 2 puan: kötü durumu



veya yüksek maliyeti, 1 puan: en kötü durumu veya en yüksek maliyeti ifade etmekte olup, sistemler öncelikle alabilecekleri en yüksek toplam puan üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen toplam puan yüzdelik değere çevrilerek karşılaştırmada kolaylık sağlanmak istenmiştir. Bu sayede mimarlar ve tasarımcılar için bir referans oluşturulmuştur. Tablo 2’de her sistemde bulunan avantaj ve dezavantajlar ortaya konmuş, kullanıcı ve tasarımcının önceliklerini, sistemlerin özellikleri ile kolaylıkla örtüştürebilmesi sağlanmak istenmiştir.

## 6. Tartışma ve Sonuç

İklimsel konfor şartları mekâna ait hava, hava hareketi, ısı ve nem gibi etkileşim halinde bulunan unsurların belli düzeylerde tutulması ve kontrol edilmesi ile sağlanabilir. Kullanıcı ve mekân arasındaki ısı kaybı ve kazanımı kullanıcı sağlığını olumsuz etkileyecek düzeylerde olmamalıdır. Yapı içerisinde ısı konforu sağlamak ve koruyabilmek amaçlanıyor ise mutlaka çevresel ve mevsimsel şartlar incelenmelidir. Yapıya ait işlevler ve kullanıcı senaryoları dikkate alınmalı iklimsel konfor hedefleri doğru belirlenmeli, bu hedeflere ulaşmakta kullanılması düşünülen muhtemel yöntemlerin yapı üzerindeki etkileri irdelenmelidir.

Gün geçtikçe kullanıcı gereksinimleri, kalite düzeyi ve talebi artmaktadır. Ortamdaki hava kalitesinin bozulması, kullanıcılarda buldukları ortamdan uzaklaşma isteği doğurmaktadır. Yapıda herhangi bir şartlandırmaya ihtiyaç duyulmadan hava hareketini doğal havalandırma ile sağlamak elbette mümkündür. Ancak günümüzde bunu her yapı türü için söyleyebilmek maalesef mümkün değildir. Yapıyı mekanik olarak iklimlendirmeye imkân veren HVAC sistemler ise tasarımcılara, oldukça fazla seçenek sunmakta, doğru tasarım ve uygulamalar yapılabilmesi durumunda, büyük kolaylıkları ve konforu beraberinde getirmektedirler.

HVAC sistemler ile birçok yöntem ve teknoloji birlikte veya ayrı ayrı kullanılabilen, iklimsel konfor açısından mükemmel fizik çevreler oluşturulabilmektedir. HVAC sistemler kullanılmaya başladıkları günden bu yana değişim ve gelişim göstermiştir. Her yapı türünü, teorik olarak tüm HVAC sistem çeşitleri ile iklimlendirmek mümkündür. Fakat tüm teknolojik bileşenler gibi bu sistemlerde, ilk yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptirler. Enerjiye ihtiyaç duyar, kaynak kullanırlar ve hizmet sağlayabilecekleri performans düzeyleri bellidir. Sistem seçiminde bu başlıklar dikkatli incelenmeli, hesaplamalar titizlikle yapılmalıdır. Tasarımcılar tarafından sistemler, avantaj ve dezavantajları bakımından mutlaka karşılaştırılmalı, yapıya en uygun sistem veya birlikte kullanılacak sistem birleşimleri seçilmelidir. Yapıya ait mimari tasarımın muhtemel olumsuz etkilenebilme durumu, seçilen sistemin veya sistemlerin doğru planlanması

ve uygun montajının sağlanması ile mutlaka önlenmelidir.

## Kaynakça

- [1] Öztürk, H.,K., Atalay, Ö., Yılcı, A., 2005. Yapılarda Kullanılan HVAC Sistemlerinde Kontrol Ve Enerji Verimliliği, Tesisat Mühendisleri Dergisi, Sayı: 90, S: 69.
- [2] Küçükçalı, R., 2007. Çok Katlı Yüksek Konutlarda Hvac Sistemleri Seçimi, Türk Tesisat Mühendisleri Dergisi, Sayı 50, S: 22.
- [3] Ashrae, 2010. Ashrae Standard 55-2010, Thermal Environmental Conditions For Human Occupancy, American Society Of Heating, Refrigerating And Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta.
- [4] Anonim, 2007., Yüksek Yapılarda Tesisat, Isısan Yayınları, İstanbul.
- [5] Ashrae, 1989. Ashrae Handbook Of Fundamentals, American Society Of Heating, Refrigerating And Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta.
- [6] Ashrae, 1997. Ahsrae Temel El Kitabı (Fundamentals), Çev. T. Derbentli, Tesisat Mühendisleri Derneği Teknik Yayınlar 2, İstanbul.
- [7] Fanger, P.O., 1972. Termal Comfort, Mc Graw Hill, New York.
- [8] Schramek, E.R., 1996. Recknagel-Sprenger Schramek- Isıtma Ve Klima Tekniği El Kitabı, Çev. O. Saraçoğlu, A. Razgat, Tesisat Mühendisleri Derneği Teknik Yayınlar, İstanbul.
- [9] Anonim, 2017. Güneş Enerjisinden Elektrik Üretiminde Mevcut Durum, İmkanlar, Sorunlar Ve Çözüm Önerileri. <http://www.arsiv.mmo.org.tr/pdf/12060.pdf> (Erişim Tarihi: 25.10.2018).
- [10] Anonim, 2016. Yapılarda Kullanılan HVAC-Sistemlerinde Kontrol ve Enerji Verimliliği. <https://www.termodinamik.info/bilimsel/yapilarda-kullanilan-hvac-sistemlerinde-kontrol-ve-enerji-verimliliği> (Erişim Tarihi: 23.09.2018).
- [11] Anonim, 2008. Sistem Seçimi, Yakıt Ekonomisi ve Isıl Konfor - 1. <http://www.tesisatmarket.com/teknik/sistem-secimi-yakit-ekonomisi-ve-isil-konfor-1> (Erişim Tarihi: 15.10.2018).

## Eğirdir Yöresinde Bulunan Linyit Kömürlerine Fizikokimyasal İşlemler Uygulanarak Elde Edilen Adsorbent ile Boyar Madde Gideriminin Araştırılması

Saadet ACAR<sup>1</sup>, Mehmet KILIÇ<sup>\*2</sup>

<sup>1,2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 32000, Isparta, Türkiye

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6685-4736>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2613-2832>)

(Alınış / Received: 19.11.2018, Kabul / Accepted: 13.02.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon,  
Adsorbent,  
Kinetik,  
İzoterm,  
Termodinamik

**Özet:** Bu çalışmada metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltilerden kolay bulunabilir, az maliyetli ve etkili malzemeler kullanılarak uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla adsorbent olarak, Eğirdir yöresinde bulunan linyit kömürleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür ve ZnCl<sub>2</sub>+sonik dalga ile muamele sonucu hazırlanan kömürlerle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada adsorpsiyona; karıştırma hızının, pH değerlerinin, temas süresinin, adsorban dozlarının ve dozların sıcaklık ile değişiminin etkileri araştırılmıştır. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlanmıştır. Buna göre izoterm verilerinin Langmuir modeline daha fazla uygun olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ise Pseudo II. derece reaksiyon kinetik modeline uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Standart entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi gibi çeşitli termodinamik parametreler değerlendirilerek, adsorpsiyonunun uygulanabilir, kendiliğinden olan ve endotermik olduğu tespit edilmiştir. Adsorbent hazırlama işlemlerinde ZnCl<sub>2</sub> ve sonik dalganın etkili olduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan adsorbentler SEM görüntüleri, FTIR spektroskopisi ve BET yüzey alanı analizleri ile karakterize edilmiştir. Araştırmanın sonuçları hazırlanan adsorbent ile metilen mavisi boyar maddesinin giderimi için uygun bir adsorban olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılarak, adsorpsiyon araştırmalarına yönelik katkılarda bulunulmuştur.

## Investigation of Dye Removal With Adsorbent Obtained by Applying Physicochemical Processes to Lignite Coals in Eğirdir Region

### Keywords

Adsorption,  
Adsorbent,  
Kinetics,  
Isotherm,  
Thermodynamics

**Abstract:** In this study, the ability of methylene blue dyestuff to be removed from aqueous solutions by easy-to-find, low-cost and effective materials was investigated. For this purpose, lignite coals in Eğirdir region were used as adsorbent. Experimental work was carried out with raw charcoal, treated charcoal with ZnCl<sub>2</sub> and charcoal prepared with ZnCl<sub>2</sub>+sonic wave treatment. Adsorption in work; the effects of mixing speed, pH values, contact time, adsorbent doses and doses with temperature were investigated. The equilibrium data are adapted to Langmuir and Freundlich isotherms. Accordingly, it has been determined that isotherm data are more suitable for the Langmuir model. Adsorption kinetics were found to be consistent with the pseudo-II reaction kinetics model. By evaluating various thermodynamic parameters such as standard enthalpy, entropy and Gibbs free energy change, it has been found that adsorption is feasible, spontaneous and endothermic. It has been observed that ZnCl<sub>2</sub> and sonic wave are effective in adsorbent preparation processes. The prepared adsorbents were characterized by SEM images, FTIR spectroscopy and BET surface area analysis. The results of the study showed that the adsorbent prepared are suitable adsorbents for the removal of methylene blue dye material. The results obtained were compared with the results of previous studies and contributions were made for adsorption studies.

\*İlgili yazar: mehmetkilig@sdu.edu.tr

## 1. Giriş

Hızla gelişen sanayileşme ve yaşam biçimleri ile birlikte oluşan atıklar, zamanla büyük artışlar göstermiştir. Bu atıklardan kaynaklı çevre sorunları da küresel bir boyut kazanmıştır. Endüstriyel işlem sonucunda, çevre sağlığına önemli oranda zarar veren kirlilikler oluşmaktadır. Bu kirliliklerin en önemli kısmını boyar maddeler ve ağır metaller oluşturmaktadır. Bu tür kirlilikleri içeren atık sular tekrar doğal su ortamlarına verildiklerinde doğa üzerinde oluşturduğu etkiler önemli düzeyde olabilmektedir. Bu kapsamda atık suların oluşumu önlenemeyeceği için arıtma ve tekniğe uygun uzaklaştırma yöntemleriyle doğal kaynaklar üzerinde oluşan etkiler azaltılabilir.

Boyar maddelerin karşımıza çıktığı başta tekstil, boya, kağıt, kimya, baskı ve otomotiv endüstrileri dahil olmak üzere tüm endüstri ürünlerinde günümüzde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir [1]. Bu nedenle boyar maddeler özellikle tekstil endüstrisinde detaylı bir şekilde mutlaka dikkate alınıp, incelenmesi gereken kirleticilerdir. Tekstil endüstrisi, ürünlerini renklendirmek için boyaları ve pigmentleri kullanır. Yılda 700.000 tondan fazla boya üretimi yapılmakta ve 100.000'den fazla ticari boya kullanılmaktadır. Bu sebeple gerek üretim gerekse kullanım sırasında geriye kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan çok önemli olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır [1]. Tekstil endüstrisinde direkt, reaktif, asit ve bazik boyalar gibi birçok boya tipi kullanılmaktadır. Bu boyaların çoğu, ekolojik sisteme toksik olduğu düşünülen ve karsinojenik özelliklere sahip oldukları için su hayatını olumsuz yönde etkilemektedirler [2, 3]. Boyalar kimyasal yapıları nedeniyle ışığa ve suya maruz kaldığında solmaya karşı direnme potansiyeline sahiptir. Tekstil endüstrisindeki çok çeşitli boyalar ve proses yardımcıları göz önüne alındığında, bu işlemler geleneksel atık su arıtma tesisinde yeterince işlenmeyen büyük kimyasal karmaşıklık ve çeşitlilikte atık su üretir [4]. Bu şekilde atık suya karışan boyar maddeler arıtılmadan alıcı ortamlara verildiklerinde; renk oluşturmada, estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle son yıllarda tekstil boyar madde üreten endüstrilerden kaynaklanan renkli atık sulardan rengin uzaklaştırılması önemli bir ilgi alanı olmuştur [5]. Geleneksel olarak boyar madde giderimi için, hem biyolojik hem de kimyasal yöntemler kullanılmıştır. Ancak bu tekniklerin çoğu, boyaların biyolojik olarak parçalanmaması nedeniyle çok başarılı olmamışlardır [6]. Tüm bu metotlar; eksik bertaraf, yüksek reaktif ve zehirli çamurun enerji üretimi veya diğer atık ürünler, yüksek sermaye-işletme maliyetleri, hizmet yoğunluğu gerektirmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu açıdan, adsorpsiyon konvansiyonel su arıtma tesislerine verimli ve uygun maliyetli bir alternatif

olarak ortaya çıkmıştır [7, 8]. Adsorpsiyon ayrıca zararlı maddelerin oluşumuna yol açmaz. Karbon bazlı materyaller kullanılarak adsorpsiyon, sudan renk ve organik maddenin giderilmesi için çok yaygın bir yöntemdir. Aktif karbon tercih edilen bir adsorban olmasına rağmen uygulaması, yüksek maliyeti nedeniyle sıklıkla kısıtlanır. Daha ucuz, geleneksel olmayan karbon bazlı malzemeler alternatif olarak incelenmiştir. Endüstrilerden ve tarımdan biyosorbant olarak kullanılan doğal materyaller ve atık malzemeler, ucuz adsorbanlar olarak kullanılmıştır [9]. Pek çok çalışma, organik maddelerin adsorpsiyonu nedeniyle aktif karbon üretmek için atık materyalleri işlemiştir [10, 11]. Biyokütle ve diğer atıklardan; zeytin çekirdekleri [12], bambu tozu, hindistan cevizi kabuğu, yer fıstığı kabuğu, pirinç kabuğu ve saman [13, 14], zeolit [15], mısır koçanı [16], zeytin tohumu atığı [17], şeftali çekirdekleri [18], ve badem kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve kayısı çekirdekleri [19] gibi çok çeşitli karbonlar hazırlanmıştır. Ayrıca alternatif olarak, aktive edilmemiş kömürler ve benzer karbon bazlı materyaller, örneğin toz kömürler [20], bataklık bitkisi kökü [21], ve bataklık kömürü (turba) [22], adsorban olarak incelenmiştir. Düşük maliyetli karbon bazlı malzemenin, adsorban olarak kullanılmasının önemli bir faydası, hala bir yakıt olarak kullanılabilmesi ve böylece bertaraf sorunlarının üstesinden gelinebilmesidir [23]. Linyit kömürleri ve kahverengi kömürler adsorptif özellikleriyle iyi bilinmektedir. Sadece ağır metallerin değil, aynı zamanda organik kirleticilerin ve atık sudan gelen renklerin veya boyaların giderilmesi için de adsorban olarak linyit kullanımı çalışmaları olmuştur [21, 24, 25]. Türkiye'nin hemen hemen tüm bölgelerinde linyit rezervlerinin bulunması ve zengin linyit yataklarına sahip oluşu, linyit kömürlerinden elde edilebilecek adsorplayıcıların kolay temin edilebilir ve maliyetli olması açısından önemlidir. Birkaç çalışma linyiti adsorban olarak kullanmıştır [26, 27, 28].

Bu çalışmada seçilen boyar madde, endüstride yaygın olarak kullanılan ve uygun adsorplanma kapasitesine sahip metilen mavisi (MM) boyar maddesidir. Metilen mavisi katyonik boyar maddesi çoğunlukla pamuk, ipek ve ahşap boyaması için kullanılır. MM insan sağlığını; gözlerin yaralanmasına, solunum zorluğuna, aşırı terlemeye, zihinsel karışıklığa neden olabileceğinden rahatsız edebilir. Bu nedenle, bu tür boyaların sulardan uzaklaştırılması için ekonomik ve etkili yöntemler bulmak artan bir ilgi odağı olmuştur [29, 30]. Bu nedenle, bu çalışmada metilen mavisi adsorbat olarak seçilmiştir. Bununla birlikte, Eğirdir yöresine ait linyit kömürlerinin adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için metilen mavisini bir model bileşik olarak kullanan pek rapor bulunmamaktadır.

Yapılan kaynak araştırmaları çerçevesinde gerçekleştirilen bu çalışmanın ana amacı, linyit

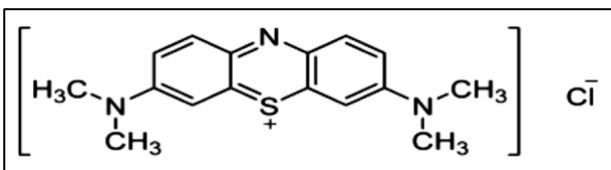
kömürlerine fizikokimyasal işlemler uygulanarak gözenekli katı elde etmek ve elde edilen adsorbent ile sentetik olarak hazırlanan renkli boya çözeltisinden boyar maddeyi adsorplama kapasitesini ortaya koymaktır. Çalışma kapsamında ilk olarak, ham olan linyit kömürlerine hiçbir muamele yapılmadan adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra adsorplayıcı madde (liniyit)  $ZnCl_2$  (çinko klorür) ile kimyasal olarak muamele edilerek, gözenek yapısının artırılması ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Sonrasında ultrasonik dalga ve linyit kömürleri birlikte kullanılarak, boyar madde giderimindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında karıştırma hızı, pH, karıştırma süresi, adsorban dozu miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerin etkileri araştırılarak yorumlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygulanarak, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon kinetiği de incelenmiştir. Hazırlanan adsorbentlerin Fourier Transform Infrared Spektroskopisinde (FTIR) spektrumları alınarak, yapısal analizleri ve yüzey karakterizasyonu (BET) analizleri yaptırılmıştır. Aynı örneklerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) resimleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Boya çözeltisinin hazırlanması

Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S.H_2O$ ), bazik mavi bir boyar maddedir. CI sınıflandırma numarası 52015'dir. Metilen mavinin aromatik kısmı azot ve sülfür atomları içerir. Pelekani ve Snoeyink tarafından yapılan değerlendirmelere göre metilen mavisi moleküler özellikleri: molar kütle 319.85 g/mol, molar hacim 241.9  $cm^3/mol$ , genişlik 14.3 Å, derinlik 6.1 Å, kalınlık 4 Å ve moleküler çap 0.8 nm'dir. Metilen mavisi suda (4g/l), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan bir boyar maddedir [23, 31, 32]. Metilen mavisinin yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir.

Katyonik bir boya olan metilen mavisi, toz kristallerden oluşur ve kokusuzdur. Deneysel çalışmalarda, stok boya çözeltisi 0,1 gr boya 1 L saf su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Sonrasında içerisinde var olabilecek safsızlıkların uzaklaştırılması için filtre edilmiştir. Renk analizlerinin yapılabilmesi için kullanılan boyar maddenin etkin dalga boyu belirlenmiştir. Dalga boyu tarama işlemi sonunda 664 nm dalga boyu MM için tespit edilmiştir.



Şekil 1. Metilen mavisinin yapısı [23].

## 2.2. Numunelerin hazırlanması ve karakterizasyonu

### 2.2.1. Ham kömürün sorbent olarak hazırlanması

Desikatörde bekletilen kömür örneklerinden belli bir miktar alınarak, pH değeri HCl ile 1'e getirilen çözelti içerisinde 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu şekilde, düşük pH değerinde içinde bulunan safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Bundan sonraki aşamada kömürden asiti uzaklaştırmak için saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemine, yıkama suyunun pH değeri 5,5 civarına gelene kadar devam edilmiştir. Yıkama işleminden sonra linyit kömürler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra kömürler, belli boyuta kadar havanda tanecik çapı küçültülmüştür. Hammaddenin tanecik boyutunun, üretilen adsorbentin yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi önemli özellikleri üzerine etkisi vardır. Ayrıca yapılan çalışmalarda homojenliğin sağlanması için mümkün olduğunca tane çaplarının sabit tutulması gereklidir. Bunun için öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminde 355 mikron gözenek çapına sahip elek kullanılmıştır. Eleğin altına geçen malzeme adsorbent olarak kullanılmasının yanı sıra, sonraki aşamalarda elde edilen adsorbent hazırlamada da kullanılmıştır.

### 2.2.2. Çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile muamele edilmiş sorbentin hazırlanması

Literatürde linyit kömürünün kimyasal olarak aktive edilmesinde çinko klorür oldukça sık kullanılmıştır. Çalışma kapsamında linyit kömürü çinko klorür ile muamele edilmiştir. Bunun için bir önceki aşamada hazırlanan kömürler %1'lik çinko klorür çözeltisi içine bırakılmıştır. Oda sıcaklığında 24 saat ara ara karıştırılarak bekletilmiştir. Bu süspansiyonun çinko klorür/liniyit kömür oranı 1:2'dir. Sonrasında kömür süspansiyondan ayrılmıştır. 105 °C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulan linyit kömürleri belirli boyutlara kadar öğütülmüştür. Öğütme işlemi için 355 mikron gözenek çapına sahip elek kullanılmıştır. Bu şekilde eleğin altında kalan kısım deneysel çalışmalarda boyar madde giderimi için kullanılmıştır.

### 2.2.3. Çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile muamele edilen sorbente sonik dalga uygulanması

Çalışma kapsamında, adsorbentin yüzey alanına sonik dalganın etkisini belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için  $ZnCl_2$  çözeltisi içerisine 1:2 oranı sağlanacak şekilde kömür örnekleri eklenmiştir. Oluşan karışımın içerisine ultrason cihazının probu sokularak, 20 kHz frekans ve 750 W gücün %25'i kullanılarak 1 saat ara ile dört kez, 20 dakika sonik dalga verilmiştir. İşlemler tamamlandıktan sonra adsorbentler çözelti içerisinde belli bir süre bekletilmiştir. Bekleme işlemi

sonrasında, adsorbentler dikkatli bir şekilde süzülerek kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

### 2.3. Deneysel çalışmalar

Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için 1 L saf su çözeltisi içerisinde 0,1 gr metilen mavisi çözülmüştür. Metilen mavisinin çözeltide tamamen çözünmesi için manyetik karıştırıcıda 300 rpm hızda belirli bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan stok çözeltiden 1-2-3-4-5-6-7 mg/l boya konsantrasyonu olacak şekilde seyreltmeler yapılmıştır. Hazırlanan numuneler spektrofotometrede (Hach DR 5000) 664 nm dalga boyunda okunarak absorbans değerleri elde edilmiştir. Elde edilen absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği elde edildikten sonra, çeşitli yöntemlerle üretilen kömürlerle metilen mavisi boyasının adsorpsiyon performansını belirlemek için deneysel çalışmalara başlanılmıştır. Her adsorbent numunesi ile optimum karıştırma hızı, optimum pH, optimum denge süresi, optimum doz ve dozların farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Optimum karıştırma hızı adsorpsiyon deneyleri için, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l olan boyar madde çözeltisinden 50 ml'lik viallere metilen mavisi çözeltileri doldurulmuştur. Optimum karıştırma hızı çalışmaları, boyar madde çözeltisinin kendi pH değeri ile gerçekleştirilmiştir (pH 6). Daha sonra 50 ml'lik viallerin her birinin içine 0,25 gr ham kömür örneği ilave edilmiştir. Örnekler, 20 °C sıcaklıkta ve karıştırma hızları her bir deney için 100, 150 ve 200 rpm'de orbital inkübatörde 2 saat karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra numuneler filtre edilmiştir. Adsorbentler için optimum karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri adsorpsiyon deneyleri için, çözeltilerin pH değerleri pH-metre ile her bir deney için 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Numunelerin pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Daha sonra 50 ml'lik viallerin her birine 0,25 gr kömür örneği konulmuştur. Numuneler 20 °C'de ve karıştırma hızı 150 rpm'de sabit kalacak şekilde orbitalde inkübatörde 2 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ham kömür deneyleri için numuneler pH değeri 11'e ayarlanmıştır. ZnCl<sub>2</sub> ve sonik dalga ile gerçekleştiren adsorpsiyon deneylerinde ise yine aynı yöntemler uygulanmıştır. Optimum pH değeri olarak, her iki deney setinde numunelerin başlangıç pH değerleri seçilmiştir. Optimum temas süresi adsorpsiyon deneyleri için, boyar madde çözeltisinden 10 adet 50 ml'lik viallere metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri pH-metre ile optimum pH olarak seçilen değere ayarlanmıştır. Daha sonra içine 0,25 gr adsorbent örnekleri konulmuştur. Numuneler 20 °C sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızında orbitalde inkübatörde karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında 5, 10, 15, 30, 60,

90, 120, 240, 360 ve 720. dakikalarda numuneler alınmıştır. Filtreleme işlemi yapıldıktan sonra UV-Visible cihazı ile absorbans değerleri okunmuştur. Adsorbentler için optimum temas süresi 240 dk olarak belirlenmiştir. Adsorbent dozu adsorpsiyon deneyleri için, 50 ml'lik viallerin her birinin içine sırasıyla 0.005, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5 gr adsorbent örneği konulmuştur. Örnekler, 20 °C sıcaklık ve karıştırma hızı 150 rpm'de orbital inkübatörde optimum temas süresinde karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra numuneler fitreden geçirilmiştir. Dozların farklı sıcaklıklarda boya giderimine etkisinin araştırılması için, çözeltilerin pH değerleri, optimum pH olarak seçilen değere ayarlanmıştır. Daha sonra 50 ml'lik viallerin her birinin içine sırasıyla 0.005, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5 gr kömür örneği konulmuştur. Örnekler, sıcaklık 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C'de ve karıştırma hızı 150 rpm'de orbital inkübatörde optimum temas süresinde karıştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra numuneler fitreden geçirilmiştir. ZnCl<sub>2</sub> ve sonik dalga ile elde edilen adsorbentler için de aynı işlemler gerçekleştirildi. Spektrofotometrede absorbans değerleri okunan deneysel bulguların daha iyi anlaşılması ve yorumlanmasının kolaylaşması açısından, adsorplama yüzdesi miktarları denklem (1) eşitliğiyle ve birim adsorban başına düşen metilen mavisi adsorplama kapasitesi değerleri ise denklem (2) eşitliği ile aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\%Ad=(C_0-C_e)/C_0*100 \quad (1)$$

$$q_e=(C_0-C_e)v/w \quad (2)$$

Burada; q<sub>e</sub>, adsorbent tarafından adsorplanan boya miktarını (mg/g), C<sub>0</sub> ve C<sub>e</sub>, sırasıyla giriş ve denge boya konsantrasyonunu (mg/l), v, çözelti hacmini (ml), w, kullanılan adsorbentin kütlesini (g) ifade eder [33].

## 3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

### 3.1. Malzeme yüzeyi karakterizasyonu (BET analizi)

Adsorbentlerin en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Adsorbentlerin yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntemdir [34]. Çalışma kapsamında, ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilmiş kömür örneklerinin yüzey karakterizasyonu için BET yüzey alanı ölçümleri yaptırılmıştır. Amaç, yapılan muamele işlemlerinin yüzey alanına olan etkisini belirlemektir. Yüzey alanı ölçümleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'da yaptırılmıştır. BET yüzey alanı ölçümleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 1'de gösterilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde neredeyse tüm adsorbentler için

oldukça düşük yüzey alanları görülmektedir. Ham kömür yüzey alanı  $0,6187 \text{ m}^2/\text{g}$  olup, hazırlanan karbonlar içerisinde en düşük yüzey alanına sahiptir. Ham kömürün,  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilmesi sonucu yüzey alanı  $0,6290 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak analiz edilmiş ve ham kömüre göre daha yüksek alana sahiptir. Ham kömürün,  $\text{ZnCl}_2$  ve sonik dalgaya maruz bırakılması sonucu ham kömüre göre yüzey alanında artış gözlemlenmiş, fakat  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele sonucunda elde edilen yüzey alanına göre aşırı bir değişim gözlemlenmemiştir. Kömürlerin sonik dalga ile işlemlerinde yayılan ses dalgaları akustik bir enerji oluşturarak, sıcaklık ve basınçla oluşan kavitasyon kabarcıkları ile kavitasyon enerjisi ortama yayılır. Oluşan bu enerji sayesinde kömürün yüzey alanında artışlar ve por çaplarında da büyümeler gerçekleşir. Bu çalışmada, BET yüzey alanı ve kömür numunesinin toplam gözenek hacmi, linyit örneğinin ağırlıklı olarak mikro gözenekli olduğunu göstermektedir.  $\text{ZnCl}_2+700 \text{ }^\circ\text{C}$  yakma ile elde edilen kömürün yüzey alanı diğer tüm karbonlara göre daha yüksektir. Fakat Tablo 1'de ortalama gözenek boyutu kısmı incelendiğinde, hazırlanan bu adsorbentin ortalama gözenek boyutunun diğer adsorbentlere göre düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, boyar madde moleküllerinin tam olarak adsorbentin gözeneklerine nüfuz edemediği düşünülmüştür. Bu nedenle çalışmada, bu aktif kömür ile deneysel çalışmalar yapılmasına rağmen, yüksek verimler elde edilemediğinden adsorbent olarak kullanılmamıştır. Yine de bu adsorbentin SEM, FTIR ve BET analizleri yaptırılarak incelenmiştir.

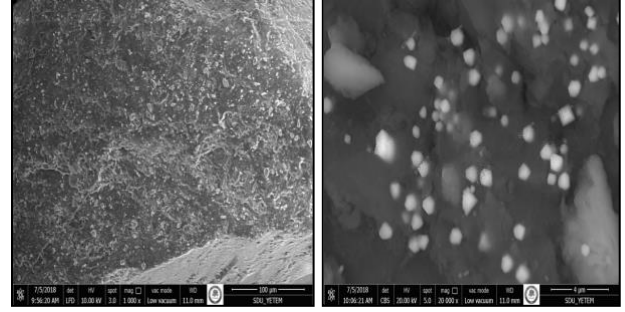
**Tablo 1.** Ham ve işlenmiş sorbentlerin fiziksel özellikleri

| Sorbentler                    | Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Gözenek Hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Gözenek Boyutu (nm) |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------|
| Ham Kömür                     | 0,6187                                | 0,0012                                   | 8,18                |
| $\text{ZnCl}_2$ ile Muamele   | 0,629                                 | 0,0023                                   | 15,01               |
| $\text{ZnCl}_2$ +Sonik dalga  | 0,6229                                | 0,0021                                   | 13,63               |
| $\text{ZnCl}_2$ +Yakma+Yıkama | 34,9814                               | 0,0401                                   | 4,58                |

### 3.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri

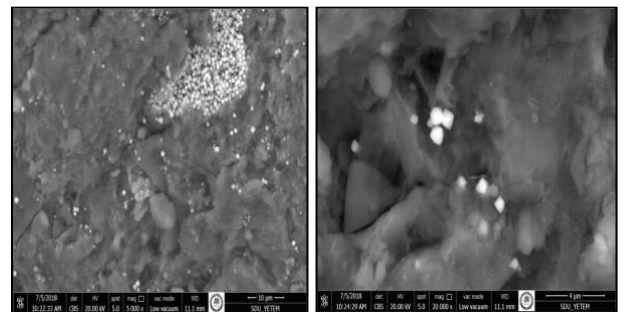
Eğirdir'den temin edilen linyit kömürlerinden, çeşitli aşamalarla hazırlanan adsorbentlerin yüzey dokularını ve gözenekliliğini incelemek için numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri çekilmiştir. SEM analizleri, Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezine (YETEM) yaptırılmıştır. Kullanılan yöntemlerin etkisini belirlemek için iki farklı büyütme oranına bağlı SEM resimleri yan yana gösterilmiştir. Bu amaçla elde edilen dört adsorbent malzemesinin SEM görüntüleri Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'de gösterilmiştir. Ham kömür örnekleri sadece HCl asitte 24 saat bekletilip bol saf su ile yıkanarak, içerisindeki kirlilik ve safsızlık oluşturan maddelerin giderimi sağlanmıştır. Şekil 2'de herhangi bir işlem

uygulanmayan ham kömür örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil incelendiğinde ham kömür yapısının oldukça düz, homojen ve yer yer hafif çatlakların ve yarıkların olduğu görülmektedir. Fakat ham kömürün SEM görüntülerinden gözenekli oluşumunun az olduğu açıktır. Bu yüzden yüzey alanı düşüktür. Gözenek oluşumunun az olmasına bağlı olarak ham kömürün gözeneklerine boya adsorpsiyonu zor ve uzun sürede gerçekleşmiştir.



**Şekil 2.** Ham kömür örneğinin  $\times 1000-20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

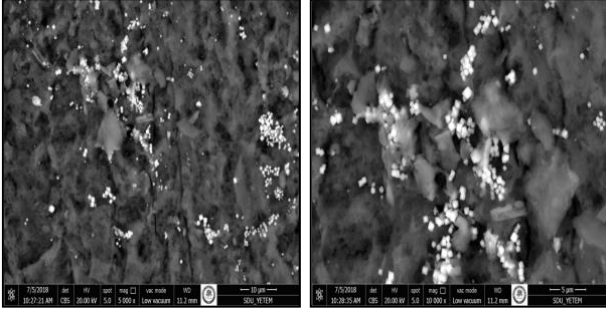
Şekil 3'de  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilen kömür örneğinin  $\times 5000-20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri gösterilmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere adsorbentin dış yüzeyi fazla sayıda boşluklardan oluşmuştur. Adsorbent yüzeyindeki boşlukların  $\text{ZnCl}_2$  ile doldurulduğu ve aktivasyon sırasında adsorbent yüzeyinde meydana gelen bu boşlukların oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bu görüntülerde adsorbent yapısının biraz daha düzensiz ve pamuksu bir görünüm aldığı tespit edilmiştir. SEM analizleri ile elde edilen görünümünden adsorbent yüzeyinin fiziksel morfolojisi  $\text{ZnCl}_2$  aktivasyon sonucu ham kömür örneklerine göre, iyi bir gözenek gelişimine neden olduğunu göstermiştir.



**Şekil 3.**  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilen kömür örneğinin  $\times 5000-20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

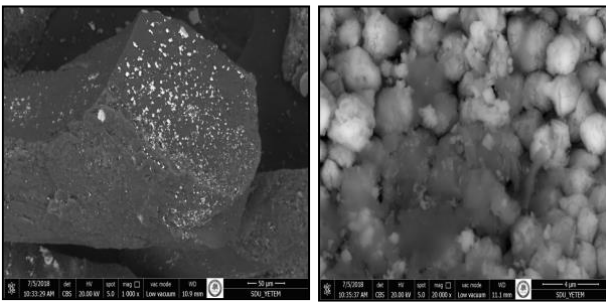
Şekil 4'de ham kömürün  $\text{ZnCl}_2$  çözeltisi içerisinde sonik dalga ile muamele edilerek elde edilen adsorbentin SEM görüntüsü mevcuttur. Resimlere bakıldığında farklı şekil ve boyutlarda gözenek oluşumu gerçekleşmiş olup, sonik dalga kavitasyonlarının oluşturduğu küçük porlar ve diğer adsorbentlerin SEM görüntülerine göre mevcut porlarda genişleme gözlenmiştir. Nispeten pürüzsüz ve hafif gözenek yapısına sahip olan ham kömüre göre, sonik dalganın etkisiyle oluşan geniş oyuklar ve

bazı çıkıntılar ile pürüzlü bir yüzey oluşumu gözlemlenmiştir. Bu boşluklar ve çıkıntılar, büyük boya moleküllerini barındırabilen boya adsorpsiyonu için önemlidir [35].



**Şekil 4.** ZnCl<sub>2</sub>+Sonic dalga ile muamele edilen kömür örneğinin  $\times 5000$ - $10000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Şekil 5'de ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile elde edilen kömür örneğinin  $\times 1000$ - $20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri gösterilmiştir. Hazırlanan bu malzeme ile adsorpsiyon çalışmaları denenmiş fakat yüksek miktarda boyar madde giderimi elde edilemediğinden dolayı, bu karbon ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmemiştir. Fakat yine de hazırlanan bu malzemenin SEM, FTIR ve BET analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar kaydedilmiştir. Resimler incelendiğinde karbon yüzeyinde pamuksu, düzensiz ve bozulmuş yapılar görülmektedir. Spesifik yakalama miktarlarında aşırı artış görülmemesinin sebebi olarak, karbonların yüzey alanlarında yeteri kadar artış elde edilememesi ve deneysel çalışmalarda tercih edilen boyar maddenin sorbentin sertliğinden ve gözenek boyutunun diğer adsorbentlere göre daha küçük olmasından dolayı, hazırlanan malzemelere tamamen nüfuz edilememesi olarak düşünülmüştür.



**Şekil 5.** ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile elde edilen kömür örneğinin  $\times 1000$ - $20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

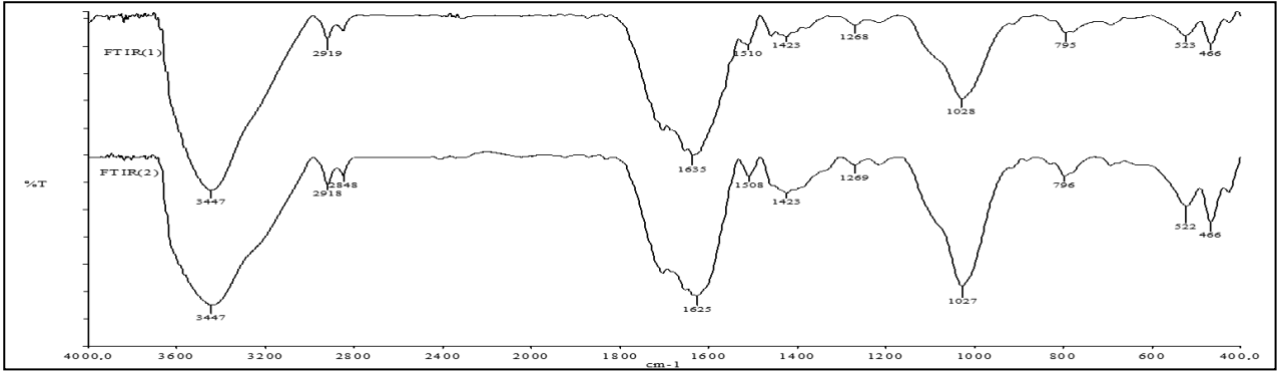
### 3.3. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analizleri

Bir moleküldeki bağlar, özellikle fonksiyonel grupların yapısı ve cinsi hakkında Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analizleri önemli bilgiler vermektedir. FTIR analizleri, malzemelerin bağlanma davranışını açıklar [36]. Çalışma kapsamında FTIR analizleri, Isparta Süleyman

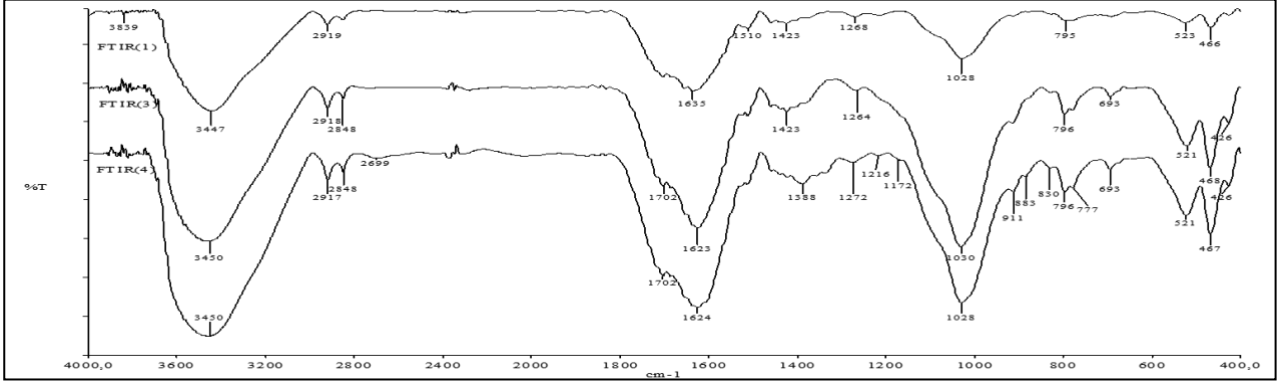
Demirel Üniversitesi YETEM'de yapılmıştır. Çalışma kapsamında, normal sıcaklıkta metilen mavisi adsorpsiyonundan önce ve sonra linyit numunelerinin FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR analizlerinin gerçekleştirilme amacı, hazırlanan adsorbentlerin yüzeyindeki fonksiyonel grupları ve boya tutmada etkin olan grupları belirlemektir. Ham kömür örneğinin, ham halde (FTIR 1) ve boya tutmuş halde (FTIR 2) spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3) ve ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömürün boya tutmuş halde (FTIR 4) spektrumları Şekil 7'da gösterilmiştir. Şekil 8'de ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3), ZnCl<sub>2</sub>+Sonic dalga ile muamele edilmiş kömürün ham halde (FTIR 5) ve boya tutmuş halde (FTIR 6) spektrumları sunulmuştur. Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3), ZnCl<sub>2</sub>+Sonic dalga ile muamele edilmiş kömür (FTIR 5), ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile elde edilen kömürün, ham halde (FTIR 7) ve boya tutmuş halde (FTIR 8) spektrumları Şekil 9'da verilmiştir. 3700-3000 cm<sup>-1</sup> hidroksil gruplarına [37], 3000-2700 cm<sup>-1</sup> alifatik hidrokarbon gruplarına [38, 39]; oksijen içeren fonksiyonel gruplara 1800-1000 cm<sup>-1</sup> [40] ve aromatik halka ile ilgili yer değiştirmelere 900-700 cm<sup>-1</sup> dayandırılır [41].

Spektrumlar 400 ile 4000 cm<sup>-1</sup> arasında bir çözünürlükte kaydedilmiştir. Tüm şekillerdeki spektrumların ilk kısımlarında küçük pikler görülmektedir. 3700-3000 cm<sup>-1</sup> gözlenen pikler -OH (hidroksil) gruplarını içermektedir. Bu durum genellikle kömür yapısında bulunan nemin varlığına bağlı olarak, linyitin kızılötesi spektrumunda serbest hidroksil grubu ve hidroksil bağı görülmesine neden olmaktadır. Fakat bunlar, linyitin moleküler yapısını oluşturmaya yardımcı olmaz ve analizin geri kalanı için göz ardı edilebilir [42]. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılarıdır [43]. Kömürdeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar arasında karboksil, hidroksil, kuinon, metoksil ve eter grupları bulunur [42]. Şekil 6, Şekil 7 ve 8'de hazırlanan adsorbentler için ham ve boya tutmuş halde (FTIR 1, FTIR 2, FTIR 3, FTIR 4, FTIR 5 ve FTIR 6) spektrumları gösterilmiştir. 3800 cm<sup>-1</sup> bandında görülen pikler C-H gerilimlerinden, 3700 cm<sup>-1</sup> bandında görülen pikler serbest -OH gruplarından kaynaklanmaktadır 3400 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen pikler fenolik O-H gerilme bandından ileri gelmektedir [44, 45, 46]. Hazırlanan ilk üç adsorbentte, boya tutma işlemlerinden sonra bu piklerde neredeyse değişiklikler gözlemlenmemiştir. 3000-2700 cm<sup>-1</sup> bant sayısının esas olarak metil ve metilene karşılık geldiği ifade edilebilir. Kömürün yapısını anlamada bu alan çok önemlidir. 3000-2700 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığındaki karşılık gelen piklerin bileşimi neredeyse tamamen alifatik gelen piklerin halkalardaki metil ve metilen titreşimlerinden türetilmiştir [42]. 2900 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler -CH<sub>3</sub>, =CH<sub>2</sub> ve -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> gibi alkil gruplara ait olabilir

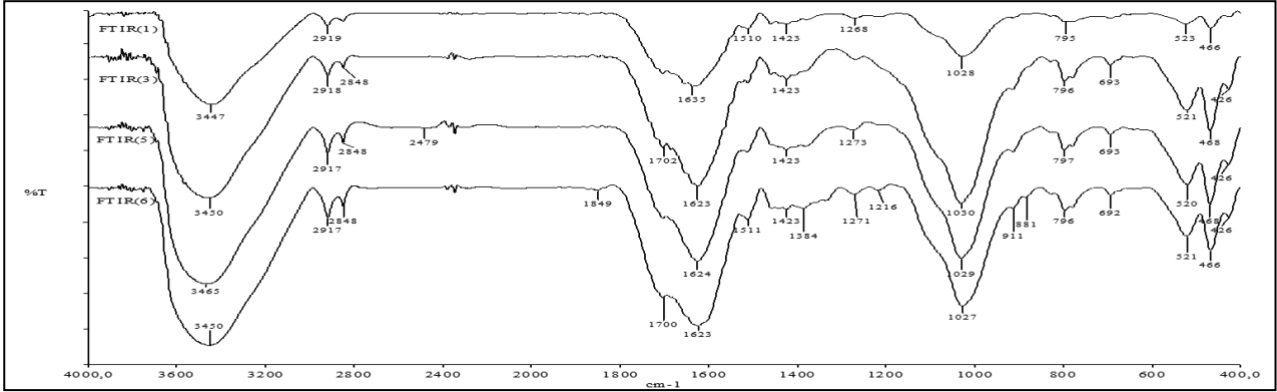




Şekil 6. Ham kömür örneğinin ham halde (FTIR 1) ve boya tutmuş halde (FTIR 2) spektrumları



Şekil 7. Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3) ve ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömürün boya tutmuş halde (FTIR 4) spektrumları



Şekil 8. Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3), ZnCl<sub>2</sub>+Sonic dalga ile muamele edilmiş kömürün ham halde (FTIR 5) ve boya tutmuş halde (FTIR 6) spektrumları

[44]. 2800 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler C-H geriliminden kaynaklanmaktadır [45, 47]. Hazırlanan ilk üç adsorbentte, boya tutma işlemlerinden sonra bu piklerde neredeyse değişiklikler gözlemlenmemiştir.

1900-1700 cm<sup>-1</sup> bandında görülen pikler karboksilik asitlerin varlığından kaynaklanabilir [45]. Yaklaşık olarak 1600 cm<sup>-1</sup>'deki pikler araştırmacılar tarafından tam olarak açıklanmasada esas olarak aromatik C=C titreşimine aittir [36]. Hazırlanan ilk üç adsorbentte, boya tutma işlemlerinden sonra piklerdeki yoğunluklar hemen birbirine yakındır. 1800-1000 cm<sup>-1</sup> fenil eter üzerindeki C-O, en önemli yapıdır, bunu alifatik eter üzerindeki C-O ve son olarak da C=O yani O-C=O takip eder [42]. Genellikle yaygın olarak 1300-1000 cm<sup>-1</sup> arasındaki

bantlar, aromatik halkaların C-H bağlarının düzlemindeki açılma deformasyonuna karşılık gelir ve karboksilik asidin C-O bağının eksenel deformasyona (yaygın olarak 1320 ve 1210 cm<sup>-1</sup> arasında görülür) denk gelir. O-H açılma deformasyonu ve fenollerde C-O eksenel deformasyonu arasındaki etkileşime (genellikle 1260 ve 1180 cm<sup>-1</sup> arasında görünen) ve C-O-H açılmasına dayandırılmıştır. Karboksilik asidin deformasyonu (yaygın olarak 1440 ve 1395 cm<sup>-1</sup> arasında görülür [48]). Çalışmamızda, hazırlanan ilk üç adsorbent için yaklaşık 1400 cm<sup>-1</sup> civarlarındaki piklerde farklılıklar görülmekte ve karboksilik asit C-O-H düzlem içi eğilme veya metoksi ve metilen deformasyon (bozulma) titreşimine rastlanmaktadır. Aromatik hidrojenin toplam hidrojen atomuna oranı, aromatik hidrojen oranıdır ve temel yapısal birimlerin inşası için gereklidir. 900-700 cm<sup>-1</sup> bantları

ise, linyitin aromatik halkalarına karşılık gelmektedir [42]. Hazırlanan ilk üç adsorbentte, boya tutma işlemlerinden sonra piklerdeki yoğunluklar hemen hemen birbirine yakındır. Tablo 2'de Qi vd. (2011), yaptıkları araştırmadan alınan linyitlerin FTIR spektrumunda önemli absorpsiyon bantlarının kimlikleri sunulmuştur.

**Tablo 2.** Linyitlerin FTIR spektrumunda önemli absorpsiyon bantlarının kimlikleri [28]

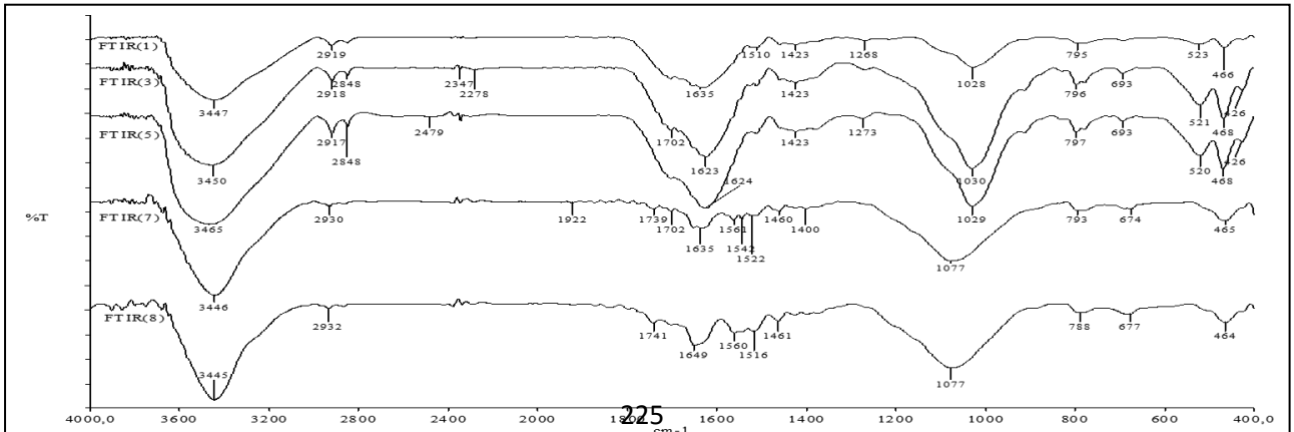
| Bant merkezi (cm <sup>-1</sup> ) | Tayin edilen durumlar  |
|----------------------------------|--|
| 3600-3200                        | Fenolik O-H gerilmesi<br>Karboksilik asit O-H gerilmesi  |
| 2920-2850                        | Metil ve metilen C-H gerilmesi   |
| 1700                             | Karboksilik asit C=O gerdirme<br>Karbonil C=O gerdirme   |
| 1610                             | Aromatik C=C gerilmesi   |
| 1430                             | Karboksilik asit C-O-H düzlem içi eğilme veya metoksi ve metilen deformasyon (bozulma) titreşimi |
| 1260                             | Karboksilik asit ve/veya fenol C-O gerilmesi   |
| 1300-1000                        | Fenol C-O gerilmesi  |

Şekil 9' da ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile muamele edilmiş kömürün, ham halde (FTIR 7) ve boya tutmuş halde (FTIR 8) spektrumları da gösterilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde; ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilmiş kömür örneklerinin spektrumlarından farklı olduğu görülmektedir. Yakma işleminden sonra, diğer adsorbentlere göre daha az pik yoğunlukları gözlemlenmiştir. ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile muamele edilmiş kömürün, FTIR 7 ve boya tutmuş halde FTIR 8 spektrumları karşılaştırıldığında piklerde hemen hemen değişiklikler gözlemlenmemiştir. Bu adsorbent ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmesine rağmen, istenilen giderim verimleri elde edilemediği için bu çalışmada kullanılmamıştır. Fakat yine adsorbentin SEM, FTIR ve BET analizleri yaptırılmıştır. Hazırlanan kömür örneklerine adsorbe edilen metilen mavisi

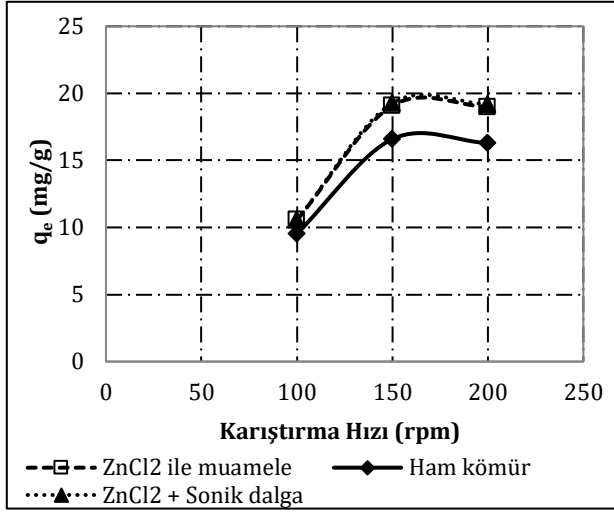
spektrumları da tüm şekillerde gösterilmiştir. Gürses vd. çalışmalarında linyite adsorbe edilen metilen mavisi spektrumunda yeni bantlar gözlemlenmiştir. Metilen mavisini adsorbe eden linyit örnekleri için zayıf bantları 1416-1395 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiş, bunun karboksilat anyonunun simetrik eksenel deformasyonuna bağlanabileceğini ifade etmişlerdir [49]. 1030 cm<sup>-1</sup> civarındaki bantlarda ortaya çıkan güçlü pikin, siloksan (Si-O-Si) bağının varlığının göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Si-O gerdirme bandının kayması ve azaltılmasındaki değişiklikler, boya molekülleri ve siloksan (Si-O) grubu arasında bir etkileşim olduğunu ve silikat minerallerinin metilen mavisi adsorpsiyonuna pozitif bir katkıda bulunduğunu göstermektedir. Sonuçlara göre, bantların frekanslarındaki ve yoğunluklarındaki değişimin, sadece metilen mavisi molekülleri ve kömür yüzeyi arasındaki etkileşimlerle değil, aynı zamanda boya yüklemesinin artmasıyla da ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir [23].

### 3.4. Karıştırıcı hızının ve pH değerinin adsorpsiyona etkisi

Metilen mavisinin, çalışmada hazırlanan adsorbentler yüzeyinde tutunmasına karıştırma hızının etkisini belirleme çalışmaları sonucunda elde edilen veriler Şekil 10'daki grafikte sunulmuştur. Bu şartlarda yapılan çalışma sonucunda, hız arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Optimum hıza ulaşıldıktan sonra da verimde artış gözlemlenmiştir. Optimum karıştırma hızından sonra ise, verimde az miktarda da olsa bir azalma gerçekleşmiştir. Şekil 10'den görüldüğü üzere hazırlanan kömürler ile metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde en etkin hız 150 rpm olarak belirlenmiştir. Hız parametresinin yüksek olduğu durumlarda adsorpsiyonun stabilitesi bozulacağı bilindiğinden, verimin giderek düşmeye başladığı görülmektedir. Çok düşük olduğunda ise adsorbent ile boyar madde tamamen temas edemeyeceğinden ve çökelmeye başlamasından dolayı verimin düşmesine sebep olabilir. Bu yüzden deneysel çalışmalarda karıştırma hızı, verimi etkileyen önemli parametrelerdendir [50].



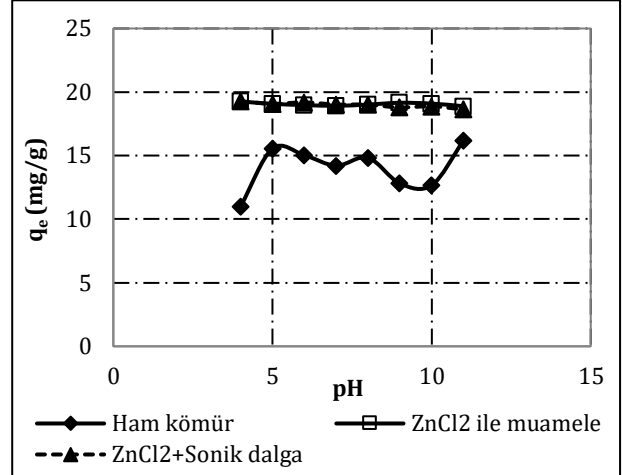
**Şekil 9.** Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3), ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilmiş kömür (FTIR 5), ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile muamele edilmiş kömürün, ham halde (FTIR 7) ve boya tutmuş halde (FTIR 8) spektrumları



**Şekil 10.** Karıştırma hızlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi (adsorbent miktarı 0,25 g, boya konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, temas süresi 120 dk, çözelti hacmi 50 ml, pH; çözeltinin başlangıç pH değeri)

pH değerlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi oldukça önemli bir parametre olduğu için, MM adsorpsiyonunun pH üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Şekil 11'de sırasıyla, boya çözeltisinin pH değişikliği ile ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen karbon ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga yardımıyla hazırlanan sorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi gösterilmiştir. Şekil 11'de görüldüğü üzere ham kömür ile yapılan deneyler sonucunda en yüksek spesifik yakalama değeri pH 11 değerinde gözlemlenirken, adsorplanmadan kalan madde miktarının en yüksek olduğu pH değeri 4 civarı olarak tespit edilmiştir. pH 4 değerinden pH 5 değerine kadar adsorbent boyayı yakalama yüzdesi artarken, pH 5'den sonra pH 7 civarına kadar yakalama yüzdesinde bir azalma gözlemlenmiştir. Daha sonra pH 7'den 8'e kadar hafif artış görülerek, 9 ve 10 pH değerlerine doğru tekrardan azalış olmuştur. Sonuç olarak ham kömür ile yapılan çalışmalarda pH değeri 11'de %80,83 giderim verimi elde edildiğinden pH değeri 11 olarak seçilmiştir. Boya adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi, linyit kömürü ve boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim ile açıklanabilir. Çözeltinin pH'ı arttıkça, elektrostatik etkileşim nedeniyle pozitif yüklü boya kanyonlarının adsorpsiyonunu engelleyen, protonların azalmasına bağlı negatif yüklü adsorbent alanlarının sayısı artar. Asidik pH'ta metilen mavisinin düşük adsorpsiyon veriminin bir başka nedeni, adsorpsiyon bölgeleri için boya kanyonlarıyla rekabet eden aşırı proton iyonlarının varlığından kaynaklanabilir. Sonuçlar, şeker pancarı posası [51], greyfurt kabuğu [52] ve aktif karbon gibi farklı adsorbent ile metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonunun temel pH'ta belirlendiği önceki literatürlerle uyumludur. Ham kömür çalışmalarında pH değerlerindeki bu dalgalanmaların sebebi olarak, kömürün yüzey özellikleri ve moleküllerin adsorbent yüzeyine dağılımından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Diğer iki adsorbent pH

değerlerinin stabil olması da, yapılan muamelelerin adsorbentini daha homojen hale getirmesi şeklinde yorumlanmıştır. ZnCl<sub>2</sub> ile muamele ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga yardımıyla elde edilen kömür örnekleri ile yapılan çalışmalar sonucunda, ham kömür ile yapılan çalışmalardan daha yüksek giderim verimleri elde edildiği gözlemlenmiştir. Her iki adsorbent için pH 4 değerinden 11 değerine kadar adsorplanan metilen mavisinin miktarları yüksek ve giderim yüzdesinin birbirine yakın olmasından dolayı, bundan sonraki çalışmalara numunelerin kendi pH değerlerinde devam edilmiştir.

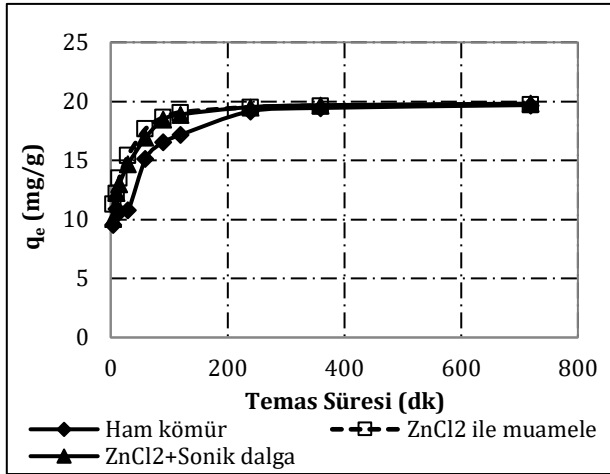


**Şekil 11.** Farklı pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (adsorbent miktarı 0,25 g, boya konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, temas süresi 120 dk, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm)

### 3.5. Temas süresinin ve adsorbent madde dozunun adsorpsiyona etkisi

Metilen mavisinin boyar maddesinin adsorplanma süresinin etkilerini belirlemek ve adsorplama kapasitesini anlamak için 720 dakika boyunca deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sabit pH şartlarında MM boyar madde adsorpsiyon çalışması sonucunda, 720 dk temas süresi içerisinde değişen q<sub>t</sub> değerleri Şekil 12'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, belirli konsantrasyondaki metilen mavisinin çözeltisinden adsorplanan boya miktarı, temas süresi arttıkça arttı ve 120 dk'dan sonrasında ise hafif artışlar olduğu görülmüştür. Bu nedenle optimum karıştırma süresi olarak 240 dk belirlenmiştir. Şekil 12'den görülebileceği gibi, adsorbent üzerine adsorbe edilen boya miktarı zamanla artar ve zaman içinde bir anda çözeltiden daha fazla giderilemeyen sabit bir değere ulaşır. Bu noktada, adsorbentten desorbe edilen boya miktarı, adsorbent üzerine adsorbe edilen boyanın miktarı ile dinamik bir denge durumundadır. Bu denge durumuna ulaşmak için gereken zaman denge süresi olarak adlandırılır ve denge süresinde adsorbe edilen boya miktarı, bu çalışma koşulları altında adsorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesini yansıtır. Çalışmada ham kömür ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde giderim verimi, hazırlanan diğer

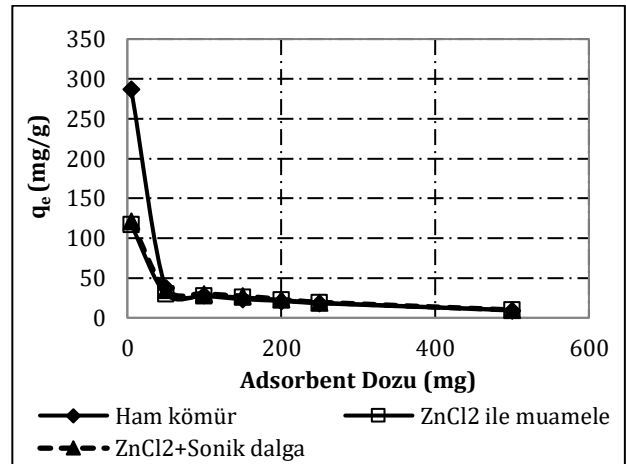
adsorbentler ile yapılan çalışmalarda giderim verimlerinden daha düşüktür. Bunun sebebi olarak sorbentün por çapı ile boya moleküllerinin büyüklüğü arasında bir uyumsuzluk olması şeklinde açıklanabilir. Boya molekülleri, sorbent yüzeyindeki porlardan daha büyüktür ve bu yüzden adsorpsiyon beklenen kadar yüksek olmamıştır. Senthilkumaar vd. çalışmasında, hint keneviri lifinden fosforik asit kullanarak aktif karbon elde etmiştir. Metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için, bu aktif karbon üzerine temas süresinin etkilerini araştırmıştır. Çalışmasının sonunda, çeşitli konsantrasyonlar için adsorpsiyon dengesini 250 dk olarak gözlemlemiştir. Boyaların adsorpsiyonu sırasında boya molekülleri sınır tabakasına ulaşır; daha sonra adsorban yüzeyine yayılmak zorundadırlar, son olarak adsorbanın gözenekli yapısına ulaşırlar. Bu durum, nispeten daha uzun bir temas süresi almaktadır. Sonuç olarak, kullanılan aktif karbonun por genişliği ve boya moleküllerinin büyüklüklerinin adsorpsiyon çalışmalarında önemli olduğunu vurgulamıştır [53]. Kısaca ham kömür,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilmiş karbonlar, MM boyasını sulu solüsyondan adsorbe etmede etkili olduğu fakat dengeye yavaş yavaş ulaştığı açıktır.



**Şekil 12.** Temas sürelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0,25 g, boya konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, ham kömür pH: 11,  $ZnCl_2$  ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

Atıksu arıtma işlemlerinde ekonomik olarak uygun olan minimum adsorban dozunu belirlemek için birçok çalışma, hem anyonik hem de katyonik boyaların giderilmesinde çeşitli sorbent dozlarının etkinliğini araştırmıştır. Hazırlanan adsorbent numunelerinin MM denge adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi Şekil 13'de sunulmuştur. Sonuçlara bakıldığında, genel olarak adsorplayıcı maddeler gibi hazırlanan üç kömür örneği için de düşük dozlarda daha az adsorplama verimi (%) gözlemlenmiştir. Şekil 13'de görüldüğü üzere, adsorban miktarı arttıkça  $q_e$  değerinin azaldığı görülmektedir. Artan adsorbent dozu ile adsorbentün gramı başına adsorplanan boya madde miktarının  $q_e$  azalması

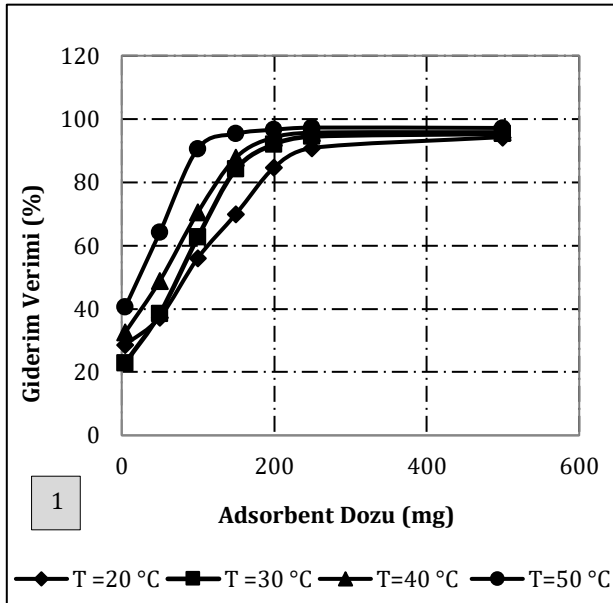
birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Çünkü adsorpsiyon dozu arttıkça aslında adsorplanan boya madde miktarı artmakta fakat adsorbentün birimi başına hesaplandığı zaman  $q_e$  değeri yani birim adsorpsiyon daha az çıkmaktadır. Bunun yanı sıra, adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon değerindeki azalma, süreç içerisinde adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin boya madde iyonları tarafından doyurulmadan kalmasına bağlı olabileceği de bilinmektedir [54, 55]. Bunun sebebi, Vadivelan ve Kumar'ın yaptıkları çalışmada açıkladıkları üzere, belirli bir miktar adsorbanın ancak belirli bir miktar boyayı adsorbe edebilmesidir [56]. Deneysel çalışmalar sabit boya konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarının artışıyla birlikte ortamdaki adsorban miktarına oranla boya madde konsantrasyonunda azalmalar olmuştur. Bu durumda adsorbent madde daha az boya madde iyonları ile temas ederek, adsorbantaki aktif yerler doyurulmadan kalmasına sebep olabilir. Boya moleküllerini adsorplayan madde dozu arttıkça adsorbentlerin giderim veriminde ise (%) artış gözlemlenmiştir. Çünkü adsorplayıcı miktarı arttıkça adsorpsiyona uygun olan yerler artmış ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon giderim verimi yüzdesinde artış görüldüğü tespit edilmiştir. Ancak kullanılan adsorplayıcı madde dozunu daha fazla arttırmak adsorpsiyon veriminde çok büyük artışlar göstermeyeceği düşünülmüştür. Bu durumda da adsorpsiyon verimindeki artışın azalamaya başladığı nokta optimum doz olarak kabul edilebileceği belirlenmiştir. Bu bulgular genel olarak beklenen sonuçlardır. Kısaca ham kömür,  $ZnCl_2$  ile muamele ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilmiş karbonlar, MM boyasını sulu solüsyondan adsorbe etmede etkili olduğu fakat, kullanılan doz miktarlarının incelenen bazı literatür çalışmalarından fazla olduğu açıktır. Bu durumda, kömür örneklerinin yüzey alanlarının ve por çaplarının tam olarak geniş olmadığı fakat, yine de adsorpsiyon proseslerinde boya giderim çalışmaları için kullanılabilirliği düşünülmektedir.



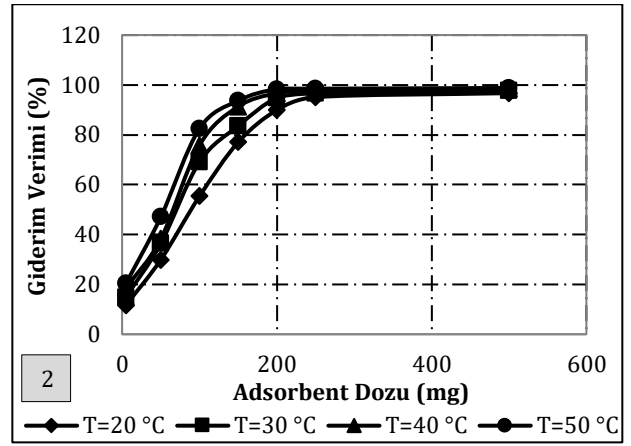
**Şekil 13.** Adsorbent dozlarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, temas süresi 240 dk, ham kömür pH: 11,  $ZnCl_2$  ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

### 3.6. Dozların farklı sıcaklıklarda adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, herhangi bir adsorpsiyon işleminin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirlemek için enerji ve entropi değerleri dikkate alınmalıdır [57]. Çalışmada, adsorbentün birim kütlesi başına adsorplanan MM miktarına sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, önceki deneylerden elde edilen optimum şartlar altında ve farklı dozlarda 20-30-40-50 °C sıcaklıklarda deneysel çalışmalar yapılmıştır. Şekil 14 ve Şekil 15 incelendiğinde, ham kömür ve ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür ile yapılan deneysel çalışmalarda artan doz miktarı ve sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon veriminde artışlar gözlemlenmiştir. 250 mg doz miktarına kadar giderim verimi sürekli arttığı, bu seviyeden sonra da sabit bir şekilde devam ettiği tespit edilmiştir. Sıcaklığa dair yapılan deneylerin sonuçları bize adsorpsiyon değişimlerinin yanında adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyonun enerjisinin yani adsorpsiyonun endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyon olup olmadığını bilgisini verir. Grafiğe göre sıcaklık artışı ile adsorbe olmuş boyar madde miktarının artması, prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Bu sıcaklık artışı, boyar madde moleküllerinin kinetik enerjisinin ve yüzey aktivitesinin artması nedeniyle olabilir. Benzer çalışmalar literatürde mevcuttur. Ayrıca çeşitli adsorbentler üzerinde MM'nin adsorpsiyonu için benzer endotermik prosesler Guyava yaprakları [58] ve kaolinit [59] için belirlenmiştir. Bu çalışmada da üç farklı şekilde hazırlanan adsorbentlerde, sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon verimi düzenli bir şekilde artış göstermiştir.

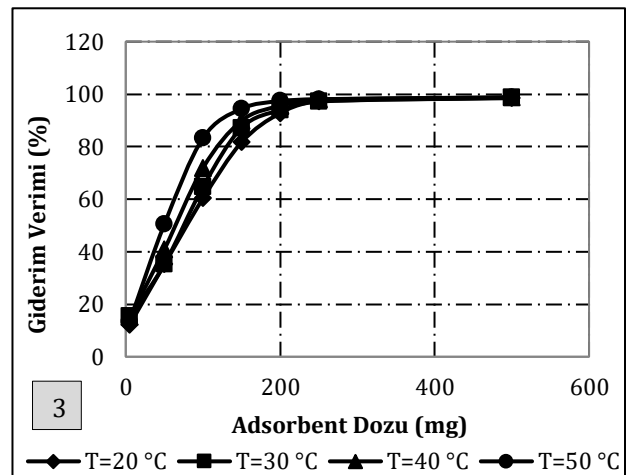


**Şekil 14.** Metilen mavisi için 20-30-40-50 °C sıcaklıklarına karşı verim grafiği (Ham kömür) (boya konsantrasyonu 100 mg/l, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, temas süresi 240 dk, ham kömür pH: 11, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)



**Şekil 15.** Metilen mavisi için 20-30-40-50 °C sıcaklıklarına karşı verim grafiği (ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür) (boya konsantrasyonu 100 mg/l, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, temas süresi 240 dk, ham kömür pH: 11, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

Sonik dalga yardımıyla hazırlanan adsorbent ile yapılan sıcaklık çalışmalarından gözlemlenen giderim verimleri Şekil 16'da verilmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi sıcaklığın etkisi dimer türlerin monomer türlerine dönüşüm hızını da etkilemektedir. Sıcaklığın artmasıyla çözeltideki dimerik türler daha fazla monomerik türlere dönüştüğü için adsorbat MM tanecik boyutunda bir azalma meydana gelir ve böylelikle adsorbe edilebilecek türlerin sayısında bir artış olduğundan dolayı adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla artar şeklinde açıklanabilir [60]. Sıcaklık, adsorpsiyon prosesinde iki ana etkiye sahiptir. Sıcaklığın artırılması, çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı, adsorbat moleküllerinin, dış sınır tabakası boyunca ve adsorban partikülün iç gözeneklerinde yayılma oranını arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca, değişen sıcaklık, belirli bir adsorbat için adsorbanın denge kapasitesini değiştirecektir [61, 62].



**Şekil 16.** Metilen mavisi için 20-30-40-50 °C sıcaklıklarına karşı verim grafiği (ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilen kömür) (boya konsantrasyonu 100 mg/l, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, temas süresi 240 dk, ham kömür pH: 11, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

### 3.7. Kinetik çalışmalar

Adsorbentin davranışını anlamak ve adsorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını incelemek ve ayrıca deneysel verileri test etmek için çeşitli kinetik modeller mevcuttur. Bu modeller; pseudo birinci derece, yalancı ikinci derece, parçacık içi difüzyon modeli ve Elovich modelleri gibi çeşitli modeller kullanılmıştır. Pseudo I derece kinetik model, adsorpsiyon oranının, adsorban üzerindeki aktif adsorpsiyon alanlarının sayısı ile doğru orantılı olduğunu varsayar. Pseudo II. derece kinetik model, adsorpsiyon sürecinin hız belirleyici adımını ve adsorbat ile adsorban arasındaki bağların yapısını tarif etmektedir [63]. Buna göre, Pseudo birinci dereceden kinetik model denklem 3'deki gibi ifade edilmektedir [64].

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

Burada  $q_e$  ve  $q_t$ , denge sırasında veya herhangi bir zamanda adsorbe edilen boya miktarını (mg/g),  $t$  (dakika), ve  $k_1$  ise, Pseudo birinci mertebeden sorpsiyonun denge ( $1/dk$ ) sabitini ifade eder. Sınır koşulları uygulanarak, integral alınır, denklem aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) * t \quad (4)$$

Birinci dereceden kinetik modelin uygulanabilirliği,  $\log(q_e - q_t)$ 'ya karşı  $t$  grafiğinin bir doğru vermesi ile mümkündür. Bu doğrunun eğiminden  $q_e$  ve  $y$ -ksenini kesim noktasından  $k_1$  sabitleri hesaplanabilir. Birçok durumda, birinci derecen bir denklem olan Lagergren, tüm temas süresine uymaz ve genellikle adsorpsiyon işlemlerinin ilk aşaması boyunca uygulanabilir [65]. Pseudo ikinci dereceden kinetik denklemi ise şu şekilde verilir.

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

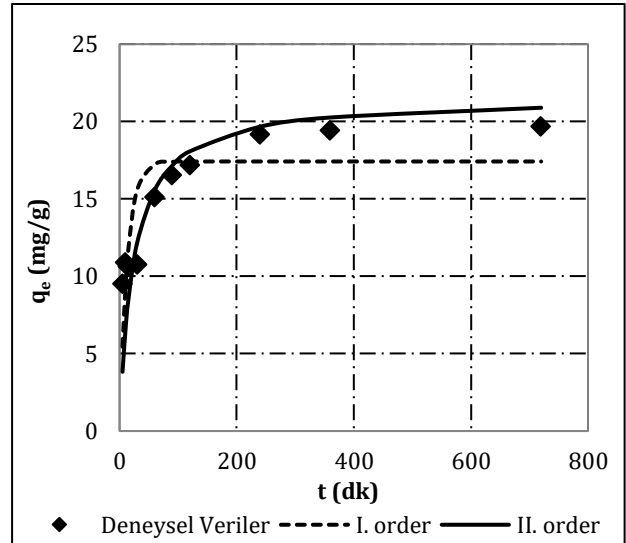
Burada  $k_2$  ikinci dereceden denge sabitini (g/mg.min),  $q_e$  ve  $q_t$ , dengedeki ve herhangi bir zamanda adsorbe edilen boya miktarını (mg/g) temsil eder. Tekrar sınır koşulları uygulanıp integral alınır, denklem 6'daki gibi ifade edilir.

$$t/q_t = 1/k_2 * q_e^2 + (1/q_e) * t \quad (6)$$

Buradan,  $t/q_t$ 'ya karşı  $t$  doğrusunun eğiminden  $q_e$  ve  $y$ -ksenini kesim noktasından  $k_2$  sabitlerini bulabiliriz. Bu model ise, birinci kinetik modelin aksine, tüm adsorpsiyon aralığı üzerindeki davranışı tahmin etme olasılığı daha yüksektir [65].

Çalışma kapsamında ilk olarak, temas süresi ve adsorpsiyon arasındaki değişim verileri kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyonu tanımlamak için Pseudo-birinci mertebeye ve Pseudo-ikinci mertebeden modeller yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla ham

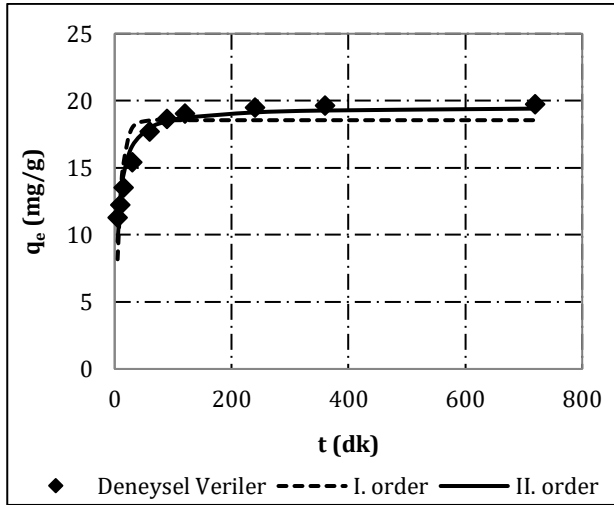
kömür ile elde edilen veriler non-lineer regresyon analizi ile çözülerek, Pseudo I. ve II. derece kinetik modellerinin belirlenen parametreler ile uyumlulukları incelenmiştir. Ham kömür için Pseudo I. ve II. derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 17'de gösterilmiştir. Kinetik formüllerin sabitleri Tablo 3'de sunulmuştur. Tablo 3 incelendiğinde adsorpsiyon kinetiğinin II. derece kinetik denkleminin uyum sağladığı görülmektedir. Oluşturulan grafiklerin  $R^2$  değerlerine bakıldığında Pseudo I. derece kinetik eşitliğinin  $R^2$  değeri 0,657 olarak görülürken, Pseudo II. derece kinetik eşitliğinin  $R^2$  değeri 0,916 olarak elde edilmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik modellerinden elde edilen  $q_e$  değerinin, deneysel  $q_e$  değeriyle uyumluluğu incelendiğinde, Pseudo II. derece kinetik modelinin daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Bu uyumluluğu ifade eden  $R^2$  değeri ise belirli konsantrasyon değerinde Pseudo II. derece kinetik modelinde daha yüksektir. Gürses vd. çalışmasında, metilen mavisi adsorpsiyon işlemlerinin linyit üzerine etkilerini araştırmak için, adsorpsiyon kinetiklerini pseudo-birinci mertebeye Lagergren denklemi, pseudo-ikinci mertebeden bir hız denklemi ve partikül içi difüzyon modeli gibi birkaç modeli kullanarak analiz etmişlerdir. Partikül içi difüzyon modeli kinetiği iyi temsil etmemiştir; yani regresyon katsayısı, yalancı ikinci mertebeden kinetik model kullanılarak elde edilen değerlerden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir [23].



Şekil 17. Metilen mavisi konsantrasyonunun ham kömür adsorpsiyon Pseudo I. ve II. derece kinetiğine etkisi (adsorbent miktarı 0.25 g, sıcaklık 20 °C, pH 11, karıştırma hızı 150 rpm)

Bu çalışma kapsamında ikinci olarak,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömürden elde edilen veriler non-lineer regresyon analizi ile çözümlenmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik modelleri kullanılarak belirlenen parametreler ile uyumlulukları incelenmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 18'de gösterilmiştir. Non-lineer regresyon analizi ile elde edilen kinetik formüllerin sabitleri Tablo 3'de

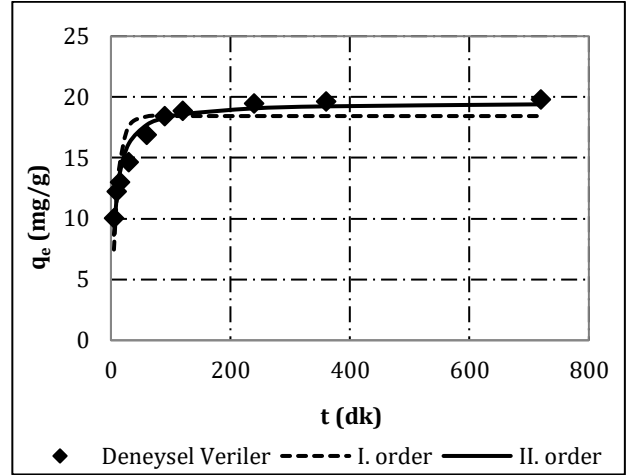
verilmiştir. Tablo 3’de görüldüğü gibi,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömürle yapılan çalışmalar sonucunda belirli konsantrasyon değerinde adsorbentın deneysel olarak elde edilen en yüksek  $q_e$  değeri 19,741 mg/g’dır. Pseudo I. ve II. derece kinetik modelleri uygulanarak elde edilen  $q_e$  değerinin deneysel  $q_e$  değeriyle uyumluluğu çizelgeden incelendiğinde, Pseudo II. derece kinetik modelin, daha uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel ve model  $q_e$  değerinin uyumluluğunu ifade eden  $R^2$  değerleri, her konsantrasyon değerinde Pseudo II. derece kinetik modeli için daha yüksek değerdedir. Pseudo I. derece kinetik denklemi bütün temas zamanına değil, ilk 20-30 dakikalık sürece uygunluk gösterir. Fakat Pseudo II. derece kinetik denklemi temas süresinin tümü için uygulanabilir.



**Şekil 18.** Metilen mavisi konsantrasyonunun  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür adsorpsiyon Pseudo I. ve II. derece kinetiğine etkisi (adsorbent miktarı 0.25 g, sıcaklık 20 °C, karıştırma hızı 150 rpm, pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

Çalışma kapsamında üçüncü olarak,  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömürden elde edilen veriler non-linear regrasyon analizi ile çözümlenmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik modelleri kullanılarak belirlenen parametreler ile uyumlulukları incelenmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 19’da, kinetik formüllerin sabitleri ise Tablo 3’de verilmiştir. Tablo 3’e bakıldığında, adsorpsiyon kinetiğinin pseudo II. derece kinetik denkleminde uyum sağladığı görülmektedir. Çizilen grafiklerin  $R^2$  değerleri incelendiğinde pseudo I. derece kinetik eşitliğinin  $R^2$  değeri 0,813 elde edilirken, pseudo II. derece kinetik

eşitliğinin  $R^2$  değeri 0,95 olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda deneysel olarak elde edilen  $q_e$  değerleri karşılaştırıldığında pseudo II. derece kinetik denklemi, pseudo I. derece kinetik denkleminde daha yakın sonuç tahmin etmiştir. Deneysel olarak elde edilen  $q_e$  19,805 mg/g, pseudo I. derece kinetik denkleminin tahmin ettiği  $q_e$  değeri 18,436 mg/g iken, pseudo II. derece kinetik denklem kullanılarak hesap edilen  $q_e$  değeri ise 19,569 mg/g olarak elde edilmiştir. Benzer olaylar, sedir talaşı ve ezilmiş tuğla [66], kil [6], ve Balkaya linyiti [26] üzerinde metilen mavisi adsorpsiyonu için gözlenmiştir.



**Şekil 19.** Metilen mavisi konsantrasyonunun  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömür adsorpsiyon Pseudo I. ve II. derece kinetiğine etkisi (adsorbent miktarı 0.25 g, sıcaklık 20 °C, karıştırma hızı 150 rpm, pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

### 3.8. İzoterm çalışmaları

Bir adsorpsiyon izotermi, bir maddenin sucul ortamlardan sabit bir sıcaklık ve pH’ta katı bir yüzeye tutulmasını (veya salınımını) yöneten olguyu tanımlayan bir eğridir [67, 68]. Çalışma kapsamında ilk olarak, adsorbent dozu ve temas süresi değişiminin ham kömür numuneleri için adsorpsiyon kapasitelerine etkilerinin belirlendiği deneysel veriler, non-linear regrasyon analizi ile çözümlenerek Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm sabitleri hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar, başlangıç konsantrasyonu olarak 100 mg/l üzerinden yapılmıştır. Ham kömürün adsorpsiyon kapasitesine, adsorbent dozu, sabit sıcaklık ve temas süresinde etkilerinin belirlendiği deneysel veriler, non-linear regrasyon analizi ile çözümlenmiştir. Langmuir ve Freundlich

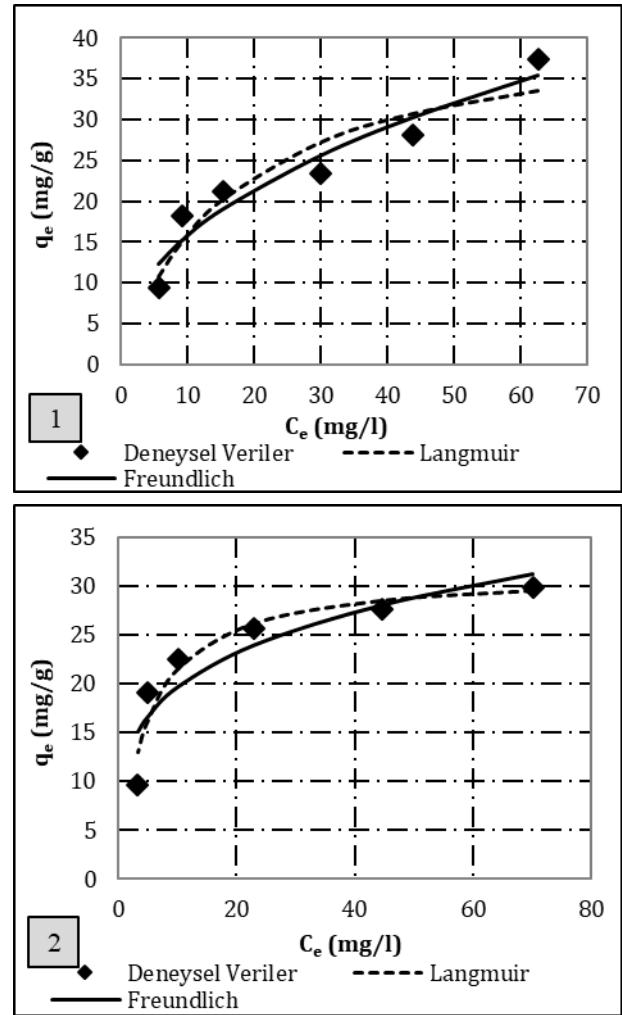
**Tablo 3.** Hazırlanan sorbentler için boya adsorpsiyonunun Non-linear regrasyon analizi ile belirlenen Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kinetik sabitleri ( $k_1$ ;  $dk^{-1}$  ve  $k_2$ ;  $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$ ,  $q_e$ ;  $mg/g$ )

| Sorbentler                        | Deneysel $q_e$ | Pseudo I. derece kinetik sabitleri |        |       | Pseudo II. derece kinetik sabitleri |        |       |
|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|--------|-------|-------------------------------------|--------|-------|
|                                   |                | $k_1$                              | $q_e$  | $R^2$ | $k_2$                               | $q_e$  | $R^2$ |
| Ham kömür                         | 19,683         | 0,075                              | 17,417 | 0,657 | 0,002                               | 21,563 | 0,916 |
| $ZnCl_2$ ile muamele              | 19,741         | 0,116                              | 18,552 | 0,786 | 0,010                               | 19,557 | 0,936 |
| $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele | 19,805         | 0,104                              | 18,436 | 0,813 | 0,008                               | 19,569 | 0,950 |



modellerine uygulanmasıyla belirlenen  $q_e$  değerleriyle oluşturulan grafikler Şekil 20'de, non-lineer regreasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ise Tablo 4'de görülmektedir. Tablo 4 incelendiğinde,  $R^2$  değeri Freundlich izotermine daha yüksek bir değerdedir. Fakat Langmuir izoterm modelinin  $R^2$  değeri, Freundlich izotermine  $R^2$  değerine çok yakındır. Ancak Freundlich izotermine elde edilen  $R^2$  değerinin 0,92'ye çok yakın olmasından dolayı adsorpsiyon denge durumu Freundlich izotermi ile açıklanabilir.  $n$  değerinin 1 ile 10 arasında olması izoterm uygun olduğunu ifade etmektedir [69]. Tabloya göre,  $n$  değeri  $1 < n < 10$  olma koşulunu sağlamaktadır. Sonuç olarak, ham kömür ile yapılan deneysel çalışmalarda kısmen karbon yüzeyinin heterojenliğe daha yakın olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla Freundlich modeli, adsorpsiyonun, aktif adsorpsiyon bölgelerinin düzensiz dağılımı ile heterojen bir yüzey üzerinde meydana geldiğini varsayar [70, 71]. Farklı enerjilere sahip aktif adsorpsiyon sahaları ve adsorbent yüzeyinde bir çok tabakanın oluşumu ile ideal olmayan bir adsorpsiyon sürecini tanımlar [72].

Çalışma kapsamında ikinci olarak,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür ile deneysel çalışmalar sonunda elde edilen verilerin non-lineer regreasyon analizi ile çözümlenmesi sonucu izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işleminin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğunu belirleyen grafikler Şekil 20'de verilmiştir. Bu adsorpsiyon prosesi için doğrusal olmayan yöntemle elde edilen izoterm denklemlerin sabit parametreleri ve tüm uygulanan izoterm için korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) Tablo 4'de özetlenmiştir. Tablo 4'den görüldüğü üzere  $R^2$  değeri Langmuir izoterm modelinde, Freundlich izoterm modeline göre daha yüksek değerde çıkmıştır. Dolayısıyla  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür ile belirlenen adsorpsiyon dengesi Langmuir izotermiyle açıklanabilir. Langmuir izoterm, belirli sayıda adsorpsiyon alanı ile homojen yüzey üzerinde tek tabaka adsorpsiyonunu kabul eder [73]. Langmuir denkleminin bu deneysel çalışmada kullanılan karbon yüzeyindeki metilen mavisi adsorpsiyon sürecini temsil ettiği ve aynı zamanda, boya adsorpsiyonunun ağırlıklı olarak güçlü etkileşimler (elektrostatik ve hidrojen bağı) yoluyla meydana geldiğini gösterir [23].



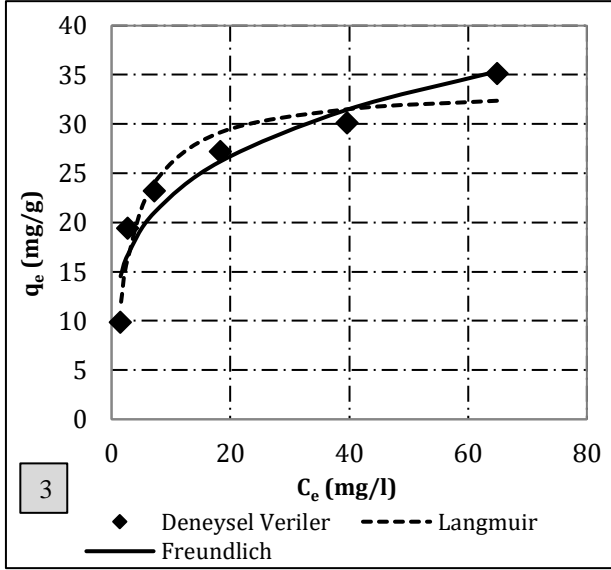
Şekil 20. Metilen mavisi adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri 1) Ham kömür 2)  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür (adsorbent miktarı 0,25 g, sıcaklık  $20^\circ C$ , karıştırma hızı 150 rpm, ham kömür pH: 11,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür pH: çözeltinin başlangıç değeri)

Çalışma kapsamında üçüncü olarak,  $ZnCl_2$ +Sonic dalga ile muamele edilen kömür ile deneysel çalışmalar sonucunda, elde edilen veriler non-lineer regreasyon analizi ile çözümlenmiştir. Bu deney setindeki veriler ile izoterm sabitleri ve adsorpsiyon işleminin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğunu belirleyen grafikler Şekil 21'de sunulmuştur. Oluşturulan grafik ve yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen izoterm sabitleri ve  $R^2$  değerleri Tablo 4'de verilmiştir. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir izotermine iyi bir şekilde

Tablo 4. Hazırlanan sorbentler için boya adsorpsiyonunun Non-lineer regreasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ( $q_m$ ; mg/g,  $q_e$ ; mg/g,  $K_L$ ; l/mg,  $K_f$ ; mg/g)

| Sorbentler                        | Deneysel $q_e$ | Langmuir İzotermi |       |       | $R_L$ | Freundlich İzotermi |       |       |
|-----------------------------------|----------------|-------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                                   |                | $q_m$             | $K_L$ | $R^2$ |       | $K_f$               | $n$   | $R^2$ |
| Ham kömür                         | 37,35          | 42,683            | 0,058 | 0,888 | 0,146 | 5,66                | 2,257 | 0,919 |
| $ZnCl_2$ ile muamele              | 29,873         | 31,413            | 0,216 | 0,921 | 0,044 | 11,414              | 4,225 | 0,822 |
| $ZnCl_2$ +Sonic dalga ile muamele | 35,136         | 33,837            | 0,34  | 0,934 | 0,029 | 13,16               | 4,222 | 0,907 |

yerleşmiştir. Langmuir izoterminin  $R^2$  değeri, Freundlich İzoterminin  $R^2$  değerinden daha yüksek olduğu çizelge ve grafiklerden açıktır. Bu durumda adsorpsiyonun adsorbantdaki spesifik homojen alanlarda gerçekleştiği ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin tek katmanlı bir adsorpsiyondan oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Langmuir izoterminin  $R_L$  değerleri 0 ile 1 arasındadır.  $0 < R_L < 1$  ise Langmuir izoterminin uygun olduğu anlamına gelir. Benzer gözlemler, MM'nin hint kenevirli lifi [53], zeytin çekirdeği atık kalıntısı [17] ve mısır koçanı [16]'dan hazırlanan aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonu ile bildirilmiştir.



**Şekil 21.** ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilen kömür boya adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermlerini (adsorbent miktarı 0.25 g, sıcaklık 20 °C, karıştırma hızı 150 rpm, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür pH: çözeltinin başlangıç değeri)

### 3.9. Termodinamik çalışmalar

Adsorpsiyon kapasitesi katı-sıvı ara yüzünün sıcaklığına bağlıdır. Çözeltinin viskozitesinin azaltılması nedeniyle sıcaklığın artırılmasının, adsorbat moleküllerin, dış sınır tabakası boyunca ve adsorbant partikülünün iç gözenekleri boyunca yayılma oranını arttırdığı iyi bilinmektedir. Ayrıca, adsorbantın denge kapasitesi sıcaklık değişimlerine bağlıdır [74, 75]. Reaksiyonlar, belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden meydana gelirse  $\Delta G^\circ$ , negatif bir değerdedir [76]. Entropinin pozitif değerleri ( $\Delta S^\circ$ ), adsorpsiyon sırasında arayüzdeki bozukluğun arttığını gösterir. Termodinamik parametreler, izoterm sabiti gibi sabit değerler kullanılarak belirlenir [77]. Eğer  $\Delta H^\circ$  pozitif ise, tepkime doğada endotermiktir [78]. Adsorpsiyon prosesinin Standart Gibbs Serbest Enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), Standart Entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ) ve Standart Entropisi ( $\Delta S^\circ$ ) farklı sıcaklıklardaki veriler yardımıyla aşağıdaki denklemler kullanılarak elde edilebilmektedir [79].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3)$$

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (4)$$

$$K_c = q_e/C_e \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

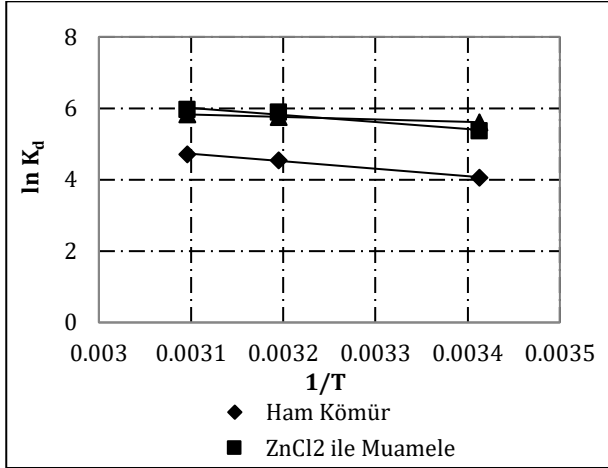
Termodinamik hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Tablo 5'de verilmiştir. Tablo 5 incelendiğinde, negatif  $\Delta G^\circ$  ve pozitif  $\Delta H^\circ$  değerlerinin doğada linyit üzerine MM adsorpsiyonunun uygulanabilir, kendiliğinden olan ve endotermik olduğuna işaret etmektedir. Bunun yanı sıra hazırlanan adsorbent üzerine yüksek bir MM tercihiyle adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca,  $\Delta S^\circ$ 'nin çok düşük ve neredeyse sıfıra yakın olan değerleri, adsorpsiyon prosesi sırasında linyitin iç yapısında önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Ayrıca, adsorpsiyonun adsorbant yüzeyden ziyade arayüzlerde gerçekleştiğini gösterir [80].

**Tablo 5.** Farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler

|  | Sıcaklık<br>k | $\Delta G^\circ$<br>(kJ/mol) | $\Delta S^\circ$<br>(kJ/mol) | $\Delta H^\circ$<br>(kJ/mol) |
|--|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Ham kömür                                  | 293           | -13,037                      |                              |                              |
|  | 313           | -13,928                      | 0,04451                      | 0,00396                      |
|  | 323           | -14,373                      |                              |                              |
| ZnCl <sub>2</sub> ile muamele              | 293           | -14,793                      |                              |                              |
|  | 313           | -15,803                      | 0,05050                      | 0,00411                      |
|  | 323           | -16,308                      |                              |                              |
| ZnCl <sub>2</sub> +Sonik dalga ile muamele | 293           | -28,249                      |                              |                              |
|  | 313           | -30,178                      | 0,09645                      | 0,01213                      |
|  | 323           | -31,142                      |                              |                              |

Entropi değişikliğinin düşük değerleri  $\Delta S^\circ$ , boya emilimi sırasında katı/sıvı arayüzünde azalmış bir bozukluğu belirtir. Sıcaklık arttıkça, boya iyonlarının hareketliliği, iyonların katı fazdan sıvı faza kaçmasına neden olur. Bu nedenle, adsorbe edilen boyaların miktarı azalır, oysa  $\Delta G^\circ$ 'in negatif değerleri, tüm sıcaklıklarda ve farklı boyalarda adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve uygulanabilir yapısını göstermiştir [23]. Fiziksel tutunma için serbest enerjideki değişim -20 ve 0 kJ/mol arasındadır, fakat kimyasal tutunma -80, -400 kJ/mol aralığındadır [81]. Bu çalışmada elde edilen  $\Delta G^\circ$  değerlerinin çoğu, -20 ve 0 kJ/mol aralıkları içerisinde ve bu durum, fiziksel sorpsiyonun dominant mekanizma olduğunu göstermektedir. Spontan ve endotermik adsorpsiyon da ağaç yosunu [82], ve buğday kabuğu [54] ile bazik boyalar sistemi için rapor edilmiştir. Sonuç olarak, linyit/boya çözeltisi sisteminden elde edilen adsorpsiyon sonuçlarının, benzer adsorbantların ve adsorbantların kullanıldığı adsorpsiyon işlemlerine ışık tutacağı söylenebilir. Hazırlanan karbonlar üzerine MM boyası adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 3, 4, 5, ve 6'ya göre

hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ile Şekil 22'de görüldüğü üzere,  $\ln K_d$  değerlerine karşı  $1/T$  grafiği çizilmiştir.



Şekil 22. Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi

#### 4. Sonuç

Bu çalışmanın amacı, sentetik olarak hazırlanan boyar madde çözeltisinden ve renk içeren tekstil atıksularından boyar madde giderimi için ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilen kömür numunelerinin kolay temin edilebilir bir adsorbent olarak adsorpsiyon kapasitelerinin araştırılmasıdır. Linyit kömürlerinden, fizikokimyasal işlemlerle elde edilen adsorbentler katyonik bir boyar madde olan metilen mavisi boyasının giderimi için kullanılarak, daha etkili bir boya giderim yöntemi geliştirmek için ortam koşulları optimize edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda üç kömür örneği için optimum karıştırma hızı 150 rpm olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm adsorbentler için en yüksek giderim verimleri sırasıyla, %82-%95,4-%96,36 olarak elde edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ham kömürün pH 11 değerinde, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilen kömür numunelerinin ise çözeltinin başlangıç pH değerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştıkları gözlemlenmiştir. Adsorbentler için en yüksek giderim verimleri sırasıyla, %81-%96,29-%96,36 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında optimum temas sürelerinin belirlenebilmesi için yapılan deneyler sonucunda, her üç numunenin de neredeyse ilk 90 dk temas süresi içinde adsorpsiyon veriminin %80'nin üzerine ulaştığı ve 240 dk temas süresi sonunda dengeye ulaştıkları görülmüştür. Bu süre sonunda adsorpsiyon kapasitelerindeki değişimin çok az olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum adsorbent dozunun belirlenmesi için yapılan çalışmalarda her üç numune için, artan adsorpsiyon dozu ile adsorpsiyon veriminin (%) arttığı fakat, adsorban miktarı arttıkça q<sub>e</sub> değerinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi, artan adsorbent dozu ile adsorbent birim gramı başına hesapladığı adsorplanan boyar

madde miktarının az olması ve adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin boyar madde iyonları tarafından doyurulmadan kalmış olması şeklinde yorumlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen basamakların bulunması amacıyla, Pseudo-birinci mertebeye kinetik model ve Pseudo-ikinci mertebeden model incelenmiştir. En uyumlu model hesaplanan korelasyon katsayılarının incelenmesiyle belirlenmiştir. Yapılan üç deney seti için (Ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilen kömür) sisteme en iyi uyum sağlayan modelin Pseudo-ikinci derece kinetik modeli olduğu saptanmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterminden hesaplanan parametrelerden ve korelasyon katsayılarından (R<sup>2</sup>), metilen mavisi boyar maddesinin hazırlanan ham kömür üzerindeki adsorpsiyon deney sonuçlarının, adsorbent yüzeyinin heterojenliğe daha yakın olduğunu ifade eden Freundlich izotermine kısmen uyduğu görülmüştür. ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilen kömürler ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, belirli sayıda adsorpsiyon alanı ile homojen yüzey üzerinde tek tabaka adsorpsiyonunu kabul eden Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi sonucu elde edilen negatif  $\Delta G^\circ$  ve pozitif  $\Delta H^\circ$  değerlerinin, hazırlanan kömürler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun uygulanabilir, kendiliğinden olan ve endotermik olduğuna işaret etmektedir. Entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değişikliğinin çok düşük değerlere yakın olması, boya emilimi sırasında katı/sıvı arayüzünde azalmış bir bozukluğu belirtir. Çalışma kapsamında, elde edilen adsorbentlerin SEM, FTIR ve BET yüzey alanları analizleri yaptırılmıştır. SEM görüntüleri, ham kömür örneklerinin yapısının oldukça düz, homojen ve yer yer hafif çatlakların ve yarıkların olduğunu, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen örneklerde adsorbent yüzeyinde meydana gelen boşlukların oluşmasına neden olduğu ve sorbent yapısının biraz daha düzensiz ve pamuksu bir görünüm aldığı tespit edilmiştir. ZnCl<sub>2</sub> çözeltisi içerisinde sonik dalga ile muamele edilerek elde edilen adsorbent SEM görüntüsünde ise farklı şekil ve boyutlarda gözenek oluşumu gerçekleşmiş olup, mevcut porlarda genişleme gözlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde her üç adsorbent için gözenek yapılarının farklı oldukları, FTIR spektrumları incelendiğinde de fonksiyonel grupların şiddetlerinin farklı olması BET gözenek yapısının değişken olmasına katkıda bulunmuştur. BET değerleri ZnCl<sub>2</sub> ile muamele>ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga>Ham kömür olarak elde edilmiştir. Adsorbent yüzeyinin de belirli bir gözenekliliğe sahip olduğu açıktır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kömürlerden elde edilen adsorbent endüstriye olarak kullanılabilirliği, sorbent eldesi için kolaylıkla bulunabilir nitelikte olması ve yüksek adsorpsiyon giderim yüzdeleri göz önüne alındığında, metilen mavisi gibi bazik boyar maddelerin gideriminde elde edilen adsorbentlerin kullanılabilirliği gözlemlenmiştir. Yapılan

çalışmaların, bilimsel literatürde bu konudaki bilgileri destekleyeceği ve bundan sonra yapılacak çalışmalara temel oluşturacağı inancındayız.

### Teşekkür

Çalışmamı, 5090-YL1-17 nolu proje ile maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına (SDÜ-BAP) teşekkür ederim.

### Kaynakça

- [1] Kapdan, İ., Kargı, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 24(2000), 161-169.
- [2] Dai, M., 1994. The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on The Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: I. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green And Methyl Violet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(1994), 223-228.
- [3] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation on Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alteration. *Bioresource Technology*, 77(2001), 247-255.
- [4] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998. Treatment And Reuse of Wastewater from Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 72(1998), 289-302.
- [5] Kocaer F.O. ve Alkan U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Minarlık Fakültesi Dergisi*, 7(2002), 47-55.
- [6] Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkıldız, M., Yalçın, M., 2004. Determination of Adsorptive Properties of Clay/Water System: Methylene Blue Sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(2004), 310-314.
- [7] Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., Kumar, I., 2010. Insight into Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Malachite Green onto Clayey Soil of Indian Origin. *Chemical Engineering Journal*, 165(2010), 874-882.
- [8] Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., Kushwaha, P., 2011. Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Malachite Green onto Chemically Modified Rice Husk. *Desalination*, 265(2011), 159-168.
- [9] Crini, G., 2006. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. *Bioresource Technology*, 97(2006), 1061-1085.
- [10] Singh, T.S., 2006. Investigations on Reduction of Colour from Pulp and Paper Mill Effluent by Activated Coconut Jute Carbon. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 55(2006), 57-63.
- [11] Gupta, V.K., Mittal, A., Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., 2006. Adsorption of Safranin-T from Wastewater Using Waste Materials- Activated Carbon and Activated Rice Husks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2006), 80-86.
- [12] Alaya, M.N., Hourieh, M.A., Youssef, A.M., El-Sejarah, F., 1999. Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Olive Stones by Chemical and Physical Activation. *Adsorption Science Technology*, 18(1999), 27-42.
- [13] Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics And Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons-A Comparative Study. *Dyes Pigments*, 51(2001), 25-40.
- [14] Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141(2007), 819-825.
- [15] Yan, C., Wang, C., Yao, J., Zhang, L., Liu, X., 2009. Adsorption of Methylene Blue on Mesoporous Carbons Prepared Using Acid and Alkaline-Treated Zeolite X as The Template. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333(2009), 115-119.
- [16] Tseng, R.L., Tseng, S.K., Wu, F.C., 2006. Preparation of High Surface Area Carbons from Corncob Using KOH Combined with CO<sub>2</sub> Gasification for The Adsorption of Dyes and Phenols from Water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279(2006), 69-78.
- [17] Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A., 2005. Production and Characterization of Activated Carbons from Olive-Seed Waste Residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(2005), 79-85.
- [18] Attia, A.A., Girgis, B.S., Fathy, N.A., 2008. Removal of Methylene Blue by Carbons Derived from Peach Stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Activation: Batch and Column Studies. *Dyes and Pigments*, 76(2008), 282-289.
- [19] Aygün, A., Yenisoay-Karakaş, S., Duman, I., 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66(2003), 189-195.
- [20] Suhas, Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., 2007. Lignin-from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review. *Bioresource Technology*, 98(2007), 2301-2312.

- [21] Hu, Z., Chen, H., Ji, F., Yuan, S., 2010. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Cattail Root. *Journal of Hazardous Materials*, 173(2010), 292-297.
- [22] Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(1998), 115-124.
- [23] Gürses, A., Hassani, A., Kıranşan, M., Açışlı, Ö., Karaca, S., 2014. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using by Untreated Lignite as Potential Low-Cost Adsorbent: Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Approach. *Journal of Water Process Engineering*, 2(2014), 10-21.
- [24] Venkata Mohan, S., Chandrasekhar Rao, N., Karthikeyan, J., 2002. Adsorptive Removal of Direct Azo Dye from Aqueous Phase onto Coal Based Sorbents: A Kinetic and Mechanistic Study. *Journal of Hazardous Materials*, 90(2002), 189-204.
- [25] Rath, A.K.A., Puranik, S.A., 2002. Chemical Industry Wastewater Treatment Using Adsorption. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 61(2002), 53-60.
- [26] Karaca, S., Gürses, A., Bayrak, R., 2004. Effect Of Some Pre-Treatments On The Adsorption Of Methylene Blue By Balkaya Lignite. *Energy Conversion and Management*, 45(2004), 1693-1704.
- [27] Karaca, S., Gürses, A., Bayrak, R., 2005. Investigation of Applicability of The Various Adsorption Models of Methylene Blue Adsorption onto Lignite/Water Interface. *Energy Conversion And Management*, 46(2005), 33-46.
- [28] Qi, Y., Hoadley, A.F.A., Chaffee, A.L., Garnier, G., 2011. Characterisation of Lignite as an Industrial Adsorbent. *Fuel*, 90(2011), 1567-1574.
- [29] Cengiz, S., Cavas, L., 2008. Removal of Methylene Blue by Invasive Marine Seaweed: *Caulerpa Racemosa* Var. *Cylindracea*. *Bioresource Technology*, 99(2008), 2357-2363.
- [30] Fernandes, A.N., Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Sierra, M.M.D.S., 2010. Isotherm and Thermodynamic Data of Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Peat. *Journal Of Molecular Structure*, 982(2010), 62-65.
- [31] Pelekani, C., Snoeyink, V.L., 2000. Competitive Adsorption Between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: The Importance of Pore Size Distribution. *Carbon*, 38(2000), 1423-1436.
- [32] Mouni, L., Belkhir, L., Bollinger, J.C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., Dahmoune, F., Madani, K., Remini, H., 2018. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Adsorption on Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Applied Clay Science*, 153(2018), 38-45.
- [33] Wang L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y., Zhang, C., 2010. Adsorption of Basic Dyes on Activated Carbon Prepared from *Polygonum Orientale* Linn: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Desalination*, 254(2010), 68-74.
- [34] Şencan, A., 2011. Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Aktif Karbonun Kurşun (II) Sorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 140s, Isparta.
- [35] Cardoso, N.F., Lima, E.C., Royer, B., Bach, M.V., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. Calvete, T., 2012. Comparison of *Spirulina Platensis* microalgae and Commercial Activated Carbon as Adsorbents for The Removal of Reactive Red 120 Dye from Aqueous Effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 146-153.
- [36] Sarıcı, Ç., 2001. Bazı Türk Linyitlerinden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92s, Malatya.
- [37] Wang, N., Zhu, S., Yang, Y., Wu, P., Zhang, H., 2010. Oxygen-Containing Function Groups Affected to Waterproof of Thermal Upgraded Lignite Briquettes. *Coal Sci. Technol.*, 38(2010), 125-128.
- [38] Machnikowska, H., Krzton, A., Machnikowski, J., 2002. The Characterization of Coal Macerals by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Fuel*, 81(2002), 245-252.
- [39] Qi, X., Wang, D., Xin, H., Qi, G., 2014. An in Situ Testing Method or Analyzing The Changes of Active Groups in Coal Oxidation at Low Temperatures. *Spectrosc. Lett.*, 47(2014), 495-503.
- [40] Meng, F., Yu, J., Tahmasebi, A., Han, Y., Zhao, H., Lucas, J., Wall, T., 2014. Characteristics of Chars from Low-Temperature Pyrolysis of Lignite. *Energy Fuel*, 28(2014), 275-284.
- [41] Xiao, J., Chen, S., 1998. Changes of Infrared Absorption Wave Number of Aromatic-Ring C=C Bond of Vitrinite and Their Significance. *Sci. Bull.*, 43(1998), 1048-1050.
- [42] Meng, X., Gao, M., Chu, R., Miao, Z., Wu, G., Bai, L., Liu, P., Yan, Y., Zhang, P., 2017. Construction Of A Macromolecular Structural Model Of Chinese Lignite And Analysis Of Its Low-Temperature Oxidation Behavior. *Chinese Journal Of Chemical Engineering*, 25(2017), 1314-1321.
- [43] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D., 2005. Surface Chemistry of Phosphorus-Containing

- Carbons of Lignocellulosic Origin. *Carbon*, 43(2005), 2857-2868.
- [44] Chunlan, L., Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L., Changhou, L., 2005. Effect of Pre-carbonization of Petroleum Cokes on Chemical Activation Process with KOH. *Carbon*, 43(2005), 2295-2301.
- [45] Shen, W., Li, Z., Liu, Y., 2008. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(2008), 27-40.
- [46] Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008. Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-trichlorophenol Using Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 153(2008), 709-717.
- [47] Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., 2008. Sorption Equilibrium and Kinetics of Basic Dye from Aqueous Solution Using Banana Stalk Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2008), 499-506.
- [48] Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed., John Wiley & Sons, New York.
- [49] Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2011. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced from Flamboyant Pods (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. *Chem. Eng. J.*, 168(2011), 722-730.
- [50] Bozkan, H., 2012. Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Konya.
- [51] Vučurović, V.M., Razmovski, R.N., Tekić, M.N., 2012. Methylene Blue (Cationic Dye) Adsorption onto Sugar Beet Pulp: Equilibrium Isotherm and Kinetic Studies. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2012), 108-111.
- [52] Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., 2008. Sorption of Basic Dye from Aqueous Solution by Pomelo (*Citrus Grandis*) Peel in A Batch System. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 316(2008), 78-84.
- [53] Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi K., Subbhuraam, C.V., 2005. Adsorption of Methylene Blue onto Jute Fiber Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2005), 78-82.
- [54] Bulut, Y., Aydın, H., 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination*, 194(2005), 259-267.
- [55] Ofomaja, A.E., Ho, Y.S., 2007. Equilibrium Sorption of Anionic Dye from Aqueous Solution by Palm Kernel Fibre as Sorbent. *Dyes and Pigments*, 74(2007), 60-66.
- [56] Vadivelan, V. and Kumar, K.V., 2005. Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for The Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. *J. Colloid Interf. Sci.*, 286(2005), 90-100.
- [57] Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H., Xia, Z., 2011. Characterization of Anion-Cationic Surfactants Modified Montmorillonite and Its Application for The Removal of Methyl Orange. *Chem. Eng. J.*, 171(2011), 1150-1158.
- [58] Singh, D.K., Srivastava, B., 1999. Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Chemically Treated Psidium Guyava Leaves. *Indian J. Environ. Healt*, 41(1999), 333.
- [59] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite. *Appl Clay Sci.*, 20(2002), 295.
- [60] Ghasemi, J., Asadpour, S., 2007. Thermodynamics Study of Thadsorption Process of Methylene Blue on Activated Carbon at Different Ionic Strengths. *Journal Chemical Thermodynamics*, 39(2007), 967-971.
- [61] Al-Qodah, Z., 2000. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. *Water Research*, 34(2000), 4295-4303.
- [62] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., Özdemir, Y., 2004. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption onto Perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B109(2004), 141-148.
- [63] Badawi, M.A., Negm, N.A., Abou Kana, M.T.H., Hefni, H.H., Abdel Moneem, M.M., 2017. Adsorption of Aluminum and Lead from Wastewater by Chitosan-Tannic Acid Modified Biopolymers: Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Process Mechanism. *Int. J. Biol. Macromol.*, 99(2017), 465-476.
- [64] Lagergren, S., (1898). About The Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(1898), 1-39.
- [65] Ho, Y.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34(1999), 451-465.
- [66] Hamdaoui, O., 2006. Batch Study of Liquid-Phase Adsorption of Methylene Blue Using Cedar Sawdust and Crushed Brick. *J. Hazard. Mater.*, 135(2006), 264-273.
- [67] Allen, S.J., Mckay, G., Porter, J.F., 2004. Adsorption Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary

- Component Systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 280(2004), 322-333.
- [68] Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement. *Appl. Geochem.*, 22(2007), 249-275.
- [69] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006. Adsorption of Acid Dye onto Organobentonite. *Journal of Hazardous Materials B*, 128(2006), 138-144.
- [70] Al-Zboon, K., Al-Harashsheh, M.S., Hani, F.B., 2011. Fly Ash-Based Geopolymer for Pb Removal from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.*, 188(2011), 414-421.
- [71] Liu, M., Hou, L.-A., Xi, B., Zhao, Y., Xia, X., 2013. Synthesis, Characterization, and Mercury Adsorption Properties of Hybrid Mesoporous Aluminosilicate Sieve Prepared with Fly Ash. *Appl. Surf. Sci.*, 273(2013), 706-716.
- [72] Lee, N., Khalid, H.R., Lee, H., 2017. Adsorption Characteristics of Cesium onto Mesoporous Geopolymers Containing Nano-Crystalline Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 242(2017), 238-244.
- [73] Singh, N.B., Nagpal, G., Agrawal, S., Rachna, 2018. Water Purification by Using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 11(2018), 187-240.
- [74] Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H., Hashim, R., 2009. Scavenging Behaviour of Meranti Sawdust in The Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2009), 357-365.
- [75] Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., Morvan, G., 2011. Efficient Anionic Dye Adsorption on Natural Untreated Clay: Kinetic Study and Thermodynamic Parameters. *Desalination*, 275(2011), 74-81.
- [76] Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.S., 2009. Adsorption Thermodynamics of Methylene Blue Onto Bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167(2009), 630-633.
- [77] Siyal, A.A., Shamsuddin, M.R., Khan, M.I., Rabat, N.E., Zulfigar, M., Man, Z., Siame, J., Azizli, K.A., 2018. A Review on Geopolymers as Emerging Materials for The Adsorption of Heavy Metals and Dyes. *Journal of Environmental Management*, 224(2018), 327-339.
- [78] Teng, H., Hsieh, C., 1998. Influence of Surface Characteristics on Liquid-Phase Adsorption of Phenol by Activated Carbons Prepared From Bituminous Coal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1998), 3618-3624
- [79] Rahchamani, J., Mousavi H.Z., Behzad M., 2011. Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solution by Polyacrylamide as an Adsorbent: Isotherm and Kinetic Studies. *Desalination*, 267(2011), 256-260.
- [80] Gurses, A., Yalcin, M., Sozbilir, M., Doğar, C., 2003. The Investigation of Adsorption Thermodynamics and Mechanism of A Cationic Surfactant, CTAB, Onto Powdered Active Carbon. *Fuel Processing Technology*, 81(2003), 57-66.
- [81] Mahmoodi, N.M., Arami, M., Bahrami, H., Khorramfar, S., 2010. Novel Biosorbent (Canola Hull): Surface Characterization and Dye Removal Ability at Different Cationic Dye Concentrations. *Desalination*, 264(2010), 134-142.
- [82] Ho, Y.S., Chiang, T.H., Hsueh, Y.M., 2005. Removal of Basic Dye from Aqueous Solution Using Tree Fern as A Biosorbent. *Process Biochem.*, 40(2005), 119-124.



## Siber Terör ve DDoS

Süreyya ATASEVER\*<sup>1</sup>, İlker ÖZÇELİK<sup>2</sup>, Şeref SAĞIROĞLU<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Bilişim Enstitüsü, Bilgisayar Bilimleri Bölümü, Ankara  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6615-1472>)

<sup>2</sup>Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Rize  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2032-1640>)

<sup>3</sup>Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Ankara  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0805-5818>)

(Alınış / Received: 04.01.2019, Kabul / Accepted: 31.03.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

DDoS,  
Siber terör,  
DDoS saldırı sınıfları,  
DDoS saldırı motivasyon

**Özet:** Siber terörizm eylemlerinde etkili bir araç olarak kullanılan DDoS saldırıları 1980'li yıllarda amatör bilgisayar korsanları (script kiddies) tarafından oyun/gösteriş amaçlı gerçekleştirilmeye başlamıştır. Bu saldırılar ile ciddi ekonomik zararlar verebileceğini fark eden siber suçlular, 90'lı yıllarda DDoS saldırılarını elektronik ticaret şirketlerinden şantaj ile para kazanma aracı olarak kullanmaya başlamışlardır. 2000'li yıllarda ise DDoS siber protesto ve saldırı aracı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada DDoS saldırılarının gerçekleştirilme nedenleri tarihsel değişimi ile incelenmektedir. Ayrıca; DDoS saldırılarını gerçekleştirmekte kullanılan yöntemler, kategorize edilip örnekler ile anlatılmaktadır. DDoS 'un bir siber terör aracı olarak nasıl kullanıldığı açıklanmaktadır. Ayrıca, siber terörizm ile DDoS saldırıları arasındaki ilişki sunulmaktadır.

## Cyber Terror and DDoS

### Keywords

DDoS,  
Cyber terror,  
DDoS classification,  
DDoS attack motivation

**Abstract:** DDoS is now used as an effective tool in cyber terrorism, however in the 1980s, script kiddies performed DDoS as a way to show off their abilities. It wasn't until the 1990s, that cyber criminals realized they could use these attacks to damage e-commerce companies. During this time, DDoS attacks were used as an extortion tool. In the new millenium, people began using these attacks as a tool for cyber protest. This study investigates the evolution of DDoS attack motivations, classifies the attack approaches, and explains them with examples. Also presents the connection between cyber terrorism and DDoS attacks.

### 1. Giriş

Ülkeler arası sınırlar sanal âlemlerle beraber yok olmaktadır. Ülkelerin; sosyal, ekonomik ve askeri alanlarda teknoloji kullanımı ve teknoloji bağımlılığı artmaktadır. Teknoloji kullanımının her alanda yaygınlaşması faydalarının yanı sıra riskleri de beraberinde getirir. İletişim teknolojisinin gelişmesiyle beraber saldırı kavramı da değişiklik göstermektedir. Günümüzde teknolojinin yaygın kullanıldığı sektörler ve kritik alt yapılar zarar vermek için bilgi ve iletişim altyapılarına yapılan saldırıların arttığı gözlenmektedir.

Türk dil kurumunun tanımına göre Terör; yıldırma, cana kıyma ve malı yakıp yıkma olarak tanımlanır. Terörizm ise bir siyasi davayı zorla kabul ettirmek için karşı tarafa korku salacak, cana ve mala kıyacak davranışlarda bulunma olarak tanımlanmaktadır [1].

Bu tanımlamalar rehberliğinde, bireylerin canına ve malına yönelik yapılan saldırıları, terör olarak değerlendirebiliriz. Geniş bant ağ teknolojisinin gelişmesi ile internet, insanların sosyalleştiği, ihtiyaçlarını giderdiği, sosyal ekonomik ve kültürel bir platforma dönüşmektedir. Bu platformda insanların düzenini bozacak saldırılar da gerçekleşmektedir.

Bu saldırılar ile beraber uluslararası arenada siber terör ve terörizm kavramları sıklıkla konuşulurken [2,3,4], ulusal literatürde bu alanda yapılan çalışmaların azlığı göze çarpmaktadır. Ülkemizde, akademik veri tabanının "siber terör" başlığı ile taranması sonucunda; Ekim 2018 itibari ile toplam 10 adet çalışma ile karşılaşılmaktadır [4-13] ve bu çalışmalardan 3 tanesi, siber terör konusuna teknik bakış açısı getirmektedir [5-7].

“Siber saldırı” tanımı günümüzde gerek uluslararası platformda gerekse de ulusal platformda kesin olarak yapılamamaktadır [14]. Buna bağlı olarak “siber terör” kavramının, ortak kabul edilmiş bir tanımı bulunmadığından, ucu açık bir kavram olarak kabul edilmektedir [2]. Türk dil kurumunun terör tanımı ve bu saldırıların sayısal ortamlarda gerçekleştirildiği göz önünde bulundurulduğunda, siber terör; bireylerin veya toplumların can ve mal güvenliğini riske atmak/zarar vermek için etkileşimde buldukları, sayısal teknolojilere ve/veya platformlara gerçekleştirilen saldırılar olarak tanımlanabilir.

Siber terör olarak adlandırılabilir saldırılara bakıldığında aslında terör saldırıları ile aynı amaca hizmet ettiği görülmektedir. Sayısal ortamda gerçekleştirilen bu saldırılar ile bir mülke ciddi zarar verilebilir. Halkın sağlığı ve güvenliği için ciddi riskler ortaya çıkabilir. Ciddi ekonomik kayıp ve güvenlik ihlali meydana gelebilir. Bir ulusun sosyal ve politik istikrarı ve uyumu ciddi bir şekilde ihlal edilebilir [2]. Bu eylemler, saldırganların gözünden bakıldığında ise, bir sosyal hak olarak görülebilir iken [15], saldırıların bireysel hak ve özgürlükleri tehdit etmesi ve toplum düzenine zarar vermesinden dolayı eylemlerin bir terör saldırısı olarak kabul edilmesi de önerilmektedir [16]. Wray bu durumu; Elektronik Sivil İtaatsizlik (ESİ) olarak değerlendirmekte ve geleneksel sivil itaatsizlik eyleminde yer alan katılımcılardan farklı olarak, bir ESİ katılımcısı, evden, işten, üniversiteden ya da iletişim ağının diğer erişim noktalarından sanal engelleme ve oturma eylemlerine katılabilmektedir [17]. DDoS saldırılarını gerçekleştirenler genellikle bilinmemektedir. Fakat kimi zaman, hacktivist gruplar yapılan saldırıya sahip çıkmakta ve gerçekleştirilen saldırının sebebini açıklamaktadır. Bu saldırganlar günümüzde çoğu zaman DDoS’u araç olarak kullanarak gerçekleştirdikleri eylemleri bir sosyal hak olarak görüp, DDoS’u sayısal oturma eylemi (virtual sit-in) olarak tanımlamaktadır [16]. (D)DoS tartışmasız saldırganlar tarafından en çok kullanılan ESİ aracıdır [17]. Bu çalışmada; siber terör eylemlerinde bir araç olarak kullanılan DDoS saldırıları incelenmektedir. Ulusal literatür incelendiğinde Siber terör ve DDoS başlığı altında herhangi bir çalışma ile karşılaşılmamaktadır.

Günümüzde önemi her geçen gün artan DDoS saldırılarının kronolojik gelişimi dikkat çekicidir. Bu çalışmanın ana hedefi, siber terör aracı olarak kullanılan DDoS saldırılarının gerçekleştirilme sebeplerini incelemek ve DDoS saldırılarını gerçekleştirilme yöntemlerine göre sınıflandırmaktır. Bu doğrultuda; Bölüm 2’de DDoS saldırılarının gerçekleştirilme nedenlerinin tarihsel değişimi incelenmektedir. Kronolojik inceleme sonucunda DDoS saldırılarının hangi amaçla başlatıldığı ve günümüze hangi amaçları gözeterek geldiği sunulmaktadır. Bölüm 3’de DDoS’u

gerçekleştirmekte kullanılan yöntemler kategorize edilip örneklerle anlatılmaktadır. Makale; siber terör ve DDoS arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi ile sonuçlandırılmaktadır.

## 2. DDoS Saldırılarının Gerçekleştirilme Nedenleri

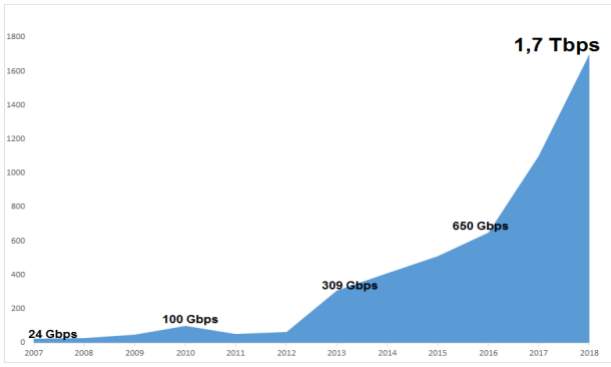
Geniş bant ağ teknolojinin ilerlemesiyle beraber internet artık hayatımızın vazgeçilmez parçası haline gelmektedir. Ayrıca, “akıllı” teknoloji kavramı günlük yaşamımızın her alanında karşımıza çıkmaktadır. Akıllı teknolojinin hızla gelişimine paralel olarak, ağa bağlı cihazların sayısı artmaktadır. Bu sebeple ağ tabanlı hizmetlerin aksaması veya kesilmesi iş ve işlemleri gerçekleştirme sırasında kişi veya kurumda ciddi mağduriyet oluşturmaktadır. DDoS saldırıları da bu sistem ve servislere karşı ciddi bir tehdit olarak görülmektedir. DDoS saldırganlarının, yetkinlikleri artmakta ve saldırganlar her geçen gün kendilerine yeni hedefler belirtmektedirler. Bu doğrultuda; DDoS saldırılarının geçmişten günümüze doğru incelenmesi saldırılar hakkında genel bir bakış açısı sunmaktadır. İlerleyen bölümlerde; DDoS saldırı boyutları ve DDoS saldırı nedenleri, kronolojik olarak değerlendirilmektedir.

### 2.1. DDoS saldırı boyutları

DDoS saldırılarının, meydana geldiği ilk zamanlarda saldırı boyutları düşük seviyedeydi. İlk yıllarda, saldırı boyutlarında aşırı bir değişim gözlemlenmedi. Fakat geniş bant teknolojisinin gelişimi, internet kullanım oranındaki artış, siber dünya da botnetlerin etkinleşmesi, güvenlik seviyesi düşük IoT cihazların ağda artması sonucu, saldırı boyutları da hızlı bir oranda artış gösterdi. DDoS saldırılarının, 2015 yılında yaklaşık olarak 500 Gbps seviyesine ulaştığı raporlanırken, 2016 da bu değer yaklaşık olarak 800 Gbps seviyesini buldu. Symantec internet güvenliği risk 2017 raporuna göre; Mirai botnetinin, Brian Krebs web sitesine yönelik yaptığı saldırı bu zamana kadar raporlanan en büyük DDoS saldırısıdır ve 620 Gbps seviyesini buldu. Hatta raporun yayınlandığı tarih olan Nisan 2017 de, Fransız hosting kurumu OVM, 1Tbps seviyesinde DDoS saldırısına maruz kaldı [18]. Arbornet 2018 kayıtlarına göre ise Mart 2018’de 1.7 Tbps gücünde saldırı tespiti yapıldı [19]. DDoS saldırılarının maksimum bant genişliği ve zamana bağlı değişimi Şekil 1’de görülmektedir.

### 2.2. DDoS saldırı nedenlerinin tarihsel gelişimi

DDoS saldırılarının, gerçekleştirilme sebepleri kronolojik olarak incelendiğinde, saldırı motivasyonun beş temel evrede geliştiği gözlemlenmektedir. Bu saldırıların başlangıcı olarak bilinen 1988 yılında saldırının gerçekleştirilme nedeni merak ve eğlenceyken, günümüze gelindiğinde ise saldırıların motivasyonundaki değişimler Şekil 2’ de gösterilmektedir. Bu bölümde; DDoS saldırılarının zaman içerisinde motivasyonundaki değişim detaylı olarak incelenmektedir.

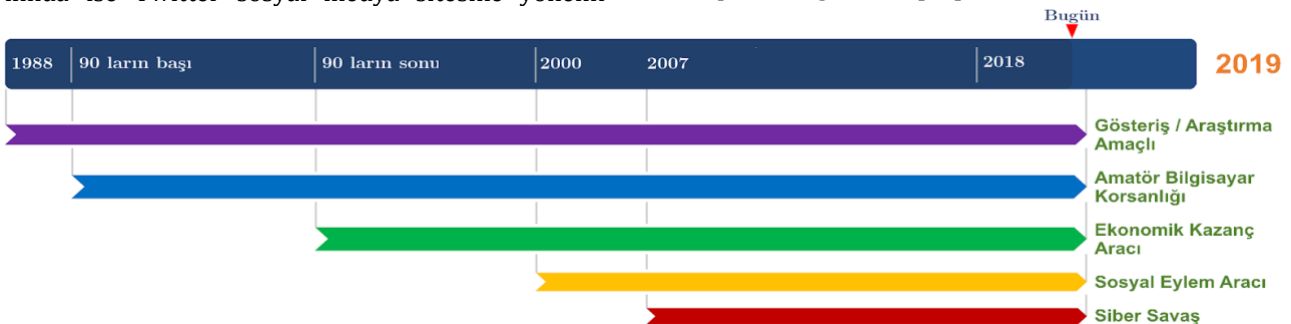


Şekil 1. Raporlanan en yüksek DDoS saldırı boyutları [19]

Tarihte, bilgisayar dünyasında ilk hizmet engelleme saldırısı olarak bilinen morris virüsü, 1988 yılında Rober Tappan Morris tarafından eğlence amaçlı yazıldı. Morris'in, kodlama sırasında yaptığı bir yanlış sonucu ortaya çıkan bu program, Morris solucanı, sadece birkaç gün içinde günümüz İnternetinin öncüsü olan Arpanet'i gezdi ve internete bağlı olan bilgisayarların %10'unun ağlarını çalışmaz hale getirdi [20]. 1999 yılında, amatör bilgisayar korsanlarının DDoS' u araç olarak kullanılmasına örnek olan melissa virüsünün, kısa süre içerisinde bilgisayar ve elektronik posta sistemlerine vermiş olduğu zararın ise 80 milyon dolardan daha fazla olduğu tespit edildi [21]. Yeni millenyum ile beraber, DDoS saldırıları ciddi maddi kayıplara yol açmaya başladı. Yankee grubun çalışmasına göre 2000 yılının Şubat ayında Amazon, Yahoo, eBay gibi önemli sitelere karşı yapılan saldırıların yaklaşık olarak 1,2 milyar dolar zarara uğratıldığı tespit edildi [21]. 2001 yılının Eylül ayında ise Microsoft'un yaklaşık olarak 500 milyon dolar kaybettiği belirtildi [4]. DDoS saldırılarının sosyal eylem aracı olarak kullanıldığı 2010 yılında, Wikileaks internet sitesine yardım yasaklarından dolayı Mastercard, PayPal, Visa ve Postfinance internet siteleri DDoS saldırısına maruz kalarak belirli bir süre hizmet veremedi [5]. Anonymous, belirli bir yapılanmaya sahip olmayan hactivist bir gruptur ve sosyal protestolar için DDoS saldırılarını kullanan en bilindik örgütlerden birisi olarak tanımlanmaktadır [17]. Wikileaks, anonymous grubunun ilk gerçekleştirdiği eylem değildi. 2008 yılında Scientology Kilisesi'nin haksız olarak vergi muafiyetine sahip olduklarını düşündükleri için anonymous tarafından Scientology kilisesinin, internet sitesi DDoS saldırıları ile kullanılmayan hale geldi ve telefon hatları kilitlendi [22]. Ayrıca; 2009 yılında ise Twitter sosyal medya sitesine yönelik

yapılan saldırı ile kullanıcılar twitter hesaplarına saatlerce erişemedi [23]. 2011 yılında ise Lulzsec adını kullanan saldırgan grup, CIA internet sitesinin sunucusuna erişip aşırı talep isteği göndererek CIA internet sitesini kullanılmaz duruma getirdi [24]. 2012 yılında ise Türk Hava Yolları çalışanlarının grevlerine destek olmak amacıyla Anonymous tarafından gerçekleştirilen saldırıda, Türk Hava Yolları çevrimiçi uçuşlar sayfası DDoS saldırısına uğradı ve uçuşlar bu sebeple gecikti [25].

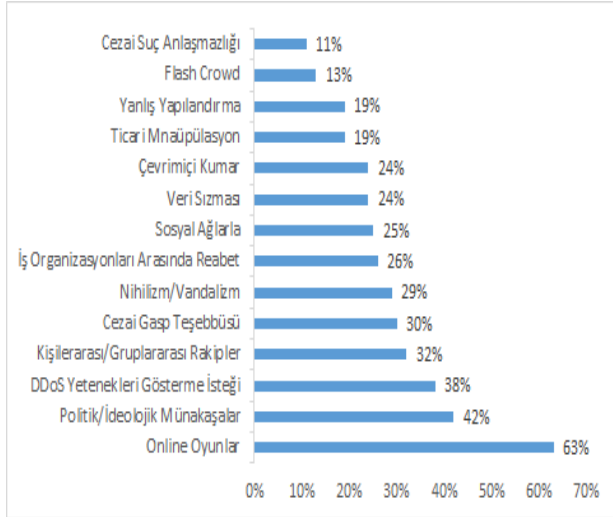
DDoS'un, 2007 yılında ilk defa Estonya'ya karşı siber savaş aracı olarak kullanıldığı kabul edildi. Estonya hükümeti, Sovyet döneminden Bronz heykeli taşıyınca Rusya duruma sert tepki gösterdi. Tam bu tarihlerde, siber saldırı ile önce siyasi hedefler seçen saldırganlar, sonra medya üzerinden halkın bilgi edinme olanaklarını kısıtladı ve bankacılık sektörünü, yani ekonomiyi hedef aldı. Estonya, saldırılara çözüm üretemeyince internet ile bağlarını geçici bir süre kesti. Saldırıları 3 hafta sürdü, tarihteki en büyük DDoS değildi, ama ilk defa suçlu spammer botnetler, bir ülkenin ulusal güvenliğini tehdit etti. Rus devleti sorumlu olarak görüldü fakat bu asla ispatlanamadı. Bu olayla birlikte, siber suçlar artık ulusal ve uluslararası güvenlik için olası bir tehdit haline geldi ve içerisinde bulunduğumuz sayısal dünyanın aslında savunmasız olduğu meydana çıktı [26]. Rusya ile Gürcistan arasında sınır şeridinde yer alan Güney Osetya bölgesi için 2008 yılında anlaşmazlık çıktı, cephede yaşanan savaş sanal ortama taşındı. Gürcistan'da gerçekleşen DDoS saldırısı ile Gürcistan devlet kurumlarına ait sistemlere uzun süre erişilemedi [19]. 2012 yılında İran, Amerikan bankalarına, binlerce yüksek güçlü uygulama sunucusu içeren botnet kullanarak büyük bir DDoS saldırısı başlattı. Saldırgan, saniyede 60 gigabiti aşan seller oluşturmak için "itsoknoproblembro" olarak bilinen yeni bir araç kullandı. Önemli finans kurumları yavaşlama ve ara sıra görülen kesintiler yaşadı. En büyük üç ABD bankasına yönelik yapılan saldırıların İran'dan kaynaklandığı açıklandı ancak bu durum hiçbir zaman ispatlanamadı [27]. Ekim 2018 de İsveç'te gerçekleşen DDoS saldırısı sonucu trenlerinin sırasını düzenleyen bilgisayar programı çöktü. Saldırıdan sonra şirket bazı trenleri durdurdu bazı trenleri ertelemek zorunda kaldı ve rezervasyon durdu. Kasım 2015, İsveç hava trafiğine yapılan saldırı için, 2016 yılında İsveç yetkilileri Rusya'yı sebep olarak gösterdi [28].



Şekil 2. DDoS saldırı motivasyon

### 2.3. Günümüzde DDoS Saldırı Nedenleri

Günümüzde, DDoS saldırıları birçok amaçla gerçekleştirilmektedir. Saldırganlar; hobi amaçlı, kişisel hırsları yüzünden, finansal kazanım sağlamak için, ideolojik yaklaşımlarından dolayı saldırı yapabilmektedir. Genel trendlerin yanısıra, 2017 yılında Arbornet'in yayınlamış olduğu güvenlik raporu, saldırıların hangi amaçla ve hangi yollarla DDoS saldırılarını gerçekleştirdiğini Şekil 3 üzerinden güncel verilerle sunar [19].



Şekil 3. Günümüzde DDoS Saldırı Nedenleri [19]

### 3. DDoS Saldırıları Gerçekleştirilirken Kullanılan Yöntemler

Bir ağa bağlı bilgisayar sistemlerinin veya kaynaklarının aşırı kalabalıklaşmasını ve bu kalabalıklaşma sonucunda yasal olmayan hizmetlerin gerçekleşmesini amaçlayan tehditler, genellikle Hizmet Reddi (DoS) saldırıları olarak adlandırılır [29]. Hizmet reddi saldırıları ile sistemin ağ üzerinden hizmet alması engellenir. Zombiler veya botlar olarak adlandırılan makineler grubu harekete geçerek, hedef sistemin CPU, bellek veya bant genişliği gibi ağ kaynaklarını tüketmek için hedef sisteme koordineli trafik gönderir.

DDoS saldırılarının dağıtık yapısından dolayı saldırı trafiği ve gerçek trafik ayırımı yapmakta oldukça zordur [30]. Günümüzde DDoS saldırıları İnternet hizmetlerinin kullanılabilirliğini engellemek için saldırı tarafından tercih edilen en güçlü silah olarak kabul edilmektedir [31]. Literatürde yapılan çalışmaların incelenmesi sonucunda; DDoS saldırılarının, farklı araştırmacılar tarafından farklı ölçütlere göre sınıflandırıldığı gözlemlenmektedir. Bu çalışmada; DDoS saldırıları, hedefe zarar verme yöntemlerine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. DDoS saldırı sınıfları, fiziksel saldırılar, bant genişliğine yönelik yapılan saldırılar ve sistem kaynakları tüketimine yönelik yapılan saldırılar olmak üzere üç ana kategoride Şekil 4'de gösterildiği gibi incelenmektedir. Aşağıda yer alan bölümlerde bu üç

kategoriye ait olan DDoS saldırıları teknik olarak tanımlanmakta ve incelenmektedir.



Şekil 4. DDoS saldırı türleri

#### 3.1. Fiziksel saldırılar

Fiziksel DDoS saldırılarında, fiziksel olarak hizmetin engellemesi veya sekteye uğratılması ana hedeftir. Bu müdahale doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleştirilebilir. Bir sistemin çalışması için gerekli altyapıya yapılacak fiziksel bir müdahale veya bu altyapıya uzun vadede zarar verecek sistem ayarlarındaki değişiklikler fiziksel saldırı sınıfında sayılabilir. Almanya'da gerçekleşen DDoS saldırısı, fiziksel saldırıların önemine dair en iyi örneklerden birisidir. Almanya'da bir demir çelik üretim fabrikasının bilgisayar sistemi kötücül bir yazılımla, saldırıların eline geçti, yüksek sıcaklıkta olan fırınların yazılımlarıyla oynandı ve bu sayede üretim durduruldu [32]. İran nükleer santraline yönelik yapılan fiziksel saldırı ise santral santrifüjlerinin dönüş hızı, Stuxnet isimli kötücül bir yazılım yardımı ile azaltılarak, uzun sürede üretim aksaması gerçekleşti [28]. New York'ta bulunan Bowman Avenue Dam adlı baraja yapılan saldırı da ise, saldırı anında kanal kapısının elle kontrol ediliyor olmasından dolayı fiziksel bir hasar meydana gelmedi. Saldırganların amacı kanal kapağını istediği zaman açabilmektir, eğer kapak, saldırı tarafından açılabilmiş olsaydı 200 konutu etkileyebilecek kötü bir durumla karşı karşıya kalıncaktı [31].

#### 3.2. Bant genişliğine yönelik yapılan saldırılar

DDoS saldırıları; bant genişliğini tüketmeye yönelik yapıyor ise volümetrik (hacimsel) saldırılar adını almaktadır. Volümetrik saldırılar, kötü amaçlı yazılım (malware) bulaşmış sistemler vasıtası ile doğrudan veya halka açık ağ servislerini suistimal edip yansıtma/yükseltme yapılarak gerçekleştirilebilir.

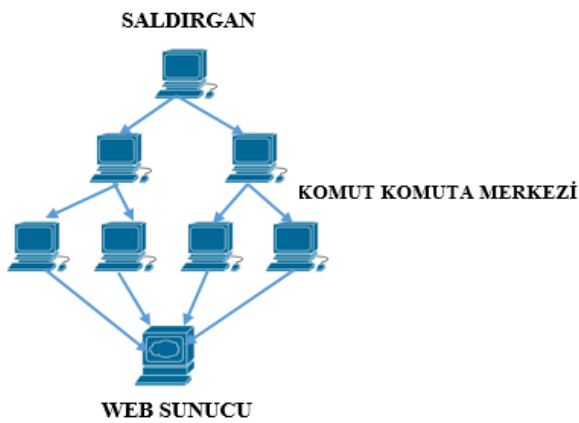
Siber saldırıların, kötü amaçlı yazılım bulaşmış cihazları uzaktan kontrol ederek, hedefe giden yolda trafik akışını artırarak, hedefte hizmet aksamasına veya engellenmesine sebep olabilirler. Genellikle botnet (robot network) olarak adlandırılan, bu uzaktan kontrol edilebilir ağlar; kontrolü ele

geçirilmiş bilgisayarlar, sunucular ve benzeri ağ cihazları kullanarak DDoS saldırılarını gerçekleştirmektedir.

Volümetrik saldırılarda saldırgan, saldırı yapacağı ağa botnetler yardımı ile çok fazla sayıda paket göndererek ağın bant genişliğinin taşmasına sebep olmaktadır. Böyle bir saldırıda, Internet Kontrol İletisi Protokolü (ICMP), Kullanıcı Veri Bloğu Protokolü (UDP) ve İletim Denetimi Protokolü (TCP) gibi farklı ağ katmanı protokolleri kullanılabilir [30]. Volümetrik saldırıların büyüklüğü genellikle saniyede bit veya paket olarak ölçülmektedir. Arbor Network'ün 2017 yılında yayınladığı internet güvenliği raporuna göre, DDoS saldırılarının % 65'i volümetrik niteliktedir [20]. Volümetrik saldırılar, gerçekleştirilme yöntemlerine göre doğrudan ve yansıtma/yükseltme (reflection/amplification) saldırıları olarak iki kategoride incelenmektedir.

Doğrudan gerçekleştirilen DDoS saldırılarında, saldırgan, saldırı komutunu, komut komuta merkezine (C&C) iletir, komut komuta merkezi, kontrolü ele geçirilmiş ağ cihazlarına hedefe yönelik trafik göndermesi için komut verir [29]. Bu sistemde yer alan katmanlı yapı ile saldırganın kimliği gizlenir ve böylece kaynak hakkında ipucu bulunamaz [33]. Bu yöntemle oluşturulan yüksek seviyedeki trafik hacmi, hedefin bant genişliğini kaplamakta ve hedefte hizmet aksamasına veya engellenmesine sebep olmaktadır.

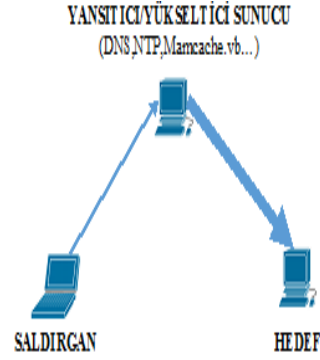
Doğrudan saldırıların nasıl gerçekleştiğini Şekil 5 en basit anlamda göstermektedir. Doğrudan saldırılara; ICMP sel, UDP sel örnek olarak verilebilir. Günümüzde bilinen yüksek hacimli sel saldırıları, güvenlik seviyesi düşük IoT cihazlarını kullanan Mirai botneti aracılığı ile gerçekleştirilmiştir [34].



Şekil 5. Doğrudan volümetrik DDoS saldırıları

Hedefin bant genişliğine yansıtma/yükseltme yöntemi ile yapılan saldırılar Şekil 6' da gösterilmektedir. Saldırgan bu saldırılarda herkes tarafından kullanılabilen, zafiyeti bulunan sunucuları bir yükseltme/yansıtma aracı olarak kullanır. Yansıtma/Yükseltme aracı olarak kullanılan bu

sunucular; herkes tarafından erişilebilmektedir. Bu sunuculara DNS, NTP, Memcache örnek olarak verilebilir. Saldırgan; sahteleştirildiği paketleri sunucuya gönderir. Yansıtıcı/Yükseltici ise paketleri kendi üzerinden hedef bilgisayara gönderir. Bu işlemi gerçekleştirirken paketler sunucu üzerinden yansıtılmış veya yükseltme faktör değerine göre yükseltilmiş olarak gönderilir. Sonuç olarak fazlalaşan paket sayısı ile birlikte hedefin bant genişliğinde taşma meydana gelir ve hedefte hizmet aksar veya kesilir.



Şekil 6. Yansıtma/yükseltme volümetrik DDoS saldırıları

Yansıtma saldırılarında, saldırganlar, saldırı trafiğini hedefe göndermek için reflektör adı verilen bileşenden faydalanmaktadır. Saldırgan sahte IP kullanan paketleri, reflektör görevi gören ve ara katman olarak kullanılan bilgisayarlara gönderir. Yükseltme saldırılarında ise ara katman olarak kullanılan bileşen amplifikatör adını alır ve hedefe gönderilen paketler, kullanılan protokole bağlı olarak farklı oranlarda yükseltilmektedir. Bu yükseltme katsayısı; yükseltme faktör değeri olarak adlandırılmaktadır. Yükseltme faktör değeri, yansıtma/yükseltme DDoS saldırılarında önem taşımaktadır. Bu yükseltme katsayısı; yükselticiden hedefe giden paket boyutunun, saldırganın yükselticiye giden paket boyutuna bölünmesi ile hesaplanmaktadır. Yansıtma/Yükseltme saldırılarında kullanılan protokoller ve bu protokollerin yükseltme katsayıları Tablo 1'de gösterilmektedir [35]. Günümüzde gerçekleşen saldırılarda genellikle yansıtma ve yükseltme saldırıları aynı anda gerçekleştirilmektedir. Bu saldırılara örnek olarak; Smurf, Fraggle, NTP Amplifikasyon, DNS Amplifikasyon, Memcache Amplifikasyon verilebilir. Smurf saldırılarında; ICMP echo istekleri (ping) yayın adreslerine gönderilir. ICMP echo isteği alan aygıt bağlı olduğu her bir cihaz ile sahte kaynak adrese echo yanıtı gönderir. Fraggle saldırılarında, bir ağdaki bir yönlendiricinin yayın adresine çok miktarda sahte UDP trafiği gönderilerek hizmet engellenir. Fraggle saldırıları, Smurf saldırılarına çok benzer fakat 1999 tarihinden itibaren yönlendiriciler yayın adreslerine yönlendirilen paketleri iletmedikleri için çoğu ağ artık Smurf ve Fraggle saldırılarına karşı tedbirlidir [35].

**Tablo 1.** Kullanılan protokollere bağlı yükseltme katsayıları

| Protokol   | Yükseltme Katsayısı |
|------------|---------------------|
| NetBios    | 3.8                 |
| BitTorrent | 3.8                 |
| SNMPv2     | 6.3                 |
| DNS        | 28-54               |
| NTP        | 556.9               |
| Memcache   | 10.000 – 50.000     |

NTP, internet'e bağlı makinaların saatlerini ayarlamak için kullandığı ağ zaman protokolüdür. NTP amplifikasyon saldırılarında DDoS saldırganı NTP selinden yararlanır. Saldırgan, NTP altyapısını aldatmak için, açık olan NTP sunucuları yardımı ile ağ da sel oluşturur [36], DNS (alan adı sistemi) internet sitelerinin isimlerini IP adreslerine yönlendiren bir veritabanına sahip sunucu bilgisayar olarak tanımlanabilir. DNS amplifikasyon saldırısı; saldırganın kurbanın açık olan bir DNS çözümleyicisine sahte bir IP adresi kullanarak DNS sorgusu yapması ile başlar. Saldırgan tarafından botnetler aracılığı ile çok sayıda sahte sorgunun gönderilmesi ve birkaç DNS çözümleyicinin aynı anda yanıt vermesi ile hedef ağda hizmet aksaması meydana gelir [37]. NTP amplifikasyonu ve DNS amplifikasyonu gibi DDoS amplifikasyon saldırılarına benzer şekilde çalışan Memcache saldırıları da, amplifikasyon saldırılarına örnektir. Memcache; web sitelerini ve ağları hızlandırmak için kullanılan bir veritabanı önbellekleme sistemidir [34]. Memcache sunucuları, UDP protokolünü kullanarak çalışma seçeneğine sahiptir. UDP protokolünde paketler, alıcı taraftan cevap beklemeden gönderilir. Saldırgan, hedefin IP adresinden geliyormuş gibi UDP taleplerini memcache sunuculara gönderir. Memcache sunucuların temel özelliğinden kaynaklı olarak, cevap talebe göre kat kat büyür. Bu yükseltilmiş cevaplar hedefin web sitesine doğru büyük miktarda gereksiz trafik oluşturur. Bu sayede hedefte hizmet akaması veya engellemesi meydana gelir.

### 3.3. Sistem kaynaklarının tüketimine yönelik yapılan saldırılar

Sistem kaynaklarını, sabit disk, işlemci, geçici bellek tüketimi için protokol zafiyetlerinden faydalanılarak gerçekleştirilen DDoS saldırılarıdır. Bu saldırılar da ağa gönderilen yüksek paket sayısı bulunmamaktadır. Bu saldırılara; Fork Bomb, HTTP GET/POST, slowloris örnek olarak verilebilir.

Fork Bomb; çatal bomba olarak bilinen DDoS saldırısı; sistemin CPU ve bellek tüketime yönelik sistem zafiyetlerinden faydalanılarak yapılır. Unix ve Linux sistemlerinde var olan bir işlemi tekrar tekrar çalıştırma mantığına dayanır. Saldırının arkasında yatan temel fikir ise bir işlemin (process) kendi başına yeni kopyalarını tekrar tekrar başlatması ve

sonsuz bir döngü oluşturması ile işlemciyi ve belleği yormaktır. Microsoft Windows işletim sistemlerinin Unix fork sistem çağırısına eşdeğer bir işlevi olmadığı için bu saldırı Microsoft Windows işletim sistemlerinde yapılamaz [36].

HTTP istemcisi bir sunucuya HTTP isteğini, genellikle GET veya POST çağrılarını kullanarak gönderir. Post istekleri dinamik olarak oluşturulmuş kaynaklara erişmek için kullanırken, GET isteği resimler gibi standart ve statik içeriği almak için kullanılmaktadır. Saldırgan genellikle sunucuyu, mümkün olduğunca çok işlem gerektiren yoğun istek göndererek meşgul eder. HTTP GET sel saldırıları uygulama katmanına yönelik yapılan en popüler DDoS saldırılarından birisidir [37].

TCP, günümüzde en çok kullanılan iletişim protokolüdür. TCP protokolünün zafiyetlerinden faydalanan saldırganlar, uygulama katmanı DDoS saldırılarını kolaylıkla gerçekleştirebilir. Uygulama katmanına yönelik, kaynak tüketimini hedef olarak yapılan saldırılara; slowget, slowpost, slowloris örnek olarak verilebilir. Uygulama katmanına yönelik yapılan DDoS saldırılarında kaynak tüketimi, hafızada daha fazla yer tutma işlemine dayalı olarak gerçekleştirilir. Sürekli gönderilen istek mesajı ile beraber sistem belleğinde oluşan kuyruk nedeniyle hedef, isteklere cevap veremez duruma gelir. İstemci sunucudan gelen veriyi yavaş okuduğunda ve/veya istemci sunucuya veriyi yavaş gönderdiğinde sunucu kaynakları gereğinden uzun süre meşgul edilir [29].

## 4. Sonuç

DDoS saldırılarının, ilk gerçekleştirildiği günden bu yana yıkıcı etkileri artarak devam etmektedir. DDoS saldırılarının gerçekleştirilme nedenleri tarihsel olarak incelendiğinde günümüze kadar beş farklı amaca hizmet ettiği gözlemlenmektedir. İlk başladığı yıllarda saldırılar, gösteriş/araştırma amaçlı gerçekleştirilirken daha sonradan saldırı sebeplerinde değişiklik gözlenmektedir. Saldırıların ilerleyen zaman içerisinde eylem aracı ve siber savaş aracı olarak kullanıldığı bilinmektedir ve bu eylemlerin bir bireysel hak mı yoksa suç mu olduğu hala tartışılmaktadır. Bu değerlendirmenin yapılabilmesi için siber suç ve suç teşkil edebilecek eylemlerin net olarak tanımlanması ve gerekli yasal düzenlemelerin yapılması gerekmektedir. Siber teröristler birçok farklı saldırı yöntemi kullanmaktadır. Bunlardan bazıları; ağa sızma, virüsler, solucanlar, malwarelar, phishing ve DoS / DDoS olarak sıralanabilir. (D)DoS sistemlerin hizmetlerinin aksaması veya engellenmesine yönelik, sisteme fiziksel zarar vererek veya sistemin bant genişliğinde taşma meydana getirerek ya da sistemin kaynaklarını tüketmeye yönelik gerçekleştirilmektedir.

DDoS saldırılarının gerçekleştirilme nedenleri ile paralel olarak saldırıların boyutlarında da ciddi artış

gözlenmektedir. Saldırıların boyutu ilk zamanlarda Megabyte seviyelerinde iken günümüzde Terabyte seviyelerine ulaşmaktadır. Bu çalışmada, siber terör olarak adlandırılan Elektronik Siber İtaatsizlik eylemlerinin en popüler araçlarından biri olan DDoS saldırılarının motivasyonunun tarihsel evrimi incelenmiştir. Ayrıca DDoS saldırıları, hedefe zarar verme yöntemlerine bağlı olarak sınıflandırılıp örnekler ile anlatılmıştır.

### Kaynakça

- [1] TDK sözlük, 2018. Terör. <http://www.tdk.gov.tr> (Erişim Tarihi: 10/10/2018).
- [2] Sarah G., Richard F. "Cyberterrorism ?" 2002, Computers & Security, 21 (7), 636-647.
- [3] Bozdemir, N. Z. 2016. "Re - Conceptualizing Cyberterrorism: Towards a New Definitional Framework." Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 90s, Ankara.
- [4] Luijff E. 2014. "Definitions of Cyber Terrorism, Cyber Crime and Cyber Terrorism Investigator's Handbook", Bölüm 2, Syngress, 11-17.
- [5] Sağiroğlu Ş. 2017. "Dünyada ve Ülkemizde Siber Terör ve Güvenlik," TÜBAV Konferansları, Ankara.
- [6] Göztepe K., Ejder K, A. 2017. "Siber Terör Saldırılarından Korunmaya Yönelik Bulanık Mantık Tabanlı Karar Destek Modeli" Siber Güvenlik Çalıştayı, Ankara.
- [7] Efe A. 2017. "Siber Teröre Karşı Siber Güvenlik COBIT 5 ve CSX", Gazi Üniversitesi Siber Terörle Mücadele Konferansı, Ankara.
- [8] Hatipoğlu C. 2017. "Teknolojik Savaşlar Siber Terörizm Tehditleri" International Congress on Political, Economic and Social Studies (ICPESS), Ankara.
- [9] Kara O., Aydın Ü., Oğuz A. "Ağ Ekonomisinin Karanlık Yüzü Siber Terör", 2006. 5. Bilgi, Ekonomi ve Yönetim Kongresi, İstanbul.
- [10] Atıcı B. 2005. "Yeni Eğilimler ve Olanaklar Işığında Siber Terör", İstanbul Conference on Democracy and Global Security.
- [11] Guntay V. 2014. "Karadeniz Ülkeleri Güvenliği Bağlamında Siber Terörizm ve Uluslararası İlişkiler", VI. Karadeniz Uluslararası Sempozyumu: Karadeniz'den Hazar'a Stratejik Bakış.
- [12] Erdoğan Ö. 2013. "Siber Terörün Başedilemez Yıkıcılığı", Ekonomi, İş Dünyası ve Politika Dergisi, 60, 80-82.
- [13] Atıcı B., Çetin G. 2003. "Sanal Ortamda Gerçek Tehditler Siber Terör ", Polis Dergisi, 37, 57-66.
- [14] Önok M. 2013. "Avrupa Konseyi siber suç sözleşmesi ışığında siber suçlarla mücadelede uluslararası işbirliği" Marmara Üniversitesi Hukuk Araştırmaları Dergisi.
- [15] Bartels, R. 2015. "The virtual sit-in" Master Political Science: The Philosophy of Inequality, Leiden University, 43s.
- [16] Wray, S. 1998. "Electronic Civil Disobedience and the World Wide Web of Hacktivism:A Mapping of Extraparliamentarian Direct Action Net Politics". In Switch, 4.
- [17] Olson, P. 2012. "We Are Anonymous – Inside the Hacker World of LulzSec, Anonymous, And the Global Cyber Insurgency", Little Brown, 423.
- [18] Internet Security Threat Report. 2017. Symantec, 22.
- [19] Arbour Networks, 2017. "Current DDoS attacks", <http://www.asiapacificsecuritymagazine.com/wp-content/uploads/2017/01/2017-01-19-Arbor-WISR-Full-Report.pdf>.
- [20] Findingdulcinea. 2018. On This Day: Robert Tappan Morris Becomes First Hacker Prosecuted for Spreading Virus. <http://www.findingdulcinea.com/news/on-this> (Erişim Tarihi: 05/10/2018)



## Acrylamide Content of Turkish Black Tea, Instant and Turkish Coffee Samples

Hale SEÇİLMİŞ CANBAY\*<sup>1</sup>, Mahmut DOĞANTÜRK<sup>2</sup>, Yusuf YILMAZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Bioengineering, Istiklal Campus, 15100, Burdur, Turkey

(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3783-8064>)

<sup>2</sup>Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Research and Practice Center, 15100, Burdur, Turkey

(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1133-6792>)

<sup>3</sup>Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Food Engineering, Istiklal Campus, 15100, Burdur, Turkey

(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5061-0005>)

(Alınış / Received: 25.02.2019, Kabul / Accepted: 19.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Keywords

Turkish coffee,  
Instant coffee,  
Black tea,  
Acrylamide,  
SPE,  
GC-MS

**Abstract:** Acrylamide contents of Turkish and instant coffee and black tea samples were determined by the gas chromatography mass spectrometry without any derivatization step in this present study. The sample preparation method included two primary clean up steps. In the first step, ethanol and solutions of Carrez I and II were added into sample mixtures. The second step with solid-phase extraction C18 cartridge was carried out for clean-up. The limit of detection and limit of quantification were 1.11 and 3.66 ng/mL, respectively. The quantification level of acrylamide was determined in eight instant coffee samples in the range between 4.48 and 15.71 µg/kg while seven Turkish coffee samples had a high content of acrylamide ranging from 3.89 to 88.44 µg/kg. Acrylamide was detected in only five samples from seventeen black tea samples at a quantification level between 7.02 and 19.85 µg/kg.

## Türk Siyah Çayı, Hazır Kahve ve Türk Kahvesi Örneklerinin Akrilamid İçeriği

### Anahtar Kelimeler

Türk kahvesi,  
Hazır kahve,  
Siyah çay,  
Akrilamid,  
SPE,  
GC-MS

**Özet:** Bu çalışmada, Türk ve hazır kahve ile siyah çay örneklerinin akrilamid içerikleri, herhangi bir türevlendirme basamağı olmadan gaz kromatografisi kütle spektrometrisi ile belirlenmiştir. Numune hazırlama yöntemi iki aşamadan oluşmaktadır. İlk basamak, izolasyon aşamasıdır. Bu adımda, etanol ile Carrez I ve II çözeltileri örnek karışımlarına eklenmiştir. Katı faz ekstraksiyonu ikinci adımı oluşturmaktadır. Çalışmada, C18 kartuşu temizleme için kullanılmıştır. Tespit ve tayin limiti sırasıyla 1,11 ve 3,66 ng/mL'dir. Sekiz hazır kahve örneğinde 4,48 ile 15,71 µg/kg arasında değişen akrilamid miktarı belirlenmiştir. Yedi Türk kahvesi numunesi ise, 3,89 ile 88,44 µg/kg arasında değişen yüksek bir akrilamid içeriğine sahiptir. On yedi siyah çay numunesinden sadece beş tanesinde, 7,02 ile 19,85 µg/kg arasında değişen miktarda akrilamid tespit edilmiştir.

### 1. Introduction

Acrylamide is a chemical compound, which has been used for over fifty years as a monomer to synthesize polyacrylamides. Acrylamides are used as flocculants to purifying drinking water, and they used in many several industrial sectors such as paper, plastics, textile, dyes and cosmetics [1]. Acrylamide is primarily present in a variety of products such as caulking, food packaging, some adhesives, potatoes, bread, cacao powder, chocolate, chips, cookies and biscuits. Also it

can form in coffee products during roasting processes of coffee beans [1, 2].

The presence of different acrylamide concentrations in foodstuffs was first reported in 2002 [3]. Results on the monitoring program of acrylamide levels in foodstuffs in Europe from 2007 to 2009 have shown the presence of that different concentration of acrylamide in various food products [4]. International Agency for Research on Cancer has classified acrylamide as probably carcinogenic to humans

(Group 2A) [5]. Experimental studies on acrylamide exposure in animals have shown an increase of tumors in several central systems, thyroid, uterus, clitoral gland, oral tissue adrenal, pituitary, mammary glands etc. [6-11].

Methods for the analysis of acrylamide usually involve chromatographic separation followed by a spectrophotometric detector (UV, DAD), an electron capture detector (ECD) or mass spectrometry (LC-MS/MS, GC-MS, GC-MS/MS) [12-14]. Mass spectroscopy analyses of acrylamide are mostly based on derivatization or without derivatization [2, 15-17]. Few procedures have been developed to remove the derivatization step and measure acrylamide directly after extraction and clean-up [18].

The aim of this present study is to determine the acrylamide contents of commercial black tea, instant coffee and Turkish coffee samples (n=61) without any derivation step.

## 2. Material and Method

### 2.1. Chemicals and reagents

Sep Pak Plus C18 cartridges of the Waters brand (Milford, MA, USA) were used for solid-phase extraction. Zinc sulfate heptahydrate (Carrez I), potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate (Carrez II), acrylamide standard, methanol (HPLC grade) and acetone (GC grade) were obtained from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

### 2.2. Coffee and tea samples

Commercial Turkish black tea (n=17), instant (n=27) and Turkish coffee (n=17) samples were purchased from local stores.

### 2.3. Sample isolation technique

The method reported by Şenyuva and Gökmen [2] was used for the isolation of acrylamide from samples. Each sample (5 g) was dissolved in a mixture of water (10 mL) and absolute ethanol (15 mL) by shaking vigorously for a minute and then the mixture was kept at -20°C for 15 min. Each mixture was centrifuged at 15,000 *g* for 5 min at 4°C. Supernatants were acidified with glacial acetic acid until pH reached about 4-5. Afterwards, Carrez I (1 mL) and Carrez II (1 mL) clearing solutions were added to the flasks, and then the mixture was shaken vigorously and kept at 4°C for 30 min. This solution was centrifuged at 15,000 *g* for 5 min at 4°C and supernatant was filtered through a 0.45 µm syringe nylon filter (Sartorius, Goettingen, Germany). Solvent was partly removed by a rotary evaporator (Heidolph, HL/HB G3) at 55°C, and then

evaporator vessel was washed with 2 mL of water which was added to the solution in the vial.

### 2.4. SPE clean-up procedure

Sep Pak Plus C18 cartridges were placed in a manifold system and activated with 10 mL methanol and finally 10 mL rinsing water. The sample solution (5 mL) was loaded onto the column, and then sorbents were dried. Acrylamide was eluted from the cartridges using 2 mL acetone [19].

### 2.5. Calibration standard

Stock standard solution of acrylamide (10 mg/mL) was prepared in acetone, and six different concentrations were used for the calibration curve. Calibration curve was obtained by plotting the peak areas against the concentration of standard acrylamide solutions. The LOD value was defined as three times the background noise of the chromatographic instrument. The extraction recovery was determined by spiking samples with acrylamide in three replicates, and they were extracted as previously described.

### 2.6. Chromatography and apparatus

An Agilent 7890A gas chromatography unit equipped with a 5975 mass detector (MSD), a 7693B automatic sampler and a MSDCHEM (Agilent, Santa Clara, CA, USA) data system was used for the determination of acrylamide in coffee and tea samples. Analytes were separated in a fused silica capillary column DB-Wax. The carrier gas (helium) flow rate was 1 mL/min. Oven temperature program was as follows: initial temperature 60°C, held for a minute, increased to 240°C at 20°C/min, held at 20 min. The injection port, detector and ion source temperatures were 240, 250, and 230°C, respectively. The injection volume was 1 µL, and identification was determined using the selective ion monitoring (SIM) mode ( $m/z = 71$ ) [20].

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Method assessment

The calibration curve and linear regression analysis obtained by plotting the concentration of acrylamide (X) against the peak areas (Y) were used for the quantification of acrylamide in black tea, instant and Turkish coffee samples, and the limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and recovery values for the method are shown in Table 1. Liu et al. [21] evaluated the solid phase extraction method, and reported the LOD value of 1 ng/mL. Russo et al. [22] studied acrylamide in cereal-based foods and potato chips, and reported LOD value 2 ng/g.

**Table 1.** Analytical performance of acrylamide analyses in the studied matrices

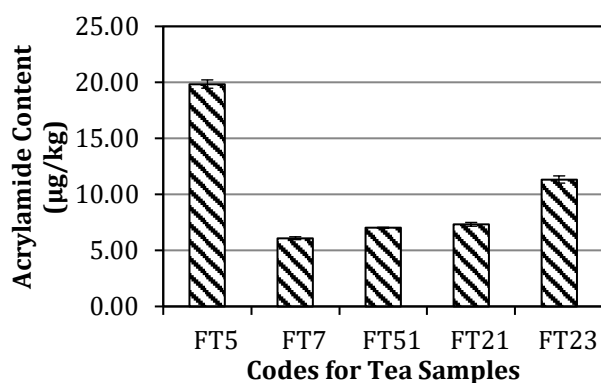
| Compound   | Y              | R <sup>2</sup> | LOD (ng/mL) | LOQ (ng/mL) | Average recovery (%) and SD values   |
|------------|----------------|----------------|-------------|-------------|--|
| Acrylamide | 913.12+153947X | 0.999          | 1.11        | 3.66        | Tea: 91.05 (0.95)<br>Instant coffee: 93.12 (1.58)<br>Turkish coffee 92.45 (0.98) |

Y: regression equation; R<sup>2</sup>: correlation coefficient; LOD: Limit of detection; LOQ: limit of quantification, SD: Standard deviation.

The percent recovery of acrylamide ranged from 91.05% to 93.12%, with RSDs less than 2.50% for sample isolation technique + SPE clean-up procedure. Soares et al. [19] evaluated the effectiveness of extraction method, and the recovery values were between 97.4 and 108.4%. Mizukami et al. [23] studied acrylamide in green tea, and recoveries varied from 94 to 108%.

## 1.2. Analytical results

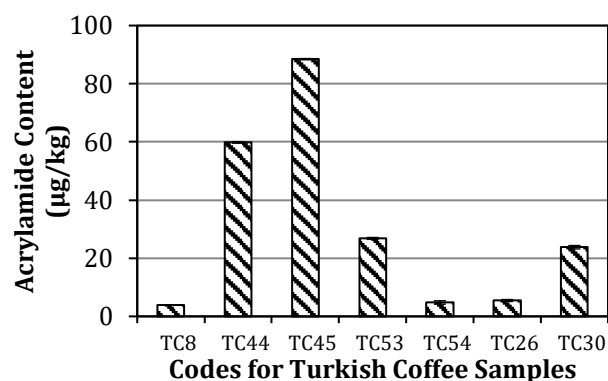
Approximately 30% of black tea and instant coffee samples had acrylamide contents higher than the LOD value of the method while this ratio was about 40% for Turkish coffee samples (Table 2). On average, Turkish coffee samples contained three times more acrylamide than instant or black tea samples.



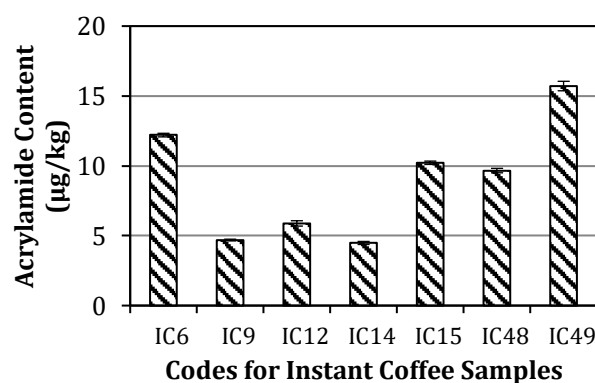
**Figure 1.** Acrylamide content in Turkish black tea samples (bars indicate standard deviations)

Five of black tea samples had an acrylamide level higher than LOD value of 2.37 µg/kg, and acrylamide content of these samples ranged from 6.09 to 19.85 µg/kg (Figure 1). Yoshida et al. [24] determined the acrylamide contents of tea samples and reported that roasted green tea samples had an acrylamide content ranging from 190 to 570 µg/kg while black tea samples had a level of 20 µg/kg. Acrylamide content ranged from 20 to 100 µg/kg in green tea samples including pan fired teas. Mizukami et al. [23] determined acrylamide contents in green tea samples by GC-MS method with a bromine derivatization step. They reported that the acrylamide contents ranged from 27 to 110 µg/kg in green tea, from 247 to 1880

µg/kg in roasted green tea and from 18 to 25 µg/kg in black tea samples. They reported that the acrylamide level in roasted tea products was controlled by asparagine in the presence of reducing sugars. Liu et al. [21] determined the levels of acrylamide in 30 tea samples less than 100 µg/kg, and reported that black, oolong, white and yellow tea samples had lower acrylamide contents (<20 µg/kg) than baked, roasted, and one sun-dried green tea samples (46–94 µg/kg). Relatively low acrylamide content of fresh tea samples is probably because tea leaves are not dried at high temperature while drying process at 100–150°C may be responsible for high acrylamide levels in baked, roasted, and one sun-dried green tea samples [21]. In our study, acrylamide levels in black tea samples were similar to these studies.



**Figure 2.** Acrylamide content in Turkish coffee samples (bars indicate standard deviations)



**Figure 3.** Acrylamide content in instant coffee samples (bars indicate standard deviations)

**Table 2.** Sum of analytical results for acrylamide determination in black tea, instant and Turkish coffee samples

| Sample         | N  | Percentage of samples with acrylamide content higher than LOD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | Mean $\pm$ SD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | Minimum ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | Median ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | Maximum ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) |
|----------------|----|---|---|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Tea leaves     | 17 | 29.41   | 10.32 $\pm$ 5.69                          | 6.09                                | 7.33                               | 19.85                               |
| Instant coffee | 27 | 29.63   | 9.01 $\pm$ 3.89                           | 4.48                                | 9.43                               | 15.71                               |
| Turkish coffee | 17 | 41.18   | 30.43 $\pm$ 32.33                         | 3.89                                | 23.78                              | 88.44                               |

LOD: Limit of detection; SD: Standard deviation

For instant coffee samples, quantification of acrylamide level was obtained in eight samples, and the range was from 4.48 to 15.71  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Figure 2). Seven of Turkish coffee samples had a high content of acrylamide, ranging from 3.89 to 88.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Figure 3).

Acrylamide contents of coffee and tea samples are mostly dependent on various factors including roasting and storage conditions. Alves et al. [25] reported that coffee species, roasting degree and brewing time had a significant influence on acrylamide contents of espresso coffee samples. Acrylamide contents of Robusta coffee were reported to be higher than Arabica coffee. They reported that prolonged roasting significantly reduced acrylamide content of coffee samples, causing the thermal degradation of acrylamide formed during roasting. Similarly, Bagdonaite et al. [26] studied the effect of roasting on acrylamide contents of different species of coffee beans and reported that acrylamide in coffee beans are formed "during the first minutes of roasting process". They reported that acrylamide formation was significantly influenced by the roasting time and temperature, species of coffee, and amount of precursors in raw material. Moreover, Arabica coffee (374  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) was reported to contain significantly lesser amounts of acrylamide than Robusta coffee (708  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Andrzejewski et al. [27] determined the acrylamide contents of ground and instant coffee samples and reported that instant coffee samples (n=12) had an acrylamide content ranging from 169 to 539  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . LOD value was 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in these samples. In a study by Ölmez et al. [28], acrylamide contents of various foods sold in Turkish market were determined by the GC-MS method with a bromine derivatization step, and potato crisps had the highest acrylamide content (834  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). They also reported that Turkish coffee samples (n=4) had an acrylamide content ranging from 200 to 336  $\mu\text{g}/\text{kg}$  while this range was from 95 to 402  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for instant coffee samples (n=6). Şenyuva and Gökmen [2] reported the acrylamide levels ranging from 29 to 75  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in Turkish coffees (n=5) and 42 to 338  $\mu\text{g}/\text{kg}$  instant coffees (n=3). In this present study, we determined acrylamide contents in 27 instant coffee and 17 Turkish coffee samples and found that acrylamide level ranged from 4.48 to 15.71  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in eight instant coffee samples while from 3.89 to 88.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in seven Turkish coffee samples. The rest of the samples had a level of acrylamide smaller than the LOD value of 2.37  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . In instant coffee samples studied, acrylamide contents were usually found smaller than those reported by Ölmez et al. [28];

however, Turkish coffee samples were found similar to those reported by Şenyuva and Gökmen [2].

Reducing sugar content of coffee does not appear to influence acrylamide formation while a weak correlation was reported between acrylamide content and free asparagine concentration in green coffee beans by Lantz et al. [29]. During coffee roasting, its formation and degradation occur simultaneously, and this process may degrade most of the initially formed acrylamide. Further decay may occur mostly "through binding of acrylamide to constituents of the ground and roasted coffee matrix" during storage [30].

In instant coffee production, three steps are used in the extraction of roasted coffee beans. Since the extraction of components like carbohydrates is difficult, roasted coffee beans are passed through cells with hot water at 140-180°C under high pressure in the first step of the extraction. Then, for the extraction of aromatic compounds, coffee beans are passed at least twice from the cells which are subjected to hot water at 100°C. In the last step, the coffee extract is cooled down to about 5°C by a heat exchanger and the soluble solids content of the coffee extract is usually 20-30% [31].

Turkish coffee is generally roasted at a temperature between 204 and 218°C for a longer time than other coffee samples and roasting time is generally between 10 and 20 minutes [32]. The grain size in Turkish coffee is smaller than the others. The longer roasting time and the larger surface area of Turkish coffee than other coffee samples [32] are likely to be responsible for its higher acrylamide content than tea and instant coffee samples because the former may increase the formation of acrylamide while the latter may speed up the acrylamide transfer rate into the aqueous phase during coffee infusion preparation. Differences in grinding and brewing techniques between Turkish and instant coffee production may also influence their acrylamide contents. In addition, it has been reported that the acrylamide content in instant coffee samples may decrease during storage [26] while Turkish coffee is mostly consumed right after grinding process.

#### 4. Conclusion

The level of acrylamide in black tea leave and instant coffee samples analyzed in this study was lower than that in the Turkish coffee samples. Approximately one third of the samples contained acrylamide at a concentration higher than the LOD value of the

method. Most of the samples had acrylamide content below the detection limit. In this present study, acrylamide analysis was carried out without any further processing of the derivatization process, and sample preparation was obtained in 2 stages (isolation + clean up). The LOD and LOQ values were similar to those reported in the literature.

## References

- [1] Mojska, H., Gielecińska, I., Szponar, L., Ołtarzewski, M. 2010. Estimation of the dietary acrylamide exposure of the Polish population. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2090–2096. DOI: 10.1016/j.fct.2010.05.009.
- [2] Şenyuva, H.Z., Gökmen, V. 2005. Study of acrylamide in coffee using an improved liquid chromatography mass spectrometry method: Investigation of colour changes and acrylamide formation in coffee during roasting. *Food Additives & Contaminants*, 22(3), 214–220. DOI: 10.1080/02652030500109834.
- [3] Mottram, D.S., Wedzicha B.L., Dodson A.T. 2002. Acrylamide is formed in Maillard reaction. *Nature*, 419, 448–449. DOI: 10.1038/419448a.
- [4] Scientific Report of EFSA: Update on acrylamide levels in food from monitoring years 2007 to 2010. 2012. European Food Safety Authority *EFSA Journal*, 10(10), 2938. <https://www.wkof.nl/sites/default/files/EFSA.pdf>.
- [5] International Agency for Research on Cancer. 1997. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 60, Lyon 1994, updated 1997.
- [6] Johnson, K.A., Gorzinski, S.J., Bodner, K.M., Campell, R.A., Wolf, C.H., Friedman, M.A., Mast, R.W. 1986. Chronic toxicity and oncogenicity study on acrylamide incorporated in the drinking water of Fischer 344 rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 85(2), 154–68. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(86\)90109-2](https://doi.org/10.1016/0041-008X(86)90109-2).
- [7] Neumann, F. 1991. Early indicators for carcinogenesis in sex-hormone-sensitive organs. *Mutation Research*, 248, 341–56. [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(91\)90067-X](https://doi.org/10.1016/0027-5107(91)90067-X).
- [8] Alison, R.H., Capen, C.C., Prentice, D.E. 1994. Neoplastic lesions of questionable significance to humans. *Toxicologic Pathology*, 22, 179–86. <http://dx.doi.org/10.1177/019262339402200211>.
- [9] Friedman, M.A., Dulak, L.H., Stedham, M.A. 1995. A lifetime oncogenicity study in rats with acrylamide. *Fundamental and Applied Toxicology*, 27, 95–105. <https://doi.org/10.1093/toxsci/27.1.95>.
- [10] Ben-Jonathan, N., LaPensee, C.R., La Pensee, E.W. 2008. What can we learn from rodents about prolactin in humans. *Endocrine Reviews*, 29, 1–41. DOI: 10.1210/er.2007-0017.
- [11] Beland, F.A., Mellick, P.W., Olson, G.R., Mendoza, M.C., Marques, M.M., Doerge, D.R. 2013. Carcinogenicity of acrylamide in B6C3F (1) mice and F344/N rats from a 2-year drinking water exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 51, 149–59. DOI: 10.1016/j.fct.2012.09.017.
- [12] Hashimoto, A. 1976. Improved method for the determination of acrylamide monomer in water by means of gas - liquid chromatography with an electron- capture detector. *Analyst*, 101, 932–938.
- [13] Weideborg, M., Källqvist, T., Odegård, K.E., Sverdrup, L.E., Vik, E.A. 2001. Environmental risk assessment of acrylamide and methylolacrylamide from a grouting agent used in the tunnel construction of Romeriksporten, Norway. *Water Research*, 35, 2645–2652. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00550-9.
- [14] Rosen, J., Hellenäs, K.E. 2002. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analyst*, 127, 880–882.
- [15] Nemoto, S., Takatsuki, S., Sasaki, K., Maitani, T. 2002. Determination of acrylamide in foods by GC/MS using <sup>13</sup>C-labeled acrylamide as an internal standard. *Food Hygienic Society*, 43, 371–376.
- [16] Ono, H., Chuda, Y., Ohnishi-Kameyama, M., Yada, H., Ishizaka, M., Kobayashi, H., Yoshida, M. 2003. Analysis of acrylamide by LC-MS/MS and GC-MS in processed Japanese foods. *Food Additives & Contaminants*, 20, 215–220. DOI: 10.1080/0265203021000060887.
- [17] Pittet, A., Pefisset, A., Oberson, J.M. 2004. Trace level determination of acrylamide in cereal-based foods by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1035, 123–130. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.037.
- [18] Wenzl, T., Beatriz de la Calle, M., Anklam, E. 2003. Analytical methods for the determination of acrylamide in food products: A review. *Food Additives & Contaminants*, 20(10), 885–902. DOI: 10.1080/02652030310001605051.
- [19] Soares, C., Cunha, S., Fernandes, J. 2006. Determination of acrylamide in coffee and coffee products by GC-MS using an improved SPE clean up. *Food Additives & Contaminants*, 23(12), 1276–1282. DOI: 10.1080/02652030600889608.
- [20] Agilent Technologies, Inc. 2014. 5991-5297EN Procedure. Agilent Technologies, Inc. 2014 Published in USA, October, 2014 5991-5297EN. [https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5297EN\\_v2.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5297EN_v2.pdf).

- [21] Liu, J., Zhao, G., Yuan, Y., Chen, F., Hu, X. 2008. Quantitative analysis of acrylamide in tea by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 108, 760–767. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.11.015.
- [22] Russo, M.V., Avino, P., Centola, A., Notardonato, I., Cinelli G. 2014. Rapid and simple determination of acrylamide in conventional cereal-based foods and potato chips through conversion to 3-[bis(trifluoroethanoyl)amino]-3-oxopropyl trifluoroacetate by gas chromatography coupled with electron capture and ion trap mass spectrometry detectors. *Food Chemistry*, 146, 204–211. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.09.050.
- [23] Mizukami, Y., Kohata, K., Yamaguchi, Y., Hayashi, N., Sawai, Y., Chuda, Y., Ono, H., Yada, H., Yoshida, M. 2006. Analysis of acrylamide in green tea by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(19), 7370–7377. <https://doi.org/10.1021/jf061029a>.
- [24] Yoshida, M., Ono, H., Chuda, Y., Yada, H., Ohnishi-Kameyama, M., Kobayashi, H., Ohara-Takada, A., Matsuura-Endo, C., Mori, M., Hayashi, N., Yamaguchi, Y. 2005. Acrylamide in Japanese processed foods and factors affecting acrylamide level in potato chips and tea. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 561, 405–413. DOI: 10.1007/0-387-24980-X\_31.
- [25] Alves, R.C., Soares, C., Casal, S., Fernandes, J.O., Beatriz, M., Oliveira, P.P. 2010. Acrylamide in espresso coffee: Influence of species, roast degree and brew length. *Food Chemistry*, 119, 929–934. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.07.051.
- [26] Bagdonaite, K., Derler, K., Murkovi, M. 2008. Determination of crylamide during roasting of coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(15), 6081–6086. DOI: 10.1021/jf073051p.
- [27] Andrzejewski, D., Roach, J.A.G., Gay, M.L., Musser, S.M. 2004. Analysis of coffee for the presence of acrylamide by LC-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1996–2002. DOI: 10.1021/jf0349634.
- [28] Ölmez, H., Tuncay, F., Özcan, N., Demirel, S. 2008. A survey of acrylamide levels in foods from the Turkish market. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21(7), 564–568. DOI: 10.1016/j.jfca.2008.04.011.
- [29] Lantz, I., Ternite, R., Wilkens, J., Hoenicke, K., Guenther, H., Van der Stegen, G. 2006. Studies on acrylamide levels in roastings, storage and brewing of coffee. *Molecular Nutrition & Food Research*, 50, 1039–1046. DOI: 10.1002/mnfr.200600069.
- [30] Seal, C.J., de Mul, A., Eisenbrand, G., Haverkort, A.J., Franke, K., Lalljie, S.P.D, Mykkänen, H., Reimerdes, E., Scholz, G., Somoza, V., Tuijelaars, S., van Boekel, M., van Klaveren, J., Wilcockson, S.J., Wilms, L. 2008. Risk-benefit considerations of mitigation measures on acrylamide content of foods – A case study on potatoes, cereals and coffee. *British Journal of Nutrition*, 99, S1-S46. DOI: 10.1017/S0007114508965314.
- [31] Viani, R., Petracco, M. 2017. Part II: Beverages. pp. 281-311. Elvars, B., e.d. 2017. *Ullmann's Food and Feed*, John Wiley & Sons, Germany, 1576p.
- [32] Türk Kahvesi Kültürü ve Araştırmaları Derneği. <http://www.turkkahvesiderneği.org/index.php?icerik=kahve-hakkinda&ttkad=menuactive>. (Erişim Tarihi: 14.04.2019).

## Effect of Estimation on Simple Linear Profile Monitoring under Non-normality

Burcu AYTAÇOĞLU<sup>1</sup>, Özlem TÜRKER BAYRAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ege University, Faculty of Science, Department of Statistics, 35040, İzmir, Turkey  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-9240>)

<sup>2</sup>Çankaya University, Department of Inter-Curricular Courses, Statistics Unit, 06790, Ankara, Turkey  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0821-150X>)

(Alınış / Received: 02.01.2019, Kabul / Accepted: 04.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Keywords

Control chart,  
Run length,  
Exponentially weighted  
moving average,  
Profile monitoring,  
Statistical process control

**Abstract:** In recent years, many control charts have been proposed to monitor profiles where the quality of a process/product is expressed as function of response and explanatory variable(s). The methods mostly assume that the in control parameter values are known in Phase II analysis and innovations are normally distributed. However, in practice, the parameters are estimated in Phase I analysis and innovations may be non-normal. In this study, the performance of  $T^2$ , EWMA-R and EWMA-3 methods for monitoring simple linear profiles is examined via simulation where the parameters are estimated and innovations have Student's t-distribution. As a performance measure, both the average and standard deviation of the run length is considered. Finally, some recommendations for practitioners are summarized in a table.

## Normal Olmayan Dağılımlar Altında Tahminin Basit Doğrusal Profil İzleme Üzerine Etkisi

### Anahtar Kelimeler

Kontrol şeması,  
Koşu uzunluğu,  
Üstel ağırlıklı hareketli  
ortalama,  
Profil izleme,  
İstatistiksel süreç kontrol

**Özet:** Son yıllarda, bir ürün veya sürecin kalitesinin tepki ve açıklayıcı değişken(ler) arasındaki ilişkinin fonksiyonu ile ifade edildiği profillerin izlenmesi için pek çok kalite şeması önerilmiştir. Bu yöntemlerin çoğu Faz II analizlerinde kontrol parametre değerlerinin bilindiğini ve artıkların normal dağıldığını varsaymaktadır. Oysaki uygulamada parametreler Faz I analizlerinde tahmin edilir ve artıklar normal olmayabilir. Bu çalışmada simülasyon ile artıkların t dağıldığı ve parametrelerin tahmin edildiği durumlarda basit doğrusal profillerin izlenmesi için önerilen  $T^2$ , EWMA-R ve EWMA-3 yöntemlerinin performansları değerlendirilmiştir. Performans ölçüsü olarak hem ortalama koşu uzunluğu hem de koşu uzunluğu standart sapması dikkate alınmıştır. En sonunda uygulayıcılar için bazı öneriler tablo halinde özetlenmiştir.

### 1. Introduction

In recent years, there has been a tendency to use control charts to monitor the quality of a process or product in terms of the relation between a response variable and explanatory variable(s), i.e., a "profile". It is of interest to monitor the changes in a profile over time where a profile can be modeled via many models like simple/multiple regression, linear/nonlinear regression, nonparametric regression, mixed models, or wavelet models. For a review of profile monitoring one can refer to Woodall et al. [1] and more detailed discussions are provided by Noorossana, Saghaei, and Amiri [2]. Most of these methods assume that the in-control parameter values are known in Phase II analysis and properties of the

introduced methods are also discussed under this assumption. However, in practice, they are unknown and induce an estimation error in Phase II analysis which should be investigated, as mentioned by Woodall and Montgomery [3, 4].

In simple linear profile monitoring, the estimation effect is investigated by Mahmoud [5] and Aly, Mahmoud, and Woodall [6]. Mahmoud [5] investigates it in Phase II analysis for the methods introduced by Kang and Albin [7], Kim, Mahmoud, and Woodall [8] and Mahmoud, Morgan, and Woodall [9] in terms of the average run length (ARL) and standard deviation of run length (SDRL) measures. It is shown by simulation that their performance is severely affected when the in-control profile



parameters are estimated from a small number of Phase I samples,  $m$ . In his study, although the method of Kang and Albin is seen to be the least affected method by estimation when the in-control ARL is considered, it is the worst one when the out-of-control performance in detecting slope and standard deviation shifts are considered.

Aly, Mahmoud, and Woodall [6] extend the study of Mahmoud [5] by comparing the same methods for estimation effect in terms of standard deviation of the average run length (SDARL) metric. This study supports the result of Mahmoud [5] by concluding that as the number of samples used in Phase I,  $m$ , increases, the estimation error decreases and the average in-control ARL values approaches to the desired value. Besides, it is concluded that the method of Kim, Mahmoud, and Woodall [8] has the best performance in terms of both in-control and out-of-control ARL values as well as SDARL values. Therefore, both studies recommend the use of this method for monitoring simple linear profiles when the parameters are estimated from the Phase I samples.

In both studies, it is assumed that the error terms are normally distributed. However, this assumption can be violated in certain situations, yielding misleading results. Mahmoud and Woodall [10] discussed the effect of non-normality for Phase I analysis and recommended to check normality prior to profile analysis since it has a critical effect. Noorossana, Vaghefi, and Dorri [11] discussed the effect of non-normality for Phase II analysis of simple linear profile monitoring when the parameters are known. They compared the charts recommended by Kang and Albin [7] and Kim, Mahmoud, and Woodall [8] when the error terms have Student's t or gamma distribution and found that non-normality could degrade the performance of these charts when the process is in control. However ARL is less affected for the out-of-control case. Moreover, they found that the method introduced by Kim, Mahmoud, and Woodall [8] is more robust to deviations from normality.

Noorossana, Saghaei, and Dorri. [12] consider the case where the error terms are non-normal and autocorrelated and found that both in-control and out-of-control ARL are affected, but the method of Kim, Mahmoud, and Woodall [8] is less sensitive. Williams et al. [13] and Vaghefi, Tajbakhsh, and Noorossana [14] discussed the effect of non-normality for Phase II analysis of nonlinear profiles and mentioned that it could be a problem for small sample sizes. However, there is no study that discusses the estimation effect in Phase II under non-normal innovations so far. Therefore, the aim of this study is to investigate the performance of the mentioned methods for Phase II analysis when the error term is non-normal; specifically has a Student's t distribution, and the parameters are unknown.

One can find the discussion of the methods in Section 2. The in control and out-of-control performance of the charts is discussed in Sections 3 and 4; respectively and finally conclusions are given in Section 5.

## 2. Phase II methods for Monitoring the Simple Linear Profiles

A sample taken at  $j^{\text{th}}$  time has  $n$  pairs of observations ( $X$ : predictor,  $Y$ : response) in simple linear profiles while the relation is best represented by

$$Y_{ij} = A + BX_i + \varepsilon_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n \text{ and } j = 1, 2, \dots \quad (1)$$

where  $A$  and  $B$  are the regression parameters and  $\varepsilon_{ij}$  are independent and normally distributed random variables with mean 0 and constant variance,  $\sigma^2$ . It is assumed for simplicity that the  $X$ -values are fixed. Moreover, the regression parameters are assumed to be known in Phase II analysis. This is, in fact, unrealistic in applications where parameters are estimated in Phase I analysis from  $m$  in-control profile samples as

$$\bar{a} = \sum_{j=1}^m a_j/m, \quad \bar{b} = \sum_{j=1}^m b_j/m, \quad (2)$$

where  $a_j$  and  $b_j$  are the least squares estimates of the profile parameters for sample  $j$ ; i.e.  $a_j = \bar{Y}_j - b_j\bar{X}$  and  $b_j = s_{XY}^{(j)}/s_{XX}$ ;  $\bar{Y}_j = \sum_{i=1}^n Y_{ij}/n$ ,  $\bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i/n$ ,  $s_{XY}^{(j)} = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})Y_{ij}$ ,  $s_{XX} = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$ . Similarly, the variance  $\sigma^2$  is usually estimated by the average of the mean square errors of the  $m$  profiles as

$$MSE = \sum_{j=1}^m MSE_j/m \quad (3)$$

where  $MSE_j = SSE_j/(n - 2)$ ,  $SSE_j = \sum_{i=1}^n e_{ij}^2$ , and  $e_{ij} = Y_{ij} - a_j - b_jX_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ .

Kang and Albin [7] proposed two control schemes. The first one is a bivariate  $T^2$  control chart that monitors the regression parameters,  $A$  and  $B$  jointly. The least-squares estimators  $a_j$  and  $b_j$  follow a bivariate normal distribution with the mean vector  $\mu = (A, B)$  and the variance-covariance matrix  $\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_a^2 & \sigma_{ab}^2 \\ \sigma_{ab}^2 & \sigma_b^2 \end{pmatrix}$  where  $\sigma_a^2 = \sigma^2(1/n + \bar{X}^2/s_{XX})$ ,  $\sigma_b^2 = \sigma^2/s_{XX}$  and  $\sigma_{ab}^2 = -\sigma^2\bar{X}/s_{XX}$ . For the  $j^{\text{th}}$  sample, the bivariate  $T^2$  control chart has the control statistic

$$T_j^2 = (z_j - \mu)^T \Sigma^{-1} (z_j - \mu), \quad (4)$$

where  $z_j$  is the vector of sample least squares estimators. It is well known that when the process is in control, this statistic follows a central chi-square distribution with 2 degrees of freedom. Thus, the control chart has an upper limit of  $UCL = \chi_{2,\alpha}^2$  where

$\chi^2_{2,\alpha}$  is the 100(1- $\alpha$ ) percentile of the chi-square distribution with 2 degrees of freedom.

The second proposed method which is known as EWMA-R is a combination of an exponentially weighted average (EWMA) control chart used to monitor the average deviation from the in-control profile and range (R) chart to monitor the variation about this profile. The EWMA control chart statistic is

$$EWMA_j = \theta \bar{e}_j + (1 - \theta)EWMA_{j-1}, \quad (5)$$

where  $0 < \theta \leq 1$  is the smoothing parameter determined according to a specified ARL given by Lucas and Saccucci [15],  $EWMA_0 = 0$  and  $\bar{e}_j = \sum_{i=1}^n e_{ij}/n = \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - A - BX_i)/n$ . The control limits are

$$LCL = -L\sigma \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)n}} \text{ and } UCL = L\sigma \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)n}}, \quad (6)$$

where L is the multiple of the sample standard deviation that determines the false alarm rate. Typically L = 3. The R control chart statistic is

$$R_j = \max_i(e_{ij}) - \min_i(e_{ij}). \quad (7)$$

The control limits are

$$LCL = \sigma(d_2 - Ld_3) \text{ and } UCL = \sigma(d_2 + Ld_3) \quad (8)$$

where  $L > 0$ , is a constant determined according to a specified in-control ARL and  $d_2$  and  $d_3$  are constants depending on the sample size, n, which are tabulated for a normal population in textbooks. See; for example, Montgomery [16].

Kim, Mahmoud, and Woodall [8] suggested coding the predictor variable to make the average 0 so that the estimators of regression parameters become independent and then constructing separate EWMA charts for each parameter. With the coded X-values; i.e.  $X'_i = (X_i - \bar{X})$ , the alternative form of model (1) becomes.

$$Y_{ij} = C + DX'_i + \varepsilon_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n \text{ and } j = 1, 2, \dots \quad (9)$$

where  $C = A + B\bar{X}$  and  $D = B$ . The least squares estimators for the new parameters are  $c_j = \bar{y}_j$  and  $d_j = b_j$ . The EWMA control chart statistic for the new intercept, C, is

$$EWMA_{j,C} = \theta c_j + (1 - \theta)EWMA_{j-1,C}, \quad j = 1, 2, \dots \quad (10)$$

where  $0 < \theta \leq 1$  is the smoothing parameter,  $EWMA_{0,C} = C$  with the following limits

$$\begin{aligned} LCL &= C - L_C \sigma \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)n}} \text{ and} \\ UCL &= C + L_C \sigma \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)n}} \end{aligned} \quad (11)$$

Similarly, the EWMA control chart statistic for the new slope, D, is

$$EWMA_{j,D} = \theta d_j + (1 - \theta)EWMA_{j-1,D}, \quad j=1, 2, \dots \quad (12)$$

where  $0 < \theta \leq 1$  is the smoothing parameter and  $EWMA_{0,D} = D$  with the following limits

$$\begin{aligned} LCL &= D - L_D \sigma \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)S_{XX}}} \text{ and} \\ UCL &= D + L_D \sigma \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)S_{XX}}}. \end{aligned} \quad (13)$$

$L_C > 0$  and  $L_D > 0$  are chosen to give a specified in-control ARL. Finally, a one-sided EWMA scheme is used to detect increases in the process variability. The chart statistic is as follows:

$$EWMA_{j,E} = \max\{\theta \ln(MSE_j) + (1 - \theta)EWMA_{j-1,E}, \ln(\sigma^2)\}, \quad j = 1, 2, \dots \quad (14)$$

where  $0 < \theta \leq 1$  is the smoothing parameter,  $EWMA_{0,E} = \ln(\sigma^2)$ . The upper control limit of the scheme is

$$UCL = L_E \sqrt{\frac{\theta}{(2-\theta)} \text{Var}[\ln(MSE_j)]}, \quad (15)$$

where  $\text{Var}[\ln(MSE_j)] \approx 2(n-2)^{-1} + 2(n-2)^{-2} + (4/3)(n-2)^{-3} - (16/15)(n-2)^{-5}$  and again  $L_E > 0$  is chosen to give a specified in-control ARL. This method will be abbreviated as EWMA-3 for further analysis.

### 3. In-control Performance Comparisons

In this study, in-control linear profile model,  $y_{ij} = 3 + 2x_i + \varepsilon_{ij}$ , where the  $\varepsilon_{ij}$ 's are i.i.d. normal random variables with mean 0 and variance 1, is considered. Furthermore, results are provided where the  $\varepsilon_{ij}$ 's are distributed as Student's t with  $\nu$  degrees of freedom. The fixed  $x_i$  values of 2, 4, 6, and 8 ( $\bar{x} = 5$ ) are used as in the study of Kang and Albin [7]. For EWMA-3, these values are transformed as  $x_i^* = x_i - \bar{x}$  so that the average becomes zero. After transformation, alternative form of the underlying model becomes  $y_{ij} = 13 + 2x_i^* + \varepsilon_{ij}$  where the  $x_i^*$  values are -3, -1, 1, and 3 with  $\bar{x}^* = 0$ .

In the simulation study, the effect of the profile number,  $m$ , and non-normality on the ARL performances of the three methods (T<sup>2</sup>, EWMA-R, EWMA-3) are investigated where the profile size,  $n$ , is taken to be 4. Fortran programming language is used in simulations.

**Table 1.** In-Control ARL and SDRL values for t-distributions with different degrees of freedom,  $\nu$  (Normal for  $\infty$ ), when  $m$  Phase I samples of size  $n = 4$  are used to estimate the unknown parameters.

|                |          | $\nu$ | $m$     |         |        |        |        |        |       |          |
|----------------|----------|-------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|----------|
|                |          |       | 10      | 30      | 70     | 120    | 200    | 300    | 500   | $\infty$ |
| EWMA-R         | 3        | ARL   | 114.4   | 106.6   | 51.4   | 51.9   | 46.3   | 43.6   | 41.3  | 39.3     |
|                |          | SDRL  | 12839.9 | 12783.7 | 904.9  | 1065.7 | 452.8  | 276.1  | 111.5 | 38.6     |
|                | 5        | ARL   | 93.7    | 58.7    | 52.9   | 51.2   | 50.9   | 50.4   | 49.9  | 50.8     |
|                |          | SDRL  | 3628.2  | 302.4   | 81.8   | 62.1   | 55.5   | 53.4   | 51.8  | 49.6     |
|                | 10       | ARL   | 150.6   | 97.0    | 89.8   | 88.6   | 87.8   | 86.4   | 85.9  | 86.9     |
|                |          | SDRL  | 1707.0  | 172.8   | 115.2  | 102.9  | 95.4   | 91.6   | 88.7  | 85.1     |
|                | 30       | ARL   | 418.5   | 179.5   | 155.9  | 152.3  | 148.4  | 147.3  | 145.4 | 146.6    |
|                |          | SDRL  | 12427.2 | 424.9   | 227.5  | 188.3  | 167.3  | 160.1  | 152.6 | 144.8    |
|                | 50       | ARL   | 487.9   | 206.5   | 175.9  | 170.0  | 168.7  | 164.9  | 163.4 | 164.8    |
|                |          | SDRL  | 8743.4  | 573.9   | 259.2  | 210.8  | 194.5  | 181.2  | 171.8 | 163.3    |
|                | 100      | ARL   | 633.9   | 230.5   | 192.8  | 187.8  | 184.9  | 182.2  | 180.3 | 179.9    |
|                |          | SDRL  | 21302.9 | 723.8   | 290.2  | 241.8  | 214.4  | 200.9  | 191.1 | 177.9    |
|                | $\infty$ | ARL   | 757.1   | 254.6   | 215.0  | 207.2  | 202.6  | 200.3  | 203.5 | 197.9    |
|                |          | SDRL  | 27616.6 | 669.7   | 328.6  | 269.3  | 237.3  | 224.5  | 217.9 | 195.2    |
| EWMA-3         | 3        | ARL   | 135.3   | 290.2   | 133.4  | 142.2  | 136.7  | 124.8  | 112.9 | 103.4    |
|                |          | SDRL  | 2729.8  | 32295.7 | 1447.2 | 2674.4 | 2412.1 | 1034.7 | 468.3 | 100.9    |
|                | 5        | ARL   | 362.6   | 166.5   | 131.3  | 125.2  | 125.0  | 122.5  | 121.9 | 122.5    |
|                |          | SDRL  | 26430.2 | 2756.7  | 566.5  | 211.5  | 191.2  | 138.8  | 129.6 | 118.3    |
|                | 10       | ARL   | 322.1   | 164.0   | 154.9  | 155.7  | 157.4  | 156.7  | 157.2 | 159.0    |
|                |          | SDRL  | 13514.5 | 940.1   | 230.4  | 196.2  | 179.4  | 168.3  | 163.5 | 154.2    |
|                | 30       | ARL   | 260.9   | 176.1   | 175.1  | 178.1  | 181.5  | 181.9  | 184.0 | 185.5    |
|                |          | SDRL  | 4399.5  | 510.4   | 270.5  | 221.9  | 205.1  | 197.4  | 192.9 | 181.8    |
|                | 50       | ARL   | 239.7   | 178.1   | 177.5  | 183.2  | 187.4  | 185.7  | 187.8 | 190.6    |
|                |          | SDRL  | 2231.7  | 408.8   | 261.3  | 232.4  | 213.9  | 202.3  | 196.1 | 185.7    |
|                | 100      | ARL   | 239.8   | 179.7   | 180.1  | 185.8  | 189.2  | 190.6  | 192.0 | 195.0    |
|                |          | SDRL  | 2534.3  | 423.9   | 272.9  | 237.4  | 214.5  | 207.7  | 199.7 | 191.4    |
|                | $\infty$ | ARL   | 249.5   | 181.2   | 183.5  | 188.0  | 190.4  | 190.4  | 197.4 | 199.2    |
|                |          | SDRL  | 3833.6  | 425.2   | 267.6  | 237.9  | 218.1  | 208.7  | 206.5 | 194.8    |
| T <sup>2</sup> | 3        | ARL   | 69.7    | 60.9    | 58.7   | 57.5   | 53.8   | 49.8   | 47.9  | 45.7     |
|                |          | SDRL  | 2078.2  | 1630.6  | 1102.9 | 1060.9 | 717.2  | 293.2  | 257.2 | 44.8     |
|                | 5        | ARL   | 96.4    | 67.2    | 63.2   | 61.6   | 60.5   | 59.3   | 60.2  | 60.4     |
|                |          | SDRL  | 2693.1  | 248.9   | 94.3   | 70.8   | 76.0   | 62.6   | 61.9  | 59.8     |
|                | 10       | ARL   | 161.0   | 114.4   | 104.7  | 102.7  | 101.5  | 99.8   | 99.0  | 99.8     |
|                |          | SDRL  | 1007.9  | 224.3   | 129.9  | 118.3  | 108.9  | 104.2  | 101.0 | 99.1     |
|                | 30       | ARL   | 502.7   | 202.1   | 170.3  | 165.9  | 161.7  | 160.6  | 158.2 | 155.9    |
|                |          | SDRL  | 21077.6 | 492.0   | 233.8  | 200.1  | 181.8  | 174.5  | 165.6 | 154.4    |
|                | 50       | ARL   | 526.2   | 225.8   | 189.5  | 184.3  | 179.0  | 176.2  | 173.7 | 171.7    |
|                |          | SDRL  | 5641.1  | 484.6   | 266.6  | 228.5  | 202.6  | 191.4  | 181.2 | 171.0    |
|                | 100      | ARL   | 716.1   | 250.4   | 208.9  | 201.3  | 194.8  | 191.9  | 188.5 | 185.9    |
|                |          | SDRL  | 11675.2 | 621.1   | 301.9  | 250.2  | 220.3  | 207.5  | 198.5 | 184.7    |
|                | $\infty$ | ARL   | 690.6   | 280.4   | 226.8  | 213.9  | 206.5  | 202.6  | 203.9 | 199.3    |
|                |          | SDRL  | 6802.3  | 699.8   | 331.4  | 269.7  | 234.2  | 221.1  | 213.5 | 197.9    |

The procedure for the simulation of ARL and SDRL of the competing methods is given as follows:

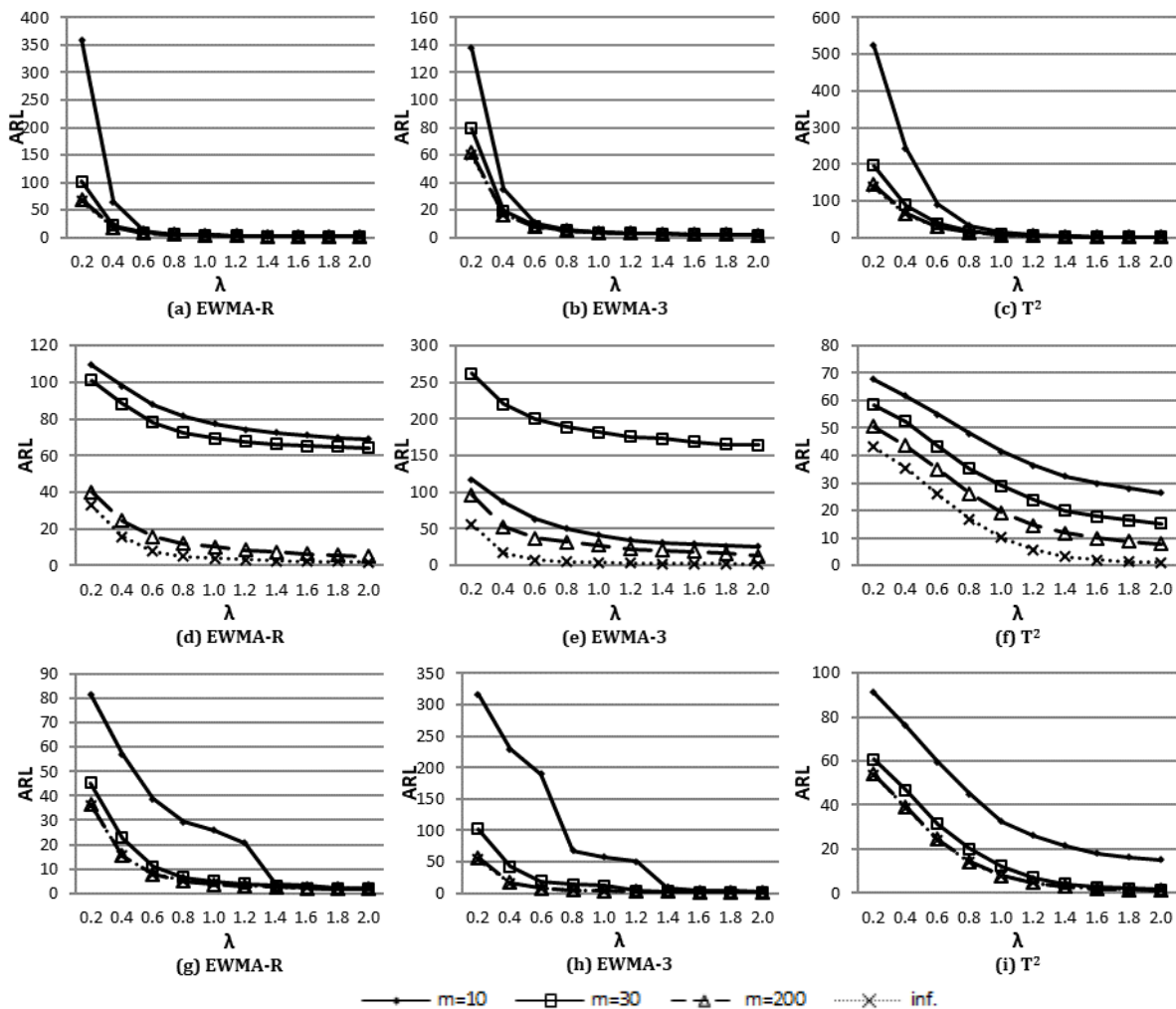
1. A total of 50,000 simulation runs are conducted and in each run 'm' profiles with size 'n = 4' are generated. The control limits are estimated for each method. In EWMA-R and EWMA-3, the smoothing parameter  $\theta$  is taken to be 0.2. For EWMA-R, the L constants in the control limits of EWMA and R charts are chosen as 3.1151 and for EWMA-3, the constants  $L_C$ ,  $L_D$  and  $L_E$  are chosen as 3.0156, 3.0109 and 1.3723; respectively in order

- to achieve an overall in control ARL of roughly 200 under normality. (Kim, Mahmoud, and Woodall [8])
2. After completing the estimation of control limits (phase I), an additional random profile of size  $n = 4$  is generated to represent the new phase II process information.
3. For each method, the chart statistics are calculated based on the estimated parameters  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  and MSE and they are compared with the corresponding control limits in phase I.

4. Steps 2 and 3 are repeated until the chart gives a signal. When the signal is given, the run length is recorded.
5. Steps 1-4 are repeated 50,000 times to estimate the ARL and the SDRL values.

The in control simulation results for  $m = 10, 30, 70, 120, 200, 300, 500, \infty$  (representing known parameters case) are given in Table 1 where  $m = \infty$  values are simulated by the use of true parameter values rather than their estimates. It can be seen from the known parameter case ( $m = \infty$ ) that as the underlying distribution deviates from the normality, ARL values are decreasing for all methods. For example, for EWMA-3, the in control ARL under normality is estimated as 199.2 while it is 103.4 for the t distribution with 3 degrees of freedom. As the distribution becomes platycurtic, ARL values are smaller for all methods, as expected. It can also be mentioned that EWMA-3 is more robust to non-normality than the other methods though its SDRL values are higher than the others. When the estimation effect is considered under normality, it can be observed that the methods  $T^2$  and EWMA-R

overshoot the ARL with known parameters indicating fewer false alarm rates. However this is not the case for EWMA-3 unless  $m=10$ . The EWMA-3 method, has lower ARL values with known parameters than when  $m > 10$ , but it should be noted that its SDRL is much less than the other methods. Therefore, when both ARL and SDRL values are considered, it can be said that EWMA-3 performs better than the rest. For other cases; i.e. estimation effect under non-normality, it can be seen that ARL is higher for small numbers of profiles and decreases as the number of profiles increases. SDRL values are decreasing as the number of profiles is increasing as expected. For small numbers, very large SDRL values are observed for all methods under each distribution. In fact, one reason for these very large deviations is a small number of extremely large run length values, meaning that for a specific sample it is possible not to observe a signal for a long time. It is more probable to observe these extreme run length values when the estimation is done with small number of profiles ( $m = 10$  and  $m = 30$ ) and the distribution is t distribution with small degrees of freedom (especially when  $\nu=3$  and/or  $\nu=5$ ). For example, when the EWMA-3 method is



**Figure 1.** Out of Control ARL performance with intercept shift from  $A_0$  to  $A_0 + \lambda \sigma$  under Normal distribution for (a) EWMA-R Control Chart (b) EWMA 3 Control Chart (c)  $T^2$  Control Chart, under  $t(3)$  distribution for (d) EWMA-R Control Chart (e) EWMA 3 Control Chart (f)  $T^2$  Control Chart, under  $t(5)$  distribution for (g) EWMA-R Control Chart (h) EWMA 3 Control Chart (i)  $T^2$  Control Chart

considered, the SDRL under  $t$  distribution with 3 degrees of freedom when 30 profiles are used in estimation is 32295.7 which is an unacceptably large value. It must be noted that  $t$  distribution with 3 degrees of freedom has an undefined skewness and infinite kurtosis. Therefore, very high SDRL values are not so unexpected for this distribution. Overall, it can be said that ARL values for EWMA-3 are more close to the theoretical value, 200 and have similar fluctuations in SDRL with other methods.

**4. Out-of-control Performance Comparisons**

The effect of estimation under non-normality on the out-of-control performance was also investigated. For this purpose, shifts are given to the intercept, slope

and variance separately. The simulated out-of-control ARL values are given in Figure 1 for various numbers of profiles with size  $n = 4$  under normal and the  $t$  distribution with 3 and 5 degrees of freedom when a shift to the intercept is given. Their corresponding SDRL values can be found in Table 2 where the values that exceed 10000 are reported as >10k.

It can be seen from Figure 1(a)-(c) that when the shift size in the intercept is large; i.e.  $\lambda \geq 0.8$ , all methods yield similar ARL values with the known parameter ( $m = \infty$ ) case regardless of the number of profiles in phase I used in estimation except  $T^2$  where it is true for  $\lambda \geq 1.0$ . This means that under normality, estimation effect is negligible for large shifts and

**Table 2.** SDRL values under Normal,  $t$  distribution having 3 and 5 degrees of freedom with intercept shift from  $A_0$  to  $A_0 + \lambda\sigma$  when  $m$  Phase I samples of size  $n=4$  are used to estimate the unknown parameters.

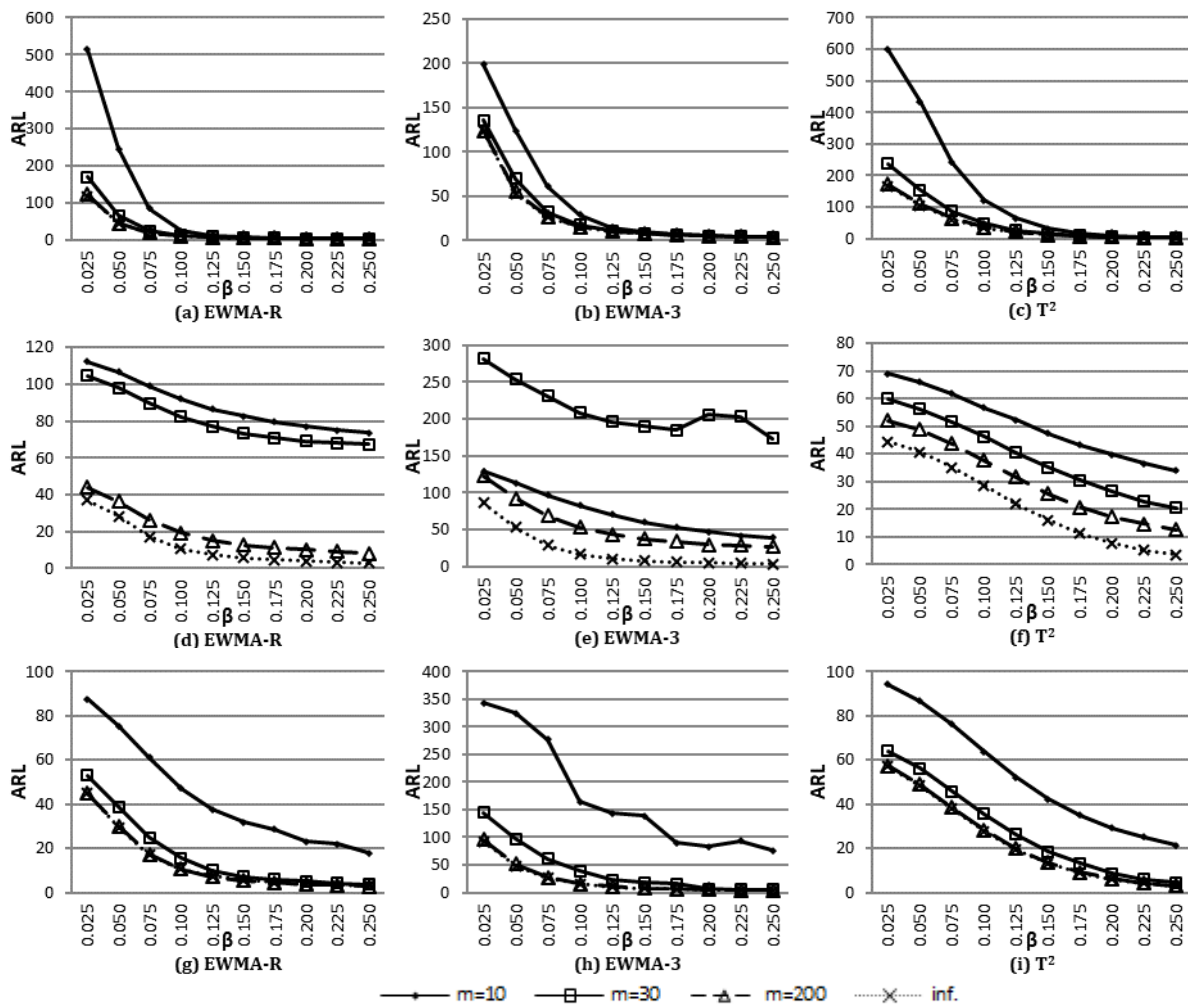
|                |        | $\lambda$ |          |        |        |       |       |       |       |       |       |      |      |     |
|----------------|--------|-----------|----------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|
|                |        | $m$       | 0.2      | 0.4    | 0.6    | 0.8   | 1.0   | 1.2   | 1.4   | 1.6   | 1.8   | 2.0  |      |     |
| EWMA-R         | Normal | 1         | 5568.2   | 1594.9 | 60.8   | 6.3   | 2.2   | 1.4   | 1.0   | 0.8   | 0.7   | 0.6  | 0.6  |     |
|                |        | 3         | 282.6    | 33.9   | 7.4    | 2.9   | 1.7   | 1.2   | 0.9   | 0.8   | 0.7   | 0.6  | 0.6  |     |
|                |        | 2         | 75.9     | 14.5   | 4.9    | 2.5   | 1.6   | 1.2   | 0.9   | 0.8   | 0.7   | 0.6  | 0.6  |     |
|                |        | $\infty$  | 61.3     | 12.7   | 4.5    | 2.3   | 1.4   | 0.9   | 0.8   | 0.6   | 0.4   | 0.4  | 0.4  |     |
|                | t(3)   | 1         | >10k     | >10k   | >10k   | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k | >10k |     |
|                |        | 3         | >10k     | >10k   | >10k   | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k | >10k |     |
|                |        | 2         | 452.3    | 451.3  | 450.3  | 448.8 | 447.1 | 438.3 | 434.4 | 425.4 | 405.8 | 395. | 395. |     |
|                |        | $\infty$  | 31.2     | 11.7   | 4.2    | 2.0   | 1.2   | 0.9   | 0.7   | 0.5   | 0.4   | 0.4  | 0.3  |     |
|                | t(5)   | 1         | 3627.2   | 3561.7 | 3527.  | 3511. | 3509. | 3436. | 139.3 | 138.5 | 50.5  | 49.6 | 49.6 |     |
|                |        | 3         | 296.3    | 288.8  | 235.7  | 222.8 | 221.9 | 210.6 | 158.2 | 2.9   | 0.9   | 0.7  | 0.7  |     |
|                |        | 2         | 39.5     | 13.5   | 4.9    | 2.5   | 1.6   | 1.2   | 0.9   | 0.8   | 0.7   | 0.6  | 0.6  |     |
|                |        | $\infty$  | 33.4     | 11.3   | 4.3    | 2.2   | 1.4   | 0.9   | 0.7   | 0.6   | 0.4   | 0.4  | 0.4  |     |
|                | EWMA-3 | Normal    | 1        | 1325.2 | 405.3  | 38.7  | 5.8   | 2.0   | 1.3   | 0.9   | 0.7   | 0.6  | 0.6  | 0.6 |
|                |        |           | 3        | 214.4  | 27.7   | 6.5   | 2.7   | 1.6   | 1.1   | 0.8   | 0.6   | 0.5  | 0.5  | 0.5 |
|                |        |           | 2        | 64.8   | 12.8   | 4.4   | 2.2   | 1.4   | 0.9   | 0.7   | 0.6   | 0.5  | 0.4  | 0.4 |
|                |        |           | $\infty$ | 53.8   | 11.4   | 4.2   | 2.2   | 1.4   | 0.9   | 0.7   | 0.6   | 0.4  | 0.4  | 0.4 |
| t(3)           |        | 1         | 2693.8   | 2680.8 | 2653.  | 2615. | 2593. | 2579. | 2574. | 2569. | 2565. | 2564 | 2564 |     |
|                |        | 3         | >10k     | >10k   | >10k   | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k  | >10k | >10k |     |
|                |        | 2         | 2409.1   | 2403.3 | 2394.  | 2387. | 2356. | 2288. | 2279. | 2271. | 2228. | 2101 | 2101 |     |
|                |        | $\infty$  | 52.6     | 12.3   | 4.0    | 1.9   | 1.2   | 0.9   | 0.7   | 0.5   | 0.4   | 0.3  | 0.3  |     |
| t(5)           |        | 1         | >10k     | >10k   | >10k   | 7737. | 7611. | 7552. | 1302. | 493.5 | 297.2 | 109. | 109. |     |
|                |        | 3         | 2394.0   | 2155.9 | 1802.  | 1793. | 1790. | 158.5 | 158.2 | 2.9   | 0.6   | 0.6  | 0.6  |     |
|                |        | 2         | 79.5     | 14.2   | 4.6    | 2.2   | 1.4   | 0.9   | 0.7   | 0.6   | 0.5   | 0.4  | 0.4  |     |
|                |        | $\infty$  | 48.3     | 11.6   | 4.1    | 2.1   | 1.3   | 0.9   | 0.7   | 0.5   | 0.4   | 0.4  | 0.4  |     |
| T <sup>2</sup> |        | Normal    | 1        | 5769.5 | 1996.9 | 963.8 | 237.6 | 64.3  | 24.9  | 7.3   | 3.4   | 1.7  | 0.9  | 0.9 |
|                |        |           | 3        | 437.9  | 182.4  | 69.1  | 27.1  | 11.6  | 5.5   | 2.9   | 1.6   | 0.9  | 0.6  | 0.6 |
|                |        |           | 2        | 164.2  | 74.1   | 31.1  | 14.3  | 6.9   | 3.7   | 2.1   | 1.3   | 0.8  | 0.6  | 0.6 |
|                |        |           | $\infty$ | 136.5  | 62.9   | 27.3  | 12.7  | 6.4   | 3.5   | 2.1   | 1.3   | 0.9  | 0.6  | 0.6 |
|                | t(3)   | 1         | 2081.6   | 2070.8 | 2070.  | 2070. | 2067. | 2066. | 2065. | 2065. | 2065. | 2064 | 2064 |     |
|                |        | 3         | 1629.8   | 1641.6 | 1614.  | 1613. | 1613. | 1612. | 1607. | 1606. | 1606. | 1605 | 1605 |     |
|                |        | 2         | 720.7    | 718.4  | 719.1  | 715.9 | 713.2 | 712.6 | 710.3 | 708.7 | 705.7 | 699. | 699. |     |
|                |        | $\infty$  | 42.5     | 34.7   | 25.0   | 15.9  | 9.2   | 4.9   | 2.6   | 1.4   | 0.8   | 0.4  | 0.4  |     |
|                | t(5)   | 1         | 2699.9   | 2660.7 | 2654.  | 2651. | 2620. | 2620. | 2618. | 2615. | 2611. | 2610 | 2610 |     |
|                |        | 3         | 243.9    | 244.5  | 233.6  | 244.6 | 227.9 | 106.7 | 35.1  | 33.1  | 24.5  | 19.1 | 19.1 |     |
|                |        | 2         | 70.5     | 58.2   | 27.2   | 15.7  | 9.0   | 5.2   | 2.7   | 1.6   | 0.9   | 0.6  | 0.6  |     |
|                |        | $\infty$  | 53.2     | 37.6   | 23.4   | 12.9  | 7.1   | 3.9   | 2.2   | 1.3   | 0.8   | 0.5  | 0.5  |     |

small number of profiles such as 10 can be used in estimation. For small shift sizes, ARL values are naturally higher. Moreover the number of phase I profiles used in estimation becomes crucial and should be at least 200 to eliminate the estimation effect. According to Figure 1(d)-(f), all methods' ARL values are highly affected by estimation under the  $t$  distribution having 3 degrees of freedom even for large shifts in the intercept. For example, the ARL value for a shift of size 2.0 is 1.9 for EWMA-R when the parameters are known. It becomes 69.1, 64.0 and 5.0 when  $m$  is 10, 30 and 200; respectively. Similar results can be observed for  $t$  distribution having 5 degrees of freedom in Figure 1(g)-(i). However, when compared with  $t$  distribution having 3 degrees of freedom, this effect is less. For example, the performance of the known parameter case can now be achieved by using 200 profiles (and even with fewer profiles for large shifts) in estimation.

It can be seen from Table 2 that under normality, SDRL values of EWMA-R and EWMA-3 are close to each other as well as to the theoretical value ( $m = \infty$ ) for large shifts ( $\lambda \geq 0.8$ ) except the case  $m = 10$  with  $\lambda$

$= 0.8$ . However, it must be noted that since  $T^2$  has large SDRL values even for large shifts, other methods can be preferred to it. For small shift sizes, SDRL values increase like the ARL values. When the methods are compared under normality, it can be observed that EWMA-3 is less affected by estimation. The worst performer among these methods is the  $T^2$  chart which requires more profiles in estimation even to detect large shifts.

Although the ARL values are close to the parameters known case as the number of profiles used in estimation increases, SDRL values are far away from being at acceptable levels when the  $t$  distribution having 3 degrees of freedom is considered. Therefore it can be concluded that estimation of the parameters highly degrades the performance of the chart under the  $t$  distribution with 3 degrees of freedom even when the number of phase I profiles used in estimation is as high as 200. This result dampens when the degrees of freedom increases to 5. The SDRL values become reasonable for quite large shifts say  $\lambda \geq 1.6$  when  $m \geq 30$  except for the  $T^2$  chart which requires  $m$  to be much larger.



**Figure 2.** Out of Control ARL performance with slope shift from  $A_1$  to  $A_1 + \beta\sigma$  under Normal distribution for (a) EWMA-R Control Chart (b) EWMA 3 Control Chart (c)  $T^2$  Control Chart, under  $t(3)$  distribution for (d) EWMA-R Control Chart (e) EWMA 3 Control Chart (f)  $T^2$  Control Chart, under  $t(5)$  distribution for (g) EWMA-R Control Chart (h) EWMA 3 Control Chart (i)  $T^2$  Control Chart

The simulated out-of-control ARL values are given in Figure 2 for different number of profiles with size  $n = 4$  under normality and the t distribution with 3 and 5 degrees of freedom when a shift to the slope is given. Their corresponding SDRL values can be found in Table 3 where the values that exceed 10000 are reported as >10k.

Under normality, similar behaviour to Figure 1 can be observed from Figure 2 when  $\beta \geq 0.175$ ; that is, ARL values are very close to the values for known parameter case regardless of the number of phase I profiles used in the estimation. However, as seen from Table 3, since SDRL values of  $T^2$  method for  $\beta \geq 0.175$  are larger than those of the other methods, it is better to use at least 30 profiles with this method for

estimation. Again, under normality the EWMA-3 chart is seen to be less affected by estimation when there is a slope shift. Under non-normality, estimation affects ARL and SDRL values more as the distribution deviates more from normality. As in the case of a shift in intercept, performance of the chart highly degrades under the t distribution with 3 degrees of freedom even when the number of profiles used in estimation is 200. However, using 200 profiles in estimation becomes sufficient when the distribution has 5 degrees of freedom.

The simulated out-of-control ARL values are given in Figure 3 for different number of profiles with size  $n = 4$  under normality and the t distribution with 3 and 5 degrees of freedom when a shift to the variance is

**Table 3.** SDRL values under Normal, t distribution having 3 and 5 degrees of freedom with slope shift from  $A_1$  to  $A_1 + \beta\sigma$  when  $m$  Phase I samples of size  $n=4$  are used to estimate the unknown parameters

|        |        | m        | $\beta$ |        |        |       |       |       |      |      |      |      |      |
|--------|--------|----------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
|        |        |          | 0.025   | 0.050  | 0.075  | 0.100 | 0.125 | 0.150 | 0.17 | 0.20 | 0.22 | 0.25 |      |
| EWMA-R | Normal | 10       | 6768.8  | 5161.4 | 1849.8 | 413.3 | 51.6  | 16.1  | 3.8  | 2.2  | 1.7  | 1.3  |      |
|        |        | 30       | 475.7   | 173.4  | 43.4   | 14.0  | 6.4   | 3.5   | 2.3  | 1.7  | 1.4  | 1.1  |      |
|        |        | 200      | 140.7   | 47.2   | 16.9   | 7.8   | 4.4   | 2.9   | 2.1  | 1.6  | 1.3  | 1.1  |      |
|        |        | $\infty$ | 113.9   | 38.8   | 14.8   | 7.1   | 4.0   | 2.6   | 1.9  | 1.4  | 1.1  | 0.9  |      |
|        | t (3)  | 10       | >10k    | >10k   | >10k   | >10k  | >10k  | >10k  | >10k | >10k | >10k | >10k | >10k |
|        |        | 30       | >10k    | >10k   | >10k   | >10k  | >10k  | >10k  | >10k | >10k | >10k | >10k | >10k |
|        |        | 200      | 452.1   | 451.9  | 452.1  | 452.2 | 451.4 | 450.9 | 450. | 449. | 441. | 437. |      |
|        |        | $\infty$ | 36.1    | 25.6   | 13.3   | 6.6   | 3.8   | 2.4   | 1.7  | 1.3  | 0.9  | 0.8  |      |
|        | t (5)  | 10       | 3627.4  | 3626.5 | 3604.4 | 3569. | 3548. | 3542. | 3538 | 2750 | 2748 | 2656 |      |
|        |        | 30       | 299.5   | 293.4  | 289.3  | 283.4 | 228.7 | 223.3 | 221. | 221. | 210. | 158. |      |
|        |        | 200      | 48.9    | 32.6   | 15.6   | 7.8   | 4.4   | 2.9   | 2.1  | 1.6  | 1.3  | 1.1  |      |
|        |        | $\infty$ | 43.05   | 26.15  | 12.87  | 6.66  | 3.88  | 2.54  | 1.80 | 1.37 | 1.08 | 0.90 |      |
| EWMA-3 | Normal | 10       | 1805.8  | 1173.2 | 550.4  | 511.1 | 49.1  | 28.3  | 14.2 | 4.4  | 2.6  | 1.9  |      |
|        |        | 30       | 300.4   | 163.9  | 61.1   | 21.0  | 9.9   | 5.3   | 3.4  | 2.4  | 1.8  | 1.5  |      |
|        |        | 200      | 139.6   | 56.7   | 23.4   | 11.2  | 6.3   | 4.0   | 2.8  | 2.1  | 1.6  | 1.3  |      |
|        |        | $\infty$ | 118.0   | 47.0   | 20.4   | 10.2  | 5.9   | 3.9   | 2.7  | 2.0  | 1.6  | 1.3  |      |
|        | t (3)  | 10       | 2718.6  | 2693.4 | 2684.0 | 2682. | 2671. | 2666. | 2652 | 2613 | 2597 | 2592 |      |
|        |        | 30       | >10k    | >10k   | >10k   | >10k  | >10k  | >10k  | >10k | >10k | >10k | >10k |      |
|        |        | 200      | 2411.6  | 2409.2 | 2452.7 | 2447. | 2433. | 2430. | 2425 | 2377 | 2374 | 2365 |      |
|        |        | $\infty$ | 83.5    | 48.9   | 23.7   | 11.8  | 6.4   | 3.9   | 2.6  | 1.9  | 1.5  | 1.2  |      |
|        | t (5)  | 10       | >10k    | >10k   | >10k   | >10k  | >10k  | >10k  | >10k | >10k | >10k | 8650 |      |
|        |        | 30       | 2764.3  | 2431.4 | 2336.1 | 2153. | 1804. | 1800. | 1794 | 234. | 228. | 212. |      |
|        |        | 200      | 150.6   | 60.2   | 26.5   | 12.9  | 6.8   | 4.3   | 2.9  | 2.1  | 1.6  | 1.3  |      |
|        |        | $\infty$ | 87.7    | 43.6   | 20.5   | 10.6  | 6.0   | 3.9   | 2.7  | 1.9  | 1.6  | 1.3  |      |
| $T^2$  | Normal | 10       | 4921.6  | 4171.6 | 2398.3 | 1175. | 632.6 | 318.5 | 82.8 | 41.8 | 24.8 | 12.3 |      |
|        |        | 30       | 544.5   | 363.9  | 181.2  | 89.5  | 46.5  | 24.9  | 13.9 | 7.9  | 5.0  | 3.1  |      |
|        |        | 200      | 195.4   | 125.5  | 70.4   | 38.9  | 22.2  | 12.9  | 8.0  | 5.1  | 3.4  | 2.3  |      |
|        |        | $\infty$ | 164.5   | 105.1  | 60.7   | 34.2  | 19.7  | 11.9  | 7.4  | 4.8  | 3.2  | 2.2  |      |
|        | t (3)  | 10       | 2081.8  | 2081.5 | 2081.4 | 2070. | 2071. | 2070. | 2070 | 2070 | 2069 | 2071 |      |
|        |        | 30       | 1631.1  | 1629.6 | 1629.3 | 1629. | 1628. | 1628. | 1627 | 1626 | 1609 | 1609 |      |
|        |        | 200      | 719.8   | 721.2  | 720.7  | 720.6 | 720.5 | 718.8 | 717. | 719. | 719. | 716. |      |
|        |        | $\infty$ | 43.6    | 40.2   | 34.4   | 27.7  | 21.1  | 15.2  | 10.5 | 6.9  | 4.5  | 2.8  |      |
|        | t (5)  | 10       | 2699.8  | 2698.7 | 2688.3 | 2657. | 2631. | 2622. | 2622 | 2619 | 2618 | 2612 |      |
|        |        | 30       | 245.2   | 241.8  | 237.6  | 242.3 | 227.8 | 220.7 | 217. | 49.9 | 40.8 | 38.5 |      |
|        |        | 200      | 73.2    | 66.1   | 57.9   | 39.2  | 22.3  | 15.1  | 10.4 | 6.9  | 4.7  | 3.5  |      |
|        |        | $\infty$ | 56.6    | 47.7   | 37.2   | 27.1  | 18.5  | 12.3  | 8.1  | 5.3  | 3.5  | 2.4  |      |

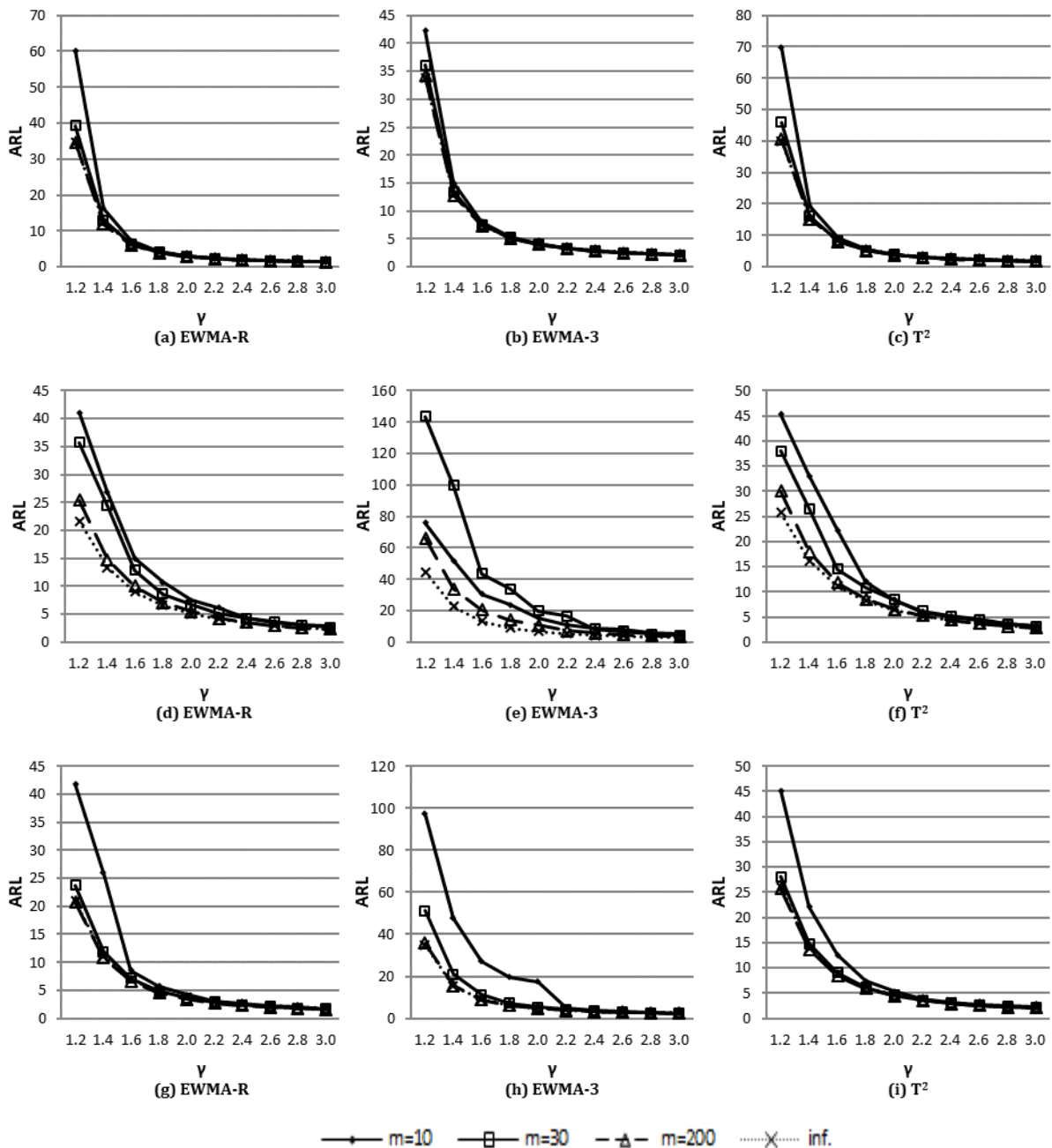


given. Their corresponding SDRL values can be found in Table 4 where the values that exceed 10000 are reported as >10k.

It is seen that although the behavior in Figure 3 is similar to that in Figures 1 and 2, i.e., 30 profiles are enough even for small shifts to achieve parameters known case performance under normality. For larger shifts ( $\gamma > 1.6$ ) one can even use 10 profiles in order to have the similar performance of the charts with known parameters. Again there is an increasing estimation effect as the distribution deviates more from normality. However, it can be observed that this effect is less when compared to the shifts in slope and intercept. Thus, it can be concluded that when there

is a shift in the standard deviation, the charts are less sensitive to estimation than the case where there is a shift in slope or intercept. For example, under the  $t$  distribution with 3 degrees of freedom, the ARL values for  $m = 200$  are close to the known parameter case for large shifts and SDRL values are less when compared to the other types of shifts, although they are still high. For the  $t$  distribution having 5 degrees of freedom, 30 profiles are enough for decreasing the estimation effect for large shifts while it requires 200 profiles for small shifts.

To sum up the simulation results, it is observed that when the number of phase I profiles used in estimation is small under the  $t$  distribution with 3



**Figure 3.** Out of Control ARL performance with standard deviations shift from  $\sigma$  to  $\gamma\sigma$  under Normal distribution for (a) EWMA-R Control Chart (b) EWMA 3 Control Chart (c)  $T^2$  Control Chart, under  $t(3)$  distribution for (d) EWMA-R Control Chart (e) EWMA 3 Control Chart (f)  $T^2$  Control Chart, under  $t(5)$  distribution for (g) EWMA-R Control Chart (h) EWMA 3 Control Chart (i)  $T^2$  Control Chart

**Table 4.** SDRL values under Normal, t distribution having 3 and 5 degrees of freedom with standard deviations shift from  $\sigma$  to  $\gamma\sigma$  when  $m$  Phase I samples of size  $n=4$  are used to estimate the unknown parameters

|                |        | m        | $\gamma$ |        |       |       |       |       |       |       |       |      |
|----------------|--------|----------|----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|                |        |          | 1.2      | 1.4    | 1.6   | 1.8   | 2.0   | 2.2   | 2.4   | 2.6   | 2.8   | 3.0  |
| EWMA-R         | Normal | 10       | 457.5    | 50.9   | 12.2  | 5.9   | 3.3   | 2.2   | 1.6   | 1.3   | 1.0   | 0.9  |
|                |        | 30       | 64.5     | 16.6   | 6.9   | 3.9   | 2.5   | 1.8   | 1.4   | 1.1   | 0.9   | 0.8  |
|                |        | 200      | 36.9     | 11.9   | 5.7   | 3.3   | 2.3   | 1.7   | 1.3   | 1.1   | 0.9   | 0.8  |
|                |        | $\infty$ | 33.0     | 11.2   | 5.4   | 3.3   | 2.3   | 1.7   | 1.3   | 1.1   | 0.9   | 0.8  |
|                | t (3)  | 10       | 1986.9   | 1643.5 | 465.0 | 400.7 | 277.9 | 276.8 | 69.7  | 67.4  | 66.2  | 66.1 |
|                |        | 30       | 1611.7   | 1594.1 | 246.6 | 108.7 | 103.7 | 61.7  | 47.5  | 43.2  | 39.7  | 35.6 |
|                |        | 200      | 313.6    | 108.9  | 102.5 | 46.4  | 40.9  | 28.9  | 27.3  | 18.0  | 16.2  | 15.4 |
|                |        | $\infty$ | 20.8     | 12.5   | 8.1   | 5.7   | 4.2   | 3.3   | 2.6   | 2.2   | 1.8   | 1.6  |
|                | t (5)  | 10       | 2644.9   | 2608.8 | 61.4  | 54.8  | 51.0  | 17.9  | 16.7  | 10.3  | 10.2  | 7.8  |
|                |        | 30       | 119.2    | 31.2   | 16.9  | 9.9   | 8.7   | 4.9   | 4.4   | 3.4   | 1.9   | 1.3  |
|                |        | 200      | 21.8     | 11.0   | 6.4   | 4.1   | 2.9   | 2.2   | 1.7   | 1.4   | 1.2   | 1.0  |
|                |        | $\infty$ | 19.9     | 10.0   | 5.9   | 4.0   | 2.9   | 2.2   | 1.7   | 1.4   | 1.2   | 1.1  |
| EWMA-3         | Normal | 10       | 235.4    | 29.2   | 10.9  | 5.0   | 3.2   | 2.2   | 1.8   | 1.5   | 1.2   | 1.1  |
|                |        | 30       | 54.5     | 14.5   | 6.4   | 3.7   | 2.5   | 1.9   | 1.5   | 1.3   | 1.1   | 1.0  |
|                |        | 200      | 33.6     | 10.7   | 5.2   | 3.2   | 2.3   | 1.7   | 1.4   | 1.2   | 1.1   | 0.9  |
|                |        | $\infty$ | 30.6     | 10.1   | 5.0   | 3.1   | 2.3   | 1.7   | 1.4   | 1.2   | 1.1   | 0.9  |
|                | t (3)  | 10       | 2169.6   | 2130.8 | 1348. | 1339. | 747.1 | 460.2 | 407.8 | 406.9 | 319.9 | 319. |
|                |        | 30       | >10k     | >10k   | 4087. | 3582. | 1607. | 1594. | 243.6 | 239.2 | 105.5 | 102. |
|                |        | 200      | 1184.2   | 599.5  | 421.2 | 318.7 | 312.1 | 107.4 | 103.9 | 65.3  | 56.9  | 41.9 |
|                |        | $\infty$ | 42.2     | 20.7   | 11.4  | 7.3   | 5.0   | 3.7   | 2.9   | 2.4   | 2.0   | 1.7  |
|                | t (5)  | 10       | 4219.6   | 3590.3 | 2657. | 2608. | 2608. | 85.4  | 80.7  | 17.9  | 17.6  | 15.3 |
|                |        | 30       | 910.4    | 320.2  | 154.9 | 67.3  | 54.1  | 18.9  | 5.7   | 4.7   | 3.7   | 2.6  |
|                |        | 200      | 40.1     | 15.3   | 7.8   | 4.6   | 3.1   | 2.4   | 1.9   | 1.6   | 1.4   | 1.2  |
|                |        | $\infty$ | 31.9     | 12.8   | 6.8   | 4.3   | 3.0   | 2.3   | 1.9   | 1.6   | 1.3   | 1.2  |
| T <sup>2</sup> | Normal | 10       | 384.9    | 43.4   | 14.8  | 7.3   | 4.4   | 3.0   | 2.3   | 1.9   | 1.5   | 1.3  |
|                |        | 30       | 71.5     | 20.9   | 9.2   | 5.3   | 3.6   | 2.6   | 2.1   | 1.7   | 1.4   | 1.2  |
|                |        | 200      | 42.5     | 15.2   | 7.7   | 4.7   | 3.3   | 2.5   | 1.9   | 1.6   | 1.4   | 1.2  |
|                |        | $\infty$ | 39.0     | 14.4   | 7.4   | 4.6   | 3.2   | 2.4   | 1.9   | 1.7   | 1.4   | 1.3  |
|                | t (3)  | 10       | 1993.2   | 1981.6 | 1623. | 389.2 | 223.9 | 71.5  | 68.6  | 67.9  | 66.2  | 65.9 |
|                |        | 30       | 1604.8   | 1593.5 | 290.4 | 236.5 | 232.5 | 97.1  | 95.9  | 95.4  | 35.2  | 33.2 |
|                |        | 200      | 407.0    | 200.8  | 51.9  | 41.2  | 27.9  | 26.1  | 25.3  | 22.6  | 14.4  | 12.6 |
|                |        | $\infty$ | 24.9     | 15.3   | 10.3  | 7.3   | 5.5   | 4.3   | 3.5   | 2.9   | 2.4   | 2.1  |
|                | t (5)  | 10       | 2610.7   | 1073.8 | 486.2 | 95.5  | 81.2  | 17.8  | 17.3  | 15.7  | 15.5  | 13.9 |
|                |        | 30       | 56.8     | 32.0   | 18.4  | 11.9  | 6.6   | 5.2   | 4.4   | 3.8   | 2.5   | 2.1  |
|                |        | 200      | 27.1     | 14.0   | 8.3   | 5.5   | 4.0   | 3.1   | 2.4   | 2.0   | 1.7   | 1.5  |
|                |        | $\infty$ | 25.1     | 12.9   | 7.9   | 5.3   | 3.9   | 3.0   | 2.4   | 2.0   | 1.7   | 1.5  |

and 5 degrees of freedom, SDRL values become so high which makes ARL values questionable. Especially in Tables 2, 3 and 4, it is observed that SDRL values for EWMA-3 method when  $m = 30$  are very large so that it seems like they are increasing as the number of profiles  $m$  increasing which is rather counter-intuitive. As we discuss before for Table 1, these large SDRL values are because of a small number of extremely large run length values meaning that for a specific sample it is possible not to observe a signal for a long time. It is more probable to observe these extreme run length values when the estimation is done with small number of profiles ( $m = 10$  and  $m = 30$ ) and the distribution is a t distribution with a small degrees of freedom. When SDRL values are high, using ARL as a performance measure to

compare the methods would be unreliable. Therefore, the mentioned methods are also compared according to the deviation of ARL values from the ones obtained under normality with known parameters (named as bias) and the corresponding SDRL values, and the best performer among them are reported in Table 5. However, it must be noted that the best performer does not mean that the chart performance is good and can be used safely. For an indication of that, the best bias (BB) and worst bias (WB) done by the best performer are also reported in Table 5. For example, the best performer under the t distribution with 5 degrees of freedom is EWMA-R when the number of profiles used in estimation, 'm', is less than 200. In this case, the BB is 0.11 which is obtained when  $\lambda = 2.0$ ,  $m = 10$  and the WB is 39.02 which is obtained

**Table 5.** Summary of the comparison of the methods under all shifts

| <b>m</b>                            |        | <b>t(3)</b>                        | <b>t(5)</b>                                       | <b>Normal</b>   |  |
|-------------------------------------|--------|------------------------------------|---|---|--|
| <b>For all <math>\lambda</math></b> |        |                                    |   |   |  |
| < 200                               | Method | T <sup>2</sup>                     | EWMA-R  | EWMA-3  |  |
|                                     | BB     | -2.04<br>( $\lambda=0.4, m=10$ )   | 0.11<br>( $\lambda=2.0, m=10$ )                   | -0.05<br>( $\lambda=1.0, m=10$ )  |  |
|                                     | WB     | 34.28<br>( $\lambda=0.8, m=10$ )   | 39.02<br>( $\lambda=0.4, m=10$ )                  | 78.06<br>( $\lambda=0.2, m=10$ )  |  |
| ≥ 200                               | Method | EWMA-R                             | EWMA-3  | EWMA-3  |  |
|                                     | BB     | 3.0<br>( $\lambda=2.0, m=200$ )    | -0.08<br>( $\lambda=1.8, m=200$ )                 | -0.08<br>( $\lambda=1.6, 1.8, m=200$ )                                  |  |
|                                     | WB     | -26.22<br>( $\lambda=0.2, m=200$ ) | -2.93<br>( $\lambda=0.2, m=200$ )                 | 1.74<br>( $\lambda=0.2, m=200$ )  |  |
| <b>For all <math>\beta</math></b>   |        |                                    |   |   |  |
| < 200                               | Method | T <sup>2</sup>                     | EWMA-R  | EWMA-3  |  |
|                                     | BB     | 0.81<br>( $\beta=0.075, m=10$ )    | 0.52<br>( $\beta=0.25, m=30$ )                    | -0.05<br>( $\beta=0.225, m=10; \beta=0.175, m=30$ )                     |  |
|                                     | WB     | -105.67<br>( $\beta=0.025, m=30$ ) | -65.02<br>( $\beta=0.025, m=30$ )                 | 0.05<br>( $\beta=0.2, m=10$ )<br>75.66<br>( $\beta=0.025, m=10$ )       |  |
| ≥ 200                               | Method | EWMA-R                             | EWMA-3  | EWMA-3  |  |
|                                     | BB     | 4.88<br>( $\beta=0.25, m=200$ )    | -0.06<br>( $\beta=0.150, m=200$ )                 | 0.03<br>( $\beta=0.1, m=200$ )  |  |
|                                     | WB     | 73.98<br>( $\beta=0.025, m=200$ )  | -27.77<br>( $\beta=0.025, m=200$ )                | 1.72<br>( $\beta=0.050, m=200$ )  |  |
| <b>For all <math>\gamma</math></b>  |        |                                    |   |   |  |
| < 200                               | Method | EWMA-R                             | EWMA-R / T <sup>2</sup>                           | $\gamma < 1.8$  | $\gamma \geq 1.8$  |
|                                     | BB     | 0.78<br>( $\gamma=3.0, m=200$ )    | 0.04<br>(T <sup>2</sup> , $\gamma=3.0, m=200$ )   | Similar performance<br>-0.05<br>(T <sup>2</sup> , $\gamma=1.4, m=200$ ) | Similar performance<br>-0.13<br>(EWMA-R, $\gamma=3.0, m=200$ ; EWMA-3, $\gamma=1.8, m=200$ ) |
|                                     | WB     | -9.13<br>( $\gamma=1.2, m=200$ )   | -14.32<br>(T <sup>2</sup> , $\gamma=1.2, m=200$ ) | 0.45<br>(T <sup>2</sup> , $\gamma=1.2, m=200$ )                         | -0.33<br>(EWMA-R, $\gamma=1.8, m=200$ )  |
| ≥ 200                               | Method | EWMA-R                             | EWMA-R / T <sup>2</sup>                           | $\gamma < 1.8$  | $\gamma \geq 1.8$  |
|                                     | BB     | 0.78<br>( $\gamma=3.0, m=200$ )    | 0.04<br>(T <sup>2</sup> , $\gamma=3.0, m=200$ )   | Similar performance<br>-0.05<br>(T <sup>2</sup> , $\gamma=1.4, m=200$ ) | Similar performance<br>-0.13<br>(EWMA-R, $\gamma=3.0, m=200$ ; EWMA-3, $\gamma=1.8, m=200$ ) |
|                                     | WB     | -9.13<br>( $\gamma=1.2, m=200$ )   | -14.32<br>(T <sup>2</sup> , $\gamma=1.2, m=200$ ) | 0.45<br>(T <sup>2</sup> , $\gamma=1.2, m=200$ )                         | -0.33<br>(EWMA-R, $\gamma=1.8, m=200$ )  |

when  $\lambda = 0.4, m = 10$ . The practitioners should be aware of the big biases that degrade the chart performance while using them.

**5. Conclusion**

There is an increasing number of charts suggested to monitor profiles. Most of them are based on the assumption that the model parameters are known in Phase II analysis and the error terms are normally distributed which are both unrealistic in many applications. However, there are only a few studies that examine the estimation effect and violation of normality assumption for simple linear profiles in the literature and no one has investigated both effects at

the same time. Therefore, in this study, the effect of both estimation and violation of normality assumption on the most popular T<sup>2</sup>, EWMA-R and EWMA-3 charts in terms of ARL and SDRL measures is investigated for simple linear profile monitoring. In this study, the errors are assumed to have Student's t-distribution and it is found that violation of both assumptions highly degrades the charts' performance. The estimation effect increases as the distribution deviates from normality more and it requires more profiles to be used in estimation stage. However, in some situations even 200 profiles are not enough to dampen this effect. Furthermore, it is observed that using only ARL as a performance measure might be misleading. Instead, the run length

standard deviations should also be taken into consideration since in most cases they are unacceptably large even though the ARL values are close to their theoretical counterparts. As a result, practitioners should check the normality assumption and should be particularly aware of the estimation effect if this assumption is violated.

## References

- [1] Woodall W.H., Spitzner D.J., Montgomery D.C., Gupta S. 2004. Using control charts to monitor process and product quality profiles. *Journal of Quality Technology*, 36(2004), 309-320. DOI: 10.1080/00224065.2004.11980276
- [2] Noorossana R., Saghaei A., Amiri A. 2011. *Statistical Analysis of Profile Monitoring* (eds). John Wiley & Sons: Hoboken, NJ.
- [3] Woodall W.H., Montgomery D.C. 1999. Research issues and ideas in statistical process control. *Journal of Quality Technology*, 31(1999), 376-386. DOI: 10.1080/00224065.1999.11979944
- [4] Woodall W.H., Montgomery D.C. 2014. Some current directions in the theory and application of statistical process monitoring. *Journal of Quality Technology*, 46(2014), 78-94. DOI: 10.1080/00224065.2014.11917955
- [5] Mahmoud M.A. 2012. The performance of Phase II simple linear profile approaches when the parameters are estimated. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 41(2012), 1816-1833. DOI: 10.1080/03610918.2011.621570
- [6] Aly A.A., Mahmoud M.A., Woodall W.H. 2015. A comparison of the performance of Phase II simple linear profile control charts when parameters are estimated. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 44(2015), 1432-1140. DOI: 10.1080/03610918.2013.821484
- [7] Kang L., Albin S.L. 2000. On-line monitoring when the process yields a linear profile. *Journal of Quality Technology*, 32(2000), 418-426.
- [8] Kim K., Mahmoud M.A., Woodall W.H. 2003. On the monitoring of linear profiles. *Journal of Quality Technology*, 35(2003), 317-328.
- [9] Mahmoud M.A., Morgan J.P., Woodall W.H. 2010. The monitoring of simple linear regression profiles with two observations per sample. *Journal of Applied Statistics*, 37(2010), 1249-1263. DOI: 10.1080/02664760903008995
- [10] Mahmoud M.A., Woodall W.H. 2004. Phase I analysis of linear profiles with calibration applications. *Technometrics*, 46(2004), 380-391. DOI: 10.1198/004017004000000455
- [11] Noorossana R., Vaghefi A., Dorri M. 2011. Effect of non-normality on the monitoring of simple linear profiles. *Quality and Reliability Engineering International*, 27(2011), 425-436. DOI: 10.1002/qre.1125
- [12] Noorossana R., Saghaei A., Dorri M. 2010. Linear profile monitoring in the presence of non-normality and autocorrelation. *International Journal of Industrial Engineering and Production Research*, 21(2010), 221-230.
- [13] Williams J.D., Birch J.B., Woodall W.H., Ferry N.M. 2007. Statistical monitoring of heteroscedastic dose-response profiles from high-throughput screening. *Journal of Agricultural, Biological and Environmental Statistics*, 12(2007), 216-235. DOI: 10.1198/108571107X197779
- [14] Vaghefi A., Tajbakhsh S.D., Noorossana R. 2009. Phase II monitoring of nonlinear profiles. *Communications in Statistics: Theory and Methods*, 18(2009), 1834-1851. DOI: 10.1080/03610920802468707
- [15] Lucas J.M., Saccucci M.S. 1990. Exponentially weighted moving average control schemes: properties and enhancements. *Technometrics*, 32(1990), 1-29. DOI: 10.2307/1269835
- [16] Montgomery D.C. 2009. *Introduction to Statistical Quality Control* (6th edn). John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, p702.

## Effect of Rosin Modification on Bitumen and Hot Mix Asphalt

Şebnem KARAHANÇER

Isparta University of Applied Sciences, Technology Faculty, Department of Civil Engineering, 32260, Isparta, Turkey

(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7734-2365>)

(Alınış / Received: 25.01.2019, Kabul / Accepted: 04.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Keywords

Rosin,  
Bitumen modification,  
Stiffness modulus,  
Elastic modulus,  
Indirect tensile strength,  
Moisture susceptibility

**Abstract:** This study investigated the effect of rosin on modification of bitumen and hot mix asphalt performance. Generally, natural resin is obtained from the body of tree naturally and fractionated and rosin which is distilled and volatile terpenes have been removed from natural resin. It is light yellow and transparent material. Bitumen is modified with rosin in 2%, 4%, 6% and 8% by weight of bitumen in mixture. Characteristics of bitumen after modification is determined with bitumen tests (rotational viscometer, penetration, softening point, ductility, elastic recovery, and penetration index). In this study, bitumen was graded according to Performance Grading (PG) system and PG 64-22 bitumen was used. Also, stiffness modulus was calculated by empirical model. Optimum bitumen contents of modified bitumen for all percentages were determined. After optimum bitumen percentage is determined hot mix asphalt samples were prepared with these percentages according to Superpave™ mix design. After all, tensile strength and moisture susceptibility is determined with Indirect Tensile Strength test. The results showed that 2% rosin modified bitumen showed good results among the other modifications. It has highest moisture resistance. And the indirect tensile strength results of rosin modified Hot Mix Asphalt (HMA) were higher than the reference sample. Also, 6% rosin modified bitumen showed best stiffness modulus and elastic modulus according to the empirical model.

## Reçine Kolofan Modifikasyonunun Bitüm ve Sıcak Karışım Asfalt Üzerindeki Etkisi

### Anahtar Kelimeler

Reçine kolofan,  
Bitüm modifikasyonu,  
Rijitlik modülü,  
Elastik modülü,  
İndirekt çekme dayanımı,  
Nem hassasiyeti

**Özet:** Bu çalışmada, reçine kolofan bitüm ile modifiye edilmiş ve bu modifikasyonun sıcak karışım asfalt performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Genel olarak, doğal reçine ağaç gövdesinden doğal yollarla elde edilmekte ve ayrıştırılmaktadır. Daha sonra damıtılmakta ve uçucu terpenler doğal reçineden uzaklaştırılmaktadır. Bu şekilde reçine kolofan elde edilmektedir. Çalışmada kullanılan reçine kolofan sarı renkli, transparan bir malzemedir. Bitüm ağırlıkça %2, %4, %6 ve %8 oranlarında modifiye edilmiştir. Bitüm karakteristikleri bitüm testleri (dönel viskozimetre, penetrasyon, yumuşama noktası, duktilite, elastik geri dönme ve penetrasyon indeksi) ile belirlenmiştir. Çalışmada bitüm performans derecelendirme (Performance Grade - PG) sistemine göre sınıflandırılmış ve PG 64-22 olarak kullanılmıştır. Ayrıca ampirik yöntemle rijitlik modülü hesaplanmıştır. Tüm modifiye bitümler için optimum bitüm içerikleri belirlenmiştir. Optimum bitüm içeriği belirlendikten sonra bu içerikler kullanılarak Superpave™ karışım tasarımına uygun olarak sıcak karışım asfalt numuneleri hazırlanmıştır. Daha sonra, indirekt çekme dayanımı ve nem hassasiyeti İndirekt Çekme Deneyi ile belirlenmiştir. Sonuçta, %2 reçine kolofan modifiye edilmiş bitüm diğer modifikasyonlara göre daha iyi sonuç vermiştir. En yüksek nem dayanımı da bu numuneyle elde edilmiştir. Ve indirekt çekme dayanımı sonuçları referans numuneden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, %6 reçine kolofan modifiye edilmiş bitüm ampirik modele göre en iyi rijitlik modülü ve elastik modülü ile sonuçlanmıştır.

## 1. Introduction

Bitumen obtained from crude oil which fractionated at appropriate conditions is a black colored and thermoplastic material contains hydrocarbons and asphaltenes. It is preferred in asphalt mixtures as a binder because of its binding feature and workability and also its low cost. Bitumen is used for surface pavement layer and it is exposed to environmental effects. So that surface layer tends to crack under heavy traffic loadings. At low temperatures, its strength is decreased. Deformation problems is occurred when the traffic loads increase like rutting, stripping. So that bitumen needs to modification to improve the bitumen characteristics to prevent these deformations. At the same time, rosin has unique properties like bitumen. To understand the similarity for example, asphaltite and Utah resin are petroleum bitumen, not a product secreted by plants, although it was ultimately derived from plants. Rosin's binding properties are same with the bitumen. But the workability of rosin is little bit hard because it is hardening as soon as contact with the air. So that bitumen and rosin could be a perfect material when they are mixed together. They could be work together in harmony.

Bitumen can be modified by polymers, additives such as Styrene Butadiene Styrene (SBS), EVA. In the literature, there are limited work on bitumen modification with natural resin. The paper would be address the deficiency. Also, searching the specific property provided by modification by natural resin is lack of literature. In the literature, epoxy resin or polymer materials are used instead of natural resin. Cubuk et al. studied epoxy resin modified bitumen in different percentages. Optimum percentage is found as 2% epoxy resin modification. Rutting, stripping and cracking performance of modified asphalt mixtures were decreased by 2% epoxy resin [1]. Munera and Ossa, studied the polyethylene wax, SBS copolymer and crumb rubber to modify the bitumen and their optimum blends for preventing rutting, cracking. As a result, they give material selection chart for polymer modification and also material proportion versus cost chart [2]. Ahmedzade and Yilmaz studied the effect of polyester resin on bitumen properties in different proportions. Results showed that 0.75% polyester resin modified bitumen has good performance [3]. Liu et al. investigated the SBS modification for reclaimed Stone Matrix Asphalt (SMA) after 22 years of service life and compared laboratory aged asphalt. Results indicated that 5 days lab aged binder has same dynamic response. And also, they are indicated that simulation the field ageing is so hard in laboratory [4]. Zhang et al. investigated that the rheological properties of SBR modified bitumen. As a result, low and high temperature properties were improved [5]. Xiao et al. examined the two types of epoxy modified bitumen properties. Results showed that anti-skid resistance was improved [6]. Yilmaz et al. investigated

performance of the SBS and gilsonite modified asphalt mixtures on permanent deformations. Best performance was obtained by 8% gilsonite and 3% SBS and 10% gilsonite modifications [7]. Xiao et al. investigated the epoxy modified bitumen on antiskid resistance of asphalt pavement. Performance of asphalt mixtures were improved by epoxy modification [8a]. Xiao et al. investigated the usability of epoxy modified bitumen instead of tar containing bitumen. Results showed that the epoxy modified bitumen can be used instead of tar containing bitumen for antiskid resistance [8b]. Epoxy modified bitumen was investigated by Yin et. al. to investigate the effects. Bitumen content was increased as a result and the performance of asphalt mixtures were improved [9]. Zhou et al. investigated the rheological properties of epoxy modified bitumen. High temperature resistance was improved by 20% epoxy modification [10]. Zhang et al. investigated performance of the epoxy binder mixed with the decabromodiphenyl ethane (DBDPE). As a result, no change on the viscosity is found [11]. SBS modified bitumen is investigated by Kang et al. and results showed that the performance of SBS modification is feasible [12].

As seen from the literature review there are few study about natural resin or rosin modified bitumen and its performance. This study aims to address the deficiency in the literature. For this aim, rheological properties of rosin modified bitumen was investigated and the performance of asphalt mixture was tested in accordance with the moisture susceptibility. Rosin was added to the bitumen in the rate of 2%, 4%, 6% and 8% by weight of bitumen. High shear mixer was used to modify bitumen with rosin. Modification effort was conducted at 4000 rpm and at 160 °C degree. After that, rheological tests were conducted on all modified bitumen. After modified bitumen was obtained, asphalt mixtures were prepared with rosin modified bitumen. Asphalt mixtures were prepared according to Superpave mix design procedure and compacted by Superpave Gyratory Compactor (SGC). Then the optimum bitumen contents were obtained according to 4% air void content. After all asphalt mixtures were compacted to maximum density with optimum bitumen contents. Then the asphalt mixtures were tested by Indirect Tensile Strength (ITS) to find stability of mixtures. Tensile Strength Ratio (TSR) was calculated to evaluate the moisture susceptibility. Samples were conditioned according to AASHTO T283. TSR was calculated as the ratio of conditioned and unconditioned ITS of compacted specimen.

## 2. Material and Method

### 2.1. Rosin

Resin is solid or highly viscous material which used in materials and polymer science to obtain polymer.

Resin are generally occurring in nature mixtures of organic compounds. After that resin is distilled and volatile terpenes have been removed. This material is called rosin which is used in the study. Natural resin which is obtained naturally from tree bodies contains 80% rosin and 20% turpentine oil. The rosin contains 90% resin acids and 10% neutral substances. The natural resin and rosin are given in Figure 1 (a) and (b), respectively.

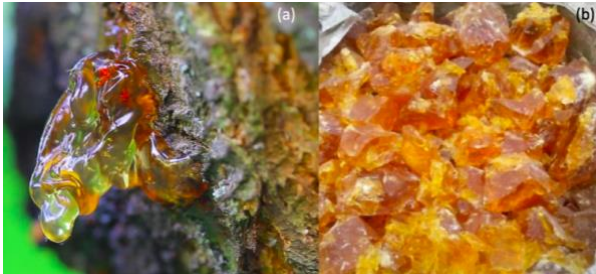


Figure 1. (a) Natural resin (b) Pure rosin

### 2.2. Bitumen

Bitumen is obtained from TUPRAS and performance graded PG 64-22 is used in this study. Bitumen test results were given in Table 1.

Table 1. Properties of base bitumen

| Test                                     | Unit               | Base Bitumen |          |
|--|--------------------|--------------|----------|
| Specific Gravity                         | gr/cm <sup>3</sup> | 0.995        |          |
| Penetration @25 °C                       | 0.1 mm             | 62.2         |          |
| Softening Point (Ring & Ball)            | °C                 | 49.9         |          |
| Ductility @25°C, 5 cm/min                | cm                 | >100         |          |
| RV @135 °C, ≤3Pa.s                       | Pa.s               | 0.475        |          |
| RV @165 °C                               | Pa.s               | 0.15         |          |
| RV @185 °C                               | Pa.s               | 0.075        |          |
| DSR<br>G*/sinδ>1 kPa<br>@10 rad/s        | Fail Temperature   | °C           | 67.9     |
|  | Grade              | °C           | 64       |
| Mass Loss                                | %                  | 0            |          |
| Permanent Penetration                    | %                  | 70.4         |          |
| Change in Softening Point                | °C                 | +3.2         |          |
| DSR<br>G*/sinδ>2.2<br>kPa @10<br>rad/s   | Fail Temperature   | °C           | 67       |
|  | Grade              | °C           | 64       |
| DSR<br>G*.sinδ<5.000<br>kPa @10<br>rad/s | Fail Temperature   | °C           | 28.6     |
|  | Grade              | °C           | 22       |
| BBR S≤300<br>MPa, m≥0.300<br>@60 s       |                    | °C           | -12      |
|  | m-value            |              | 0.325    |
|  | Stiffness          | MPa          | 213      |
| Performance Grade                        |                    |              | PG 64-22 |

### 2.3. Aggregate

Aggregate was collected from Isparta Municipality. Limestone aggregate was used in the study. HMA

dense graded was chosen for wearing course. Aggregate properties and gradation was given in Table 2 and Figure 2, respectively.

Table 2. Aggregate properties

| Specification  | Sieve Diameter |               |          |
|--|----------------|---------------|----------|
|  | 25-4.75 mm     | 4.75-0.075 mm | 0.075 mm |
| Specific Gravity (gr/cm <sup>3</sup> )                   | 2.750          | 2.660         | 2.720    |
| Saturated Surface Specific Gravity (gr/cm <sup>3</sup> ) | 2.428          | 2.652         | -        |
| Water Absorption (%)                                     | 2.800          | 0.130         | -        |
| Los Angeles Abrasion Loss (%)                            | 20.38          | -             | -        |

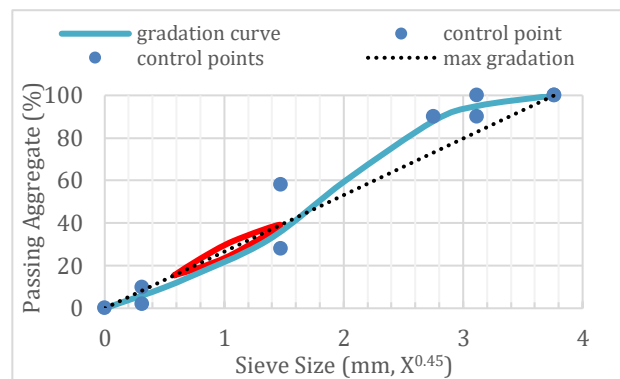


Figure 2. Gradation curve

### 2.4. Bitumen modification with rosin

Bitumen modification was performed via high shear mixer. High shear mixer was set as 4000 rpm shear rate and 160 °C temperature. Appropriate percentage of rosin was heated and become liquid added to hot bitumen at 160 °C. Then mixer was run at 4000 rpm for an hour.

### 2.5. Bitumen tests

Besides standard bitumen tests, elastic recovery, rotational viscometer tests were conducted and penetration index was calculated for base and rosin modified bitumen. Rotational viscometer test was conducted at 135 °C, 165 °C and 185 °C degrees. Temperatures which used for mixing and compaction are determined by rotational viscometer. Test was conducted by Brookfield DV-III test machine according to AASHTO TP48.

Elastic and plastic stiffness of bitumen was determined by mathematical model developed by Ulliditz and Larsen [13]. According to Ulliditz and Larsen's stiffness modulus empirical formula, in this study, stiffness modulus of bitumen was calculated. The motivation was to estimate stiffness modulus empirically was to show effect of penetration index on modification.



### 2.6. Performance of modified HMA

Modified Lottman test was performed to determine the Indirect Tensile (IDT) Strength and Moisture Susceptibility (Tensile Strength Retained - TSR) of HMA according to AASHTO T283. To this aim 6 samples were compacted by SGC and placed into oven at 40 °C for 72 hours. After that 3 of them was conditioned. The others were kept as unconditioned. Conditioning was conducted first placed into water bath at 25 °C for 24 hours. Then the samples were vacuum saturated while the 55-80% saturation level is achieved. After all, samples were exposed to freeze-thaw cycle for -18 °C for 16 hours then placed in a 60 °C water bath for 24 hours. Indirect tensile test was conducted on samples and strength parameters were calculated.

$$IDT = \frac{2P}{\pi dh} \tag{1}$$

P is the maximum load, d is the diameter of specimen, h is height of specimen. Moisture susceptibility was calculated as the rate of conditioned and unconditioned strengths.

$$TSR = \frac{IDT_c}{IDT_u} * 100 \tag{2}$$

$IDT_c$  is the average strength of the conditioned and  $IDT_u$  is the average strength of the unconditioned specimens.

### 3. Results

#### 3.1. Bitumen test results

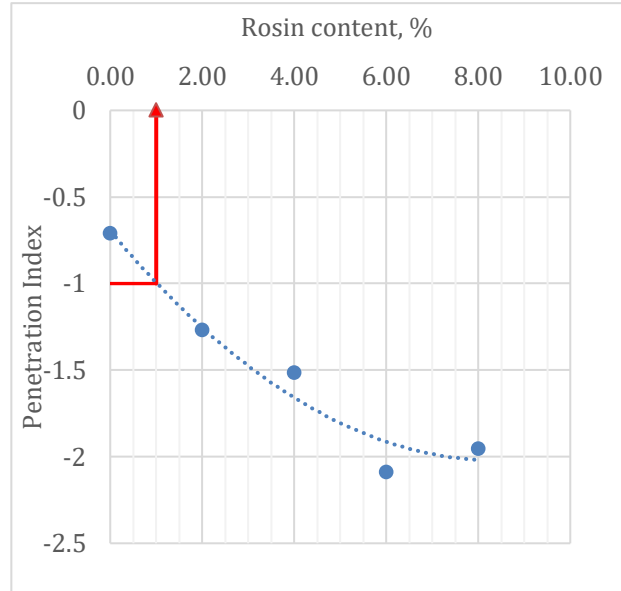
Base bitumen was modified with rosin in the rate of 2%, 4%, 6% and 8% and rosin modified bitumen properties were given in Table 3. As seen from the results, penetration of rosin modified bitumen is decreasing and softening point of modified bitumen is increasing as compared to reference. It is expected when the penetration is decreased, softening point should be increased.

**Table 3.** Properties of rosin modified bitumen

| Test                      | Unit               | Reference | 2% rosin | 4% rosin | 6% rosin | 8% rosin |
|---------------------------|--------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| Specific Gravity          | gr/cm <sup>3</sup> | 0.995     | 0.955    | 0.905    | 0.935    | 0.95     |
| Penetration @25 °C        | 0.1 mm             | 62.2      | 44.4     | 40.4     | 35.8     | 35.6     |
| Softening Point Ring&Ball | °C                 | 49.9      | 50.8     | 50.6     | 49.2     | 49.8     |
| Ductility @25°C, 5 cm/dk  | cm                 | >100      | >100     | >100     | >100     | >100     |
| Elastic Recovery          | %                  | 95        | 97       | 94       | 95       | 97       |
| RV @135 °C, ≤3Pa.s        | Pa.s               | 0.475     | 0.6875   | 0.500    | 0.5375   | 0.5875   |
| RV @165 °C                | Pa.s               | 0.15      | 0.200    | 0.1375   | 0.1375   | 0.1625   |
| RV @185 °C                | Pa.s               | 0.075     | 0.1125   | 0.075    | 0.075    | 0.0375   |

### 3.2. Penetration index

Penetration Index (PI) was calculated to determine the temperature susceptibility of bitumen. It is known that penetration index should be within -1 < PI < +1. If the PI was less than -1, the bitumen was so responsive to temperature change and cracks will started to occur in winter. As shown in Figure 3, 1% rosin modified bitumen has PI= -1 and it could be acceptable.



**Figure 3.** Penetration index

### 3.3. Rotational viscometer

Temperatures of mixing was found based on the cut point of 0.17±2 Pa.s and temperatures of compaction was found based on the cut point of 0.28±3 Pa.s intervals. Graph is drawn as exponentially. Figure 4 shows the results and Table 4 shows the temperatures. As seen from the graph, 2% and 8% rosin modified bitumen show different trend at 165 °C and 185 °C. It can be said that the bitumen behavior is changed when the 2% and 8% rosin added. But still, 4% and 6 % rosin modified bitumen are close to the base bitumen.

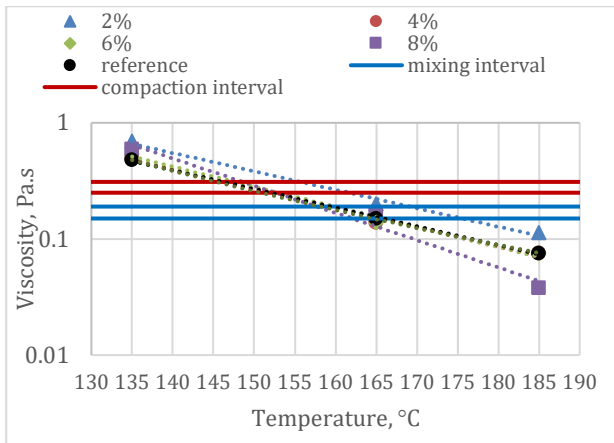


Figure 4. Mixing and compaction test results

Table 4. Mixing and compaction temperatures

|                            | Reference | %2 rosin  | %4 rosin  | %6 rosin    | %8 rosin    |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|
| Compaction interval, °C    | 146-152   | 155.5-162 | 146-152   | 147.5-153   | 148.5-152.5 |
| Mixing interval, °C        | 159-165.5 | 169-175.5 | 159-165.5 | 159.5-165.5 | 157.5-162   |
| Compaction Temperature, °C | 149       | 158.75    | 149       | 150.25      | 150.5       |
| Mixing Temperature, °C     | 162.25    | 172.25    | 162.5     | 162.5       | 159.75      |

### 3.4. Empirical formula for stiffness modulus of bitumen

Elastic and plastic stiffness of bitumen was determined by mathematical model developed by Ullidtz and Larsen [13]. The parameters used are acting time, penetration index and softening point for elastic stiffness. Plastic stiffness was effected by viscosity and the acting time. Ullidtz and Larsen developed a model to determine the stiffness of bitumen given below:

$$S(t) = 1.157 \times 10^{-7} t^{-0.368} e^{-PI} x (T_{rb} - T)^5 \quad (3)$$

where  $S(t)$  is stiffness modulus (MPa),  $t$  is time for load duration (s),  $PI$  is penetration index,  $T_{rb}$  is softening point (ring and ball method) (°C) and  $T$  is bitumen temperature (°C).

In this model, the time for load duration was calculated from 0.01 s to 0.1 s and the other parameters was calculated from test results. When the time for load duration is increased bitumen elastic stiffness is decreased. Practically, time for load duration is related to vehicle velocity. For example, when radius of contact area of vehicle tire on the pavement is 10 cm, pavement thickness is 10 cm and vehicle velocity is 10 km/h, time for load duration is 0.1 s. When increasing the vehicle velocity to 12

km/h at the same conditions, time for load duration is decreased to 0.09 s [14].

Stiffness modulus of rosin modified bitumen was calculated and compared to reference bitumen's stiffness modulus. The graph was drawn based on the stiffness modulus of reference bitumen (Figure 5). The results showed that 6% rosin modified bitumen has the best stiffness modulus as 3.95 times better than the reference sample. All modified samples showed better results when compared to reference sample, but still the 8% rosin modified bitumen showed less stiffness modulus against 6% rosin modified bitumen. It means that, when increasing the rosin percentage up to 6% the increased stiffness modulus has been obtained. Also, the other bitumen test results proved this result.

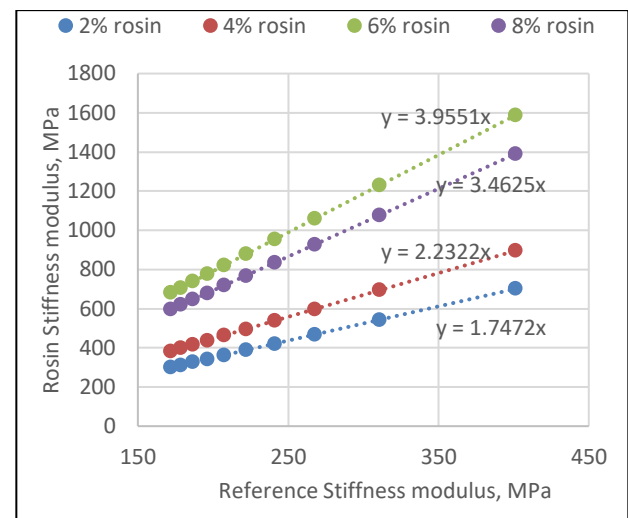


Figure 5. Stiffness modulus of reference vs. rosin modified bitumen according to Ullidtz and Larsen's model

For the plastic stiffness modulus of bitumen was determined as follows [13]:

$$S(t)_p = 3v/t_a \quad (4)$$

where,  $S(t)_p$  is plastic stiffness modulus (MPa),  $v$  is viscosity of bitumen (MPa.s),  $t_a$  is time for load duration (s).

In this model, the time for load duration was calculated from 0.01 s to 0.1 s and 135 °C viscosity was chosen because the 165 °C and 185 °C viscosity trend was different for modifications.

Plastic stiffness modulus of rosin modified bitumen was calculated and compared to reference bitumen's stiffness modulus. The graph was drawn based on the stiffness modulus of reference bitumen (Figure 6). The results showed that 2% rosin modified bitumen has the best stiffness modulus as 1.44 times better than the reference sample. Reference bitumen has the less plastic stiffness and all modified samples showed better results when compared to reference sample,

but still the 2% rosin modified bitumen showed different trend. It means that, when increasing the rosin percentage up to 8% the increased stiffness modulus has been obtained. Also, the other bitumen test results proved this result.

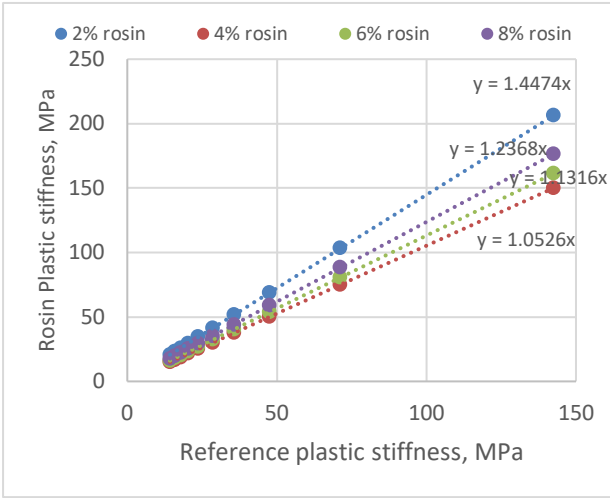


Figure 6. Stiffness modulus of reference vs. rosin modified bitumen according to Ulliditz and Larsen’s model

### 3.5. Empirical formula for stiffness modulus of HMA

Elastic modulus was also determined by Ulliditz and Larsen’s empirically as follows [13]:

$$E = S(t)x\left[1 + \frac{\left(\frac{2.5}{n}\right)xC'_v}{1 - C'_v}\right]^n \quad (5)$$

In this formula, aggregate concentration by volume is calculated by  $C'_v$  as follows:

$$C'_v = C_v/[0.97 + 0.01(100 - (VA - VB))] \quad (6)$$

$$C_v = VA/(VA + VB) \quad (7)$$

where,  $VA$  is aggregate volume (%) and  $VB$  is bitumen volume (%). Also,  $n$  is calculated by:

$$n = 0.83xlog\left(\frac{40000}{S(t)}\right) \quad (8)$$

As seen from Eq. (5), mixture elastic modulus is effected by bitumen stiffness and aggregate concentration by volume. Aggregate concentration is found from air void which is 5% for HMA used in this study. Air void ( $V_a$ ) is constant for all base HMA and modified HMA. Parameters were given in Table 5. Also, the  $S(t)$  was calculated based on the time for load duration and elastic modulus was calculated for all modifications based on the  $S(t)$ . In Figure 7 elastic modulus was calculated for two variables (time for load duration and  $S(t)$ ) and given for all modifications.

Table 5. Variables used in the model

|           | VA (%) | VB (%) | V <sub>a</sub> (%) | C' <sub>v</sub> | C <sub>v</sub> | n      |
|-----------|--------|--------|--------------------|-----------------|----------------|--------|
| Reference | 84.8   | 10.2   | 5                  | 0.7292          | 0.8926         | 1.964  |
| 2% rosin  | 83.3   | 11.7   | 5                  | 0.6992          | 0.8768         | 1.7631 |
| 4% rosin  | 82.8   | 12.2   | 5                  | 0.6895          | 0.8715         | 1.6748 |
| 6% rosin  | 83.4   | 11.6   | 5                  | 0.7011          | 0.8778         | 1.4686 |
| 8% rosin  | 83.1   | 11.9   | 5                  | 0.6953          | 0.8747         | 1.516  |

As seen from Figure 7, highest elastic modulus was obtained by 6% rosin modified HMA. All modifications have higher elastic modulus than the reference HMA. The results were satisfying which is expected. Because the elastic modulus was effected directly the bitumen stiffness.

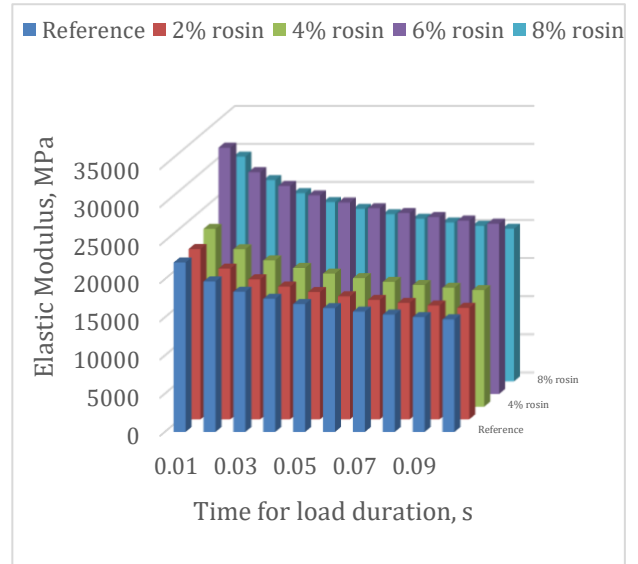


Figure 7. Elastic modulus of HMA samples according to Ulliditz and Larsen’s model

### 3.6. Optimum bitumen content

Superpave mix design is adopted to obtain optimum bitumen contents. Samples were compacted based on the maximum density to achieve 4% air void. Then the air void graphs of four bitumen contents (3.5%, 4%, 4.5% and 5% for base bitumen) and (4.5%, 5%, 5.5% and 6% for modified bitumen) were drawn and 4% is marked on the graphs. Marked point is drawn to bitumen contents which is the optimum bitumen content. Optimum bitumen contents were obtained as 4.5%, 4.9%, 5.0%, 4.85% and 5.1% for base bitumen, 2%, 4%, 6% and 8% modified bitumen, respectively. Then the Voids in Mineral Aggregate (VMA) and Voids Filled with Asphalt (VFA) graphs were drawn and checked whether the specification limits were ensured. Figure 8 shows the optimum bitumen graphs for base bitumen and Figure 9 shows the optimum bitumen graphs for modified bitumen.

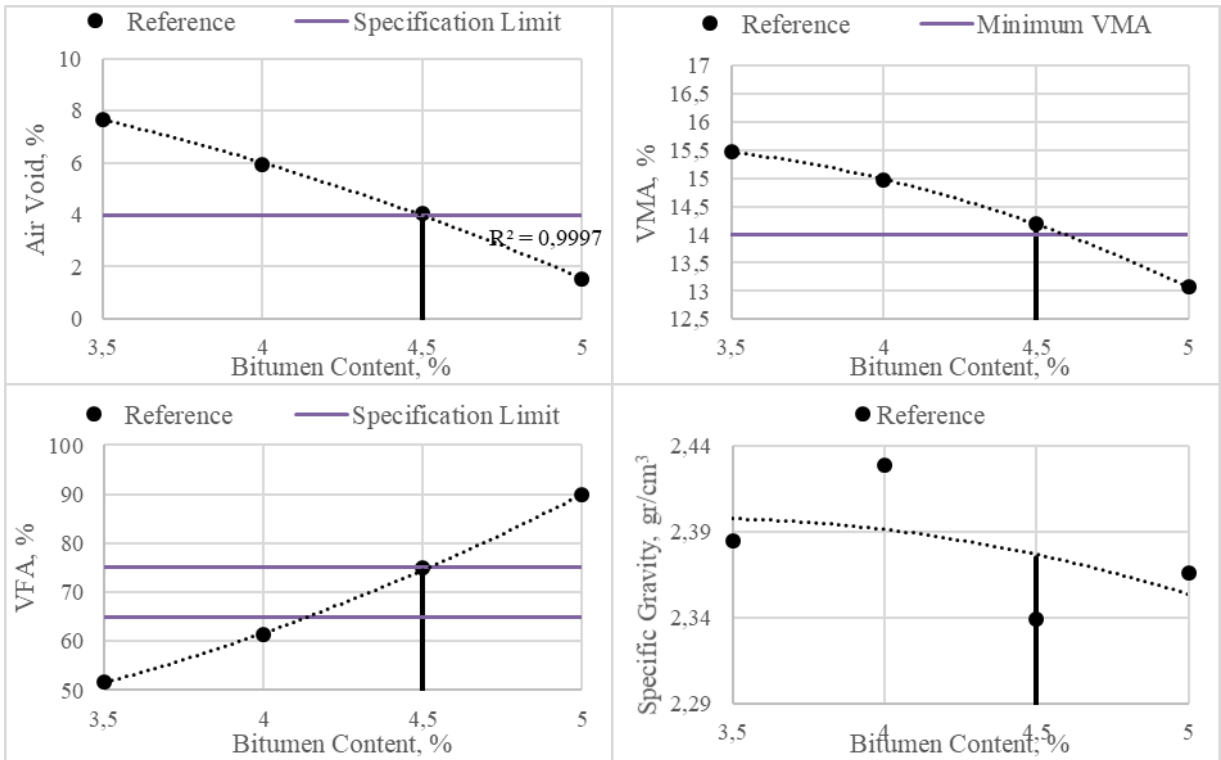


Figure 8. Optimum bitumen contents for base bitumen

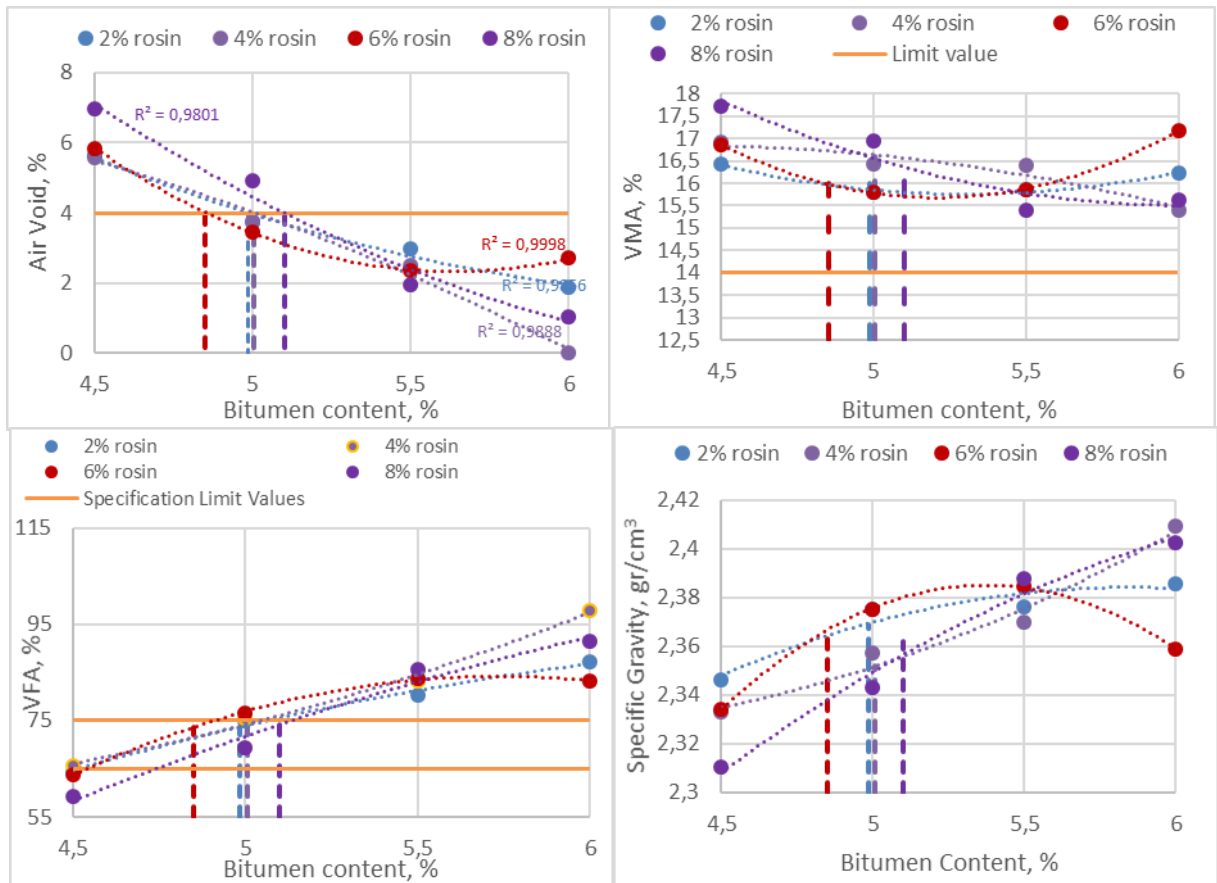


Figure 9. Optimum bitumen contents for rosin modified bitumen

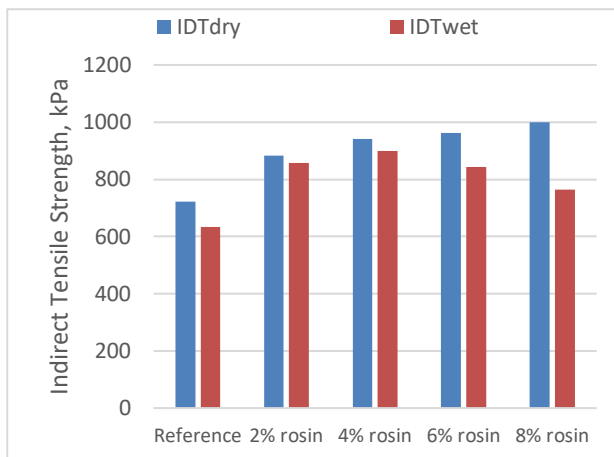
Optimum bitumen contents showed trend among base bitumen, 2%, 4% and 8% rosin modified bitumen. Except 6% rosin modified bitumen has the lower optimum bitumen content against other

modifications. But still 6% rosin modified bitumen has the higher optimum bitumen content according to base bitumen. 6% rosin modified bitumen has the different trend for optimum bitumen graphs. So that,

the 6% rosin modified bitumen has different and better performance against the other modifications.

### 3.7. Indirect tensile strength

Indirect tensile strength (IDT) values were determined for unconditioned ( $IDT_{dry}$ ) and conditioned ( $IDT_{wet}$ ) HMA samples. Figure 10 shows the IDT strengths of all rosin modified HMA samples and reference HMA. As seen from the Figure 10, IDT values show the expected trend that increasing when rosin percentage was increased. When compared to reference sample strength values were increasing by modification of HMA. It has been concluded that when the rosin additive percentage was increased strength values were increased. However, while conditioning the HMA sample IDT strength was decreased. But still IDT strength values of modified HMA were clearly higher than the reference HMA sample. This trend indicates that performance of HMA was increased by modification with rosin.

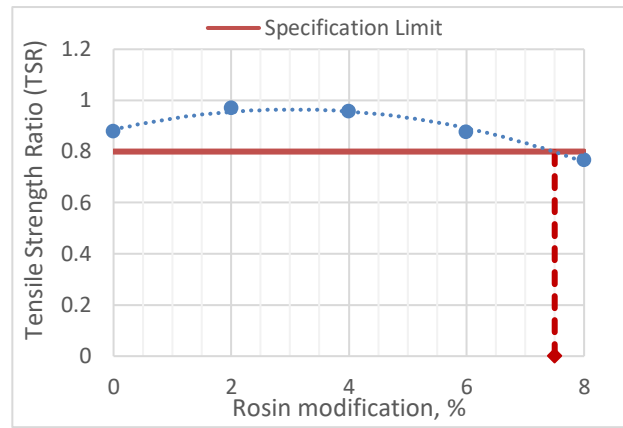


**Figure 10.** Indirect Tensile Strength for rosin modified HMA

### 3.8. Moisture susceptibility

Moisture susceptibility of HMA samples were determined as the ratio of IDT strength. The results were given in Figure 11. As a conclusion of results, rosin modified HMA samples showed higher resistance against moisture. According to the specification, 0.80 moisture resistance is needed at least. All modified HMA samples were provided specification limit value.

Evaluating the TSR values, 2% and 4% rosin modified HMA samples have higher resistance against moisture than the reference HMA sample. Also, highest moisture resistance was obtained by 2% rosin modified HMA sample. 6% rosin modified HMA sample was provided the specification limit, however it has same moisture resistance with the reference HMA sample. Although, 8% rosin modified HMA sample has the highest  $IDT_{dry}$  strength, sample showed lowest moisture susceptibility and wasn't provided the specification limit.



**Figure 11.** TSR values of rosin modified HMA

## 4. Discussion and Conclusion

In this study, the effect of rosin modification was investigated. Bitumen properties and HMA performance was determined. Conclusions can be drawn as follows:

According to penetration index, all modifications were in the limit and means that they are less susceptible to temperature than base bitumen. Rosin is effected the viscosity of bitumen in different trend. Mixing and compaction temperatures were increased with the rosin modification except 8% rosin for mixing temperature. 6% rosin modified bitumen showed highest stiffness modulus obtained by empirical model. And also, 2% rosin modified bitumen showed highest plastic stiffness. Time for load duration, penetration index, softening point and temperature is effective for stiffness modulus. Lowest penetration index is obtained by 6% rosin modification so that the highest stiffness modulus is obtained by 6% rosin modification. 6% rosin modified HMA showed highest elastic modulus. Lowest optimum bitumen content was obtained by 6% rosin modified HMA.  $IDT_{dry}$  strengths were increased by rosin modification. Also,  $IDT_{wet}$  strengths were higher than the reference HMA. Performance of HMA was improved by rosin modification. Highest moisture susceptibility was obtained by HMA modified with 2% rosin.

As a result, rosin modification has satisfying performance. Percentage of rosin which usable in asphalt mixtures is depend on the desired performance criteria. If the temperature susceptibility is considered 1% rosin modification can be acceptable. If the stiffness was considered 6% rosin modification could be acceptable. But if the tensile strength was considered 8% rosin modification could be acceptable, exception of HMA was exposed to moisture. If the moisture susceptibility is considered 2% rosin modification could be acceptable.

As a conclusion, the best performance was obtained by 6% rosin modified HMA.

## References

- [1] Çubuk M., Gürü M., Çubuk K., 2009, Improvement of bitumen performance with epoxy resin, *Fuel*, 88, 1324–1328.
- [2] Munera J.C. and Ossa E. A., 2014, Polymer modified bitumen: Optimization and selection, *Materials and Design* 62, 91–97.
- [3] Ahmedzade P. and Yilmaz M., 2008, Effect of polyester resin additive on the properties of asphalt binders and mixtures, *Construction and Building Materials*, 22, 481–486.
- [4] Liu G., Nielsen E., Komacka J., Greet L., van de Ven M., 2014, Rheological and chemical evaluation on the ageing properties of SBS polymer modified bitumen: From the laboratory to the field, *Construction and Building Materials*, 51, 244–248.
- [5] Zhang J., Wang J., Wu Y., Sun W. and Wang Y., 2009, Thermal Behaviour and Improved Properties of SBR and SBR/Natural Bitumen Modified Bitumens, *Iranian Polymer Journal* 18, 6, 465-478.
- [6] Xiao Y., vandeVen M.F.C., Molenaar A. A. A., Su Z., Zandvoort F., 2011, Characteristics of two-component epoxy modified bitumen, *Materials and Structures*, 44, 611–622.
- [7] Yilmaz M., KOK B. V., Yamac O. E., 2018, Effects of Using Styrene-Butadiene-Styrene in Conjunction with Gilsonite on the Resistance to Permanent Deformation of Hot Mix Asphalts, *Journal of Natural and Applied Sciences Volume* 22, Issue 2, 811-822.
- [8a] Xiao Y., vandeVen M.F.C., Molenaar A. A. A., Su Z., Chang K., 2013, Design approach for epoxy modified bitumen to be used in antiskid surfaces on asphalt pavement, *Construction and Building Materials*, 41, 516–525.
- [8b] Xiao Y., vandeVen M.F.C., Molenaar A. A. A., Wu S. P., 2013, Possibility of using epoxy modified bitumen to replace tar-containing binder for pavement antiskid surfaces, *Construction and Building Materials*, 48, 59–66.
- [9] Yin H., Jin H., Wang C., Sun Y., Yuan Z., Xie H., Wang Z., Cheng R., 2014, Thermal, damping, and mechanical properties of thermosetting epoxy-modified asphalts, *J Therm Anal Calorim*, 115:1073–1080, DOI: 10.1007/s10973-013-3449-9.
- [10] Zhou X., Wu S., Liu G., Pan P., 2016, Molecular simulations and experimental evaluation on the curing of epoxy bitumen, *Materials and Structures*, 49:241–247, DOI: 10.1617/s11527-014-0491-4.
- [11] Zhang Y., Pan X., Sun Y., Xu W., Pan Y., Xie H., Cheng R., 2014, Flame retardancy, thermal, and mechanical properties of mixed flame retardant modified epoxy asphalt binders, *Construction and Building Materials*, 68, 62–67
- [12] Kang Y., Song M., Pu L., Liu T., 2015, Rheological behaviors of epoxy asphalt binder in comparison of base asphalt binder and SBS modified asphalt binder, *Construction and Building Materials* 76, 343–350.
- [13] Ullidtz P., Larsen B. K., 1984, Mathematical model for predicting pavement performance. *Transportation Research Record*, pp 45–54.
- [14] Kuloglu N., 2001, Parameters effects the stiffness of bitumen and hot mix asphalt, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 25, 61-67.

## Topolojik $R$ -Modül Grupoid Örtüleri

Nazmiye ALEMDAR

Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 38039, Kayseri  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0819-6613>)

(Alınış / Received: 05.11.2018, Kabul / Accepted: 06.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Grup-grupoid,  
Örtü grupoidi,  
 $R$ -Modül grupoid,  
Topolojik  $R$ -Modül grupoid

**Özet:** Bu makalede ilk olarak bir topolojik  $R$ -modül grupoid, topolojik  $R$ -modüllerin kategorisinde bir grupoid obje olarak tanımlandı. Daha sonra  $R$ , birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir diskre topolojik halka ve  $N$ , topolojik uzayı evrensel örtüye sahip olan bir topolojik  $R$ -modül olmak üzere  $\pi_1 N$  temel grupoidinin bir topolojik  $R$ -modül grupoid olduğu gösterildi. Son olarak da  $p: \tilde{N} \rightarrow N$  objeleri için  $N$  ve  $\tilde{N}$  birer evrensel örtüye sahip olacak şekilde  $T_d \text{ModCov}/N$  kategorisinin bir dolu alt kategorisi  $UT_d \text{ModCov}/N$  ve  $p: \tilde{G} \rightarrow \pi_1 N$  objeleri için de  $N$  ve  $\tilde{N} = \tilde{G}_0$  birer evrensel örtüye sahip olacak şekilde  $T_d \text{GdMCov}/\pi_1 N$  kategorisinin bir dolu alt kategorisi olan  $UT_d \text{GdMCov}/\pi_1 N$  tanımlanıp,  $UT_d \text{ModCov}/N$  ve  $UT_d \text{GdMCov}/\pi_1 N$  kategorilerinin denk kategoriler olduğu ispatlanmıştır.

## Topological $R$ -Module Groupoid Coverings

### Keywords

Group-groupoid,  
Covering groupoid,  
 $R$ -Module groupoid,  
Topological  $R$ -Module groupoid

**Abstract:** In this paper, firstly a topological  $R$ -module groupoid is defined as a groupoid object in the category of topological  $R$ -modules. Then it is proved that the fundamental groupoid  $\pi_1 N$  is a topological  $R$ -module groupoid, where  $R$  is a discrete topological ring with identity  $1_R$  and  $N$  is a topological  $R$ -module whose underlying space has a universal covering. Finally, it is proved that the categories  $UT_d \text{ModCov}/N$  and  $UT_d \text{GdMCov}/\pi_1 N$  are equivalent, where  $UT_d \text{ModCov}/N$  is a full subcategory of  $T_d \text{ModCov}/N$  in which for objects  $p: \tilde{N} \rightarrow N$  both  $N$  and  $\tilde{N}$  have universal coverings and  $UT_d \text{GdMCov}/\pi_1 N$  is the full subcategory of  $T_d \text{GdMCov}/\pi_1 N$  in which for objects  $p: \tilde{G} \rightarrow \pi_1 N$  both  $\tilde{N} = \tilde{G}_0$  and  $N$  have universal coverings.

### 1. Giriş

Her morfizmi bir izomorfizm olan bir kategoriye grupoid denir [1]. Bir grup tek objeli grupoiddir, ayrıca bir grupoid ise çok objeli grup gibi düşünülebilir[2]. Grupoidlerin kategorisinde bir grup objeye grup-grupoid denir[1]. Bu tanımdan yola çıkılarak [3] de halka-grupoid ve [4] de  $R$ -modül grupoid tanımları verilmiştir.

Örtü uzayları ve örtü grupoidleri teorisi cebirsel topolojinin iki önemli başlığıdır.  $X$ , topolojik uzayı basit iritibatlı örtüye sahip olan bir topolojik grup ise  $X$  in topolojik grup örtülerinin kategorisi  $TGpCov/X$  ve  $\pi_1 X$  temel grupoidinin grup-grupoid örtülerinin kategorisi  $GpGdCov/\pi_1 X$  denk kategorilerdir[5],[6]. Benzer bir sonuç halka-grupoidler için [3] de elde edilmiştir. İçen, Özcan ve Gürsoy tarafından [7] de  $UTCov/X$  ve  $UTGCov/\pi_1 X$  kategorileri tanımlanıp, bu

kategorilerinin denk kategoriler olduğu ispatlanmıştır.

Bir  $R$ -modül grupoid, grupoidlerin kategorisinde bir  $R$ -modül objedir[4]. Alemdar ve Mucuk tarafından [4] de eğer  $R$ , birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir topolojik halka ve  $N$  bir topolojik  $R$ -modül ise  $\pi_1 N$  temel grupoidinin bir  $R$ -modül grupoid olduğu gösterilmiştir. Ayrıca [4] de  $R$ , birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir topolojik halka ve  $N$ , topolojik uzayı evrensel örtüye sahip olan bir topolojik  $R$ -modül ise  $N$  topolojik  $R$ -modülünün topolojik  $R$ -modül örtülerinin  $TModCov/N$  kategorisi ile  $\pi_1 N$  temel grupoidinin  $R$ -modül grupoid örtülerinin  $GdMCov/\pi_1 N$  kategorisinin denk kategoriler olduğu ispatlanmıştır.

Bu makalede ilk olarak topolojik  $R$ -modül grupoid tanımlandı. Daha sonra  $R$ , birim elemanı  $1_R$  olan



birimli bir diskre topolojik halka ve  $N$ , topolojik uzayı evrensel örtüye sahip olan bir topolojik  $R$ -modül ise  $\pi_1 N$  temel grupoidinin bir topolojik  $R$ -modül grupoid olduğu gösterildi. Son olarak ta  $UT_d ModCov/N$  ve  $UT_d GpMCov/\pi_1 N$  kategorileri tanımlandı ve bu kategorilerin denk kategoriler olduğu ispatlandı.

## 2. R-Modül Grupoidler ve Örtüleri

$p: \tilde{X} \rightarrow X$  topolojik uzayların bir fonksiyonu olsun. Eğer  $X$  topolojik uzayının bir  $U$  alt cümlesi açık, eğrisel irtibatlı ve  $p^{-1}(U)$  nun her bir eğrisel irtibatlı bileşeni  $\tilde{X}$  da açık ve  $p$  ile homeomorfik olarak  $U$  üzerine dönüşürse  $U$  ya  $p$  ye göre *kanoniktir* denir. Ayrıca  $p^{-1}(U)$  nun her bir eğrisel irtibatlı bileşenine de *kanonik komşuluk* adı verilir. Eğer  $X$  de her bir  $x$  noktasının bir kanonik komşuluğu varsa  $p$  ye örtü dönüşümü ve  $\tilde{X}$  topolojik uzayına  $X$  topolojik uzayının *örtü uzayı* denir. Eğer  $\tilde{X}$  ve  $X$  eğrisel irtibatlı ise  $p$  örtü dönüşümü irtibatlıdır denir [8].

Bir  $G$  grupoidi bir  $G_0$  objeler cümlesi, bir  $G$  morfizmler cümlesi ile sırasıyla başlangıç ve bitiş dönüşümleri  $s, t: G \rightarrow G_0$ ,  $s \circ \varepsilon = t \circ \varepsilon = 1_{G_0}$  olacak şekilde birim dönüşüm  $\varepsilon: G_0 \rightarrow G$ , inversiyon dönüşüm  $\gamma: G \rightarrow G$  ve

$$G_s \times_t G = \{(a, b) \in G \times G \mid s(b) = t(a)\}$$

cümlesi üzerinde tanımlı kısmi bileşke dönüşümünden oluşur ve bu dönüşümler aşağıdaki şartları sağlar,

- 1)  $(b, a) \in G_s \times_t G$  için  $s(ba) = s(a)$  ve  $t(ba) = t(b)$  dir.
- 2)  $s(c) = t(b)$ ,  $s(b) = t(a)$  olacak şekildeki  $a, b, c \in G$  için  $c(ba) = (cb)a$  dir.
- 3) Her bir  $x \in G_0$  için  $1_x$ ,  $x$  objesinde birim morfizm olmak üzere  $s(1_x) = t(1_x) = x$  dir.
- 4) Her  $a \in G$  için  $a1_{s(a)} = 1_{t(a)}a = a$  dir.
- 5) Her bir  $a \in G$  için  $\gamma(a) = a^{-1}$  olmak üzere  $s(a^{-1}) = t(a)$ ,  $t(a^{-1}) = s(a)$  ve  $a^{-1}a = 1_{s(a)}$ ,  $aa^{-1} = 1_{t(a)}$  dir [9].

Kısaca bir *grupoid* her bir morfizmi tersinir olan bir küçük kategoridir [8].

$X$  bir topolojik uzay olsun.  $X$  de birim uzunlukta  $\alpha: [0,1] \rightarrow X$  eğrilerinin uç noktalarına göre homotopi sınıfı olan  $[\alpha]$  ların  $\pi_1 X$  cümlesi  $X$  üzerinde bir grupoiddir. Bu grupoid *temel grupoid* olarak adlandırılır.

$G$  ve  $H$  iki grupoid olsun.  $f: G \rightarrow H$  ve  $f_0: G_0 \rightarrow H_0$  dönüşüm ikilisi için  $sf = f_0s$ ,  $tf = f_0t$  ve her  $(b, a) \in G_s \times_t G$  için  $f(b \circ a) = f(b) \circ f(a)$  şartları sağlanıyorsa

$f: G \rightarrow H$  dönüşümüne bir *grupoid morfizmi* denir. Buradan objeleri grupoidler ve morfizmleri grupoid morfizmleri olan bir kategori elde edilir ki bu kategori  $Gd$  ile gösterilir[2].

Grupoid örtü morfizmi [8] de aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$f: G \rightarrow H$  bir grupoid morfizmi olsun. Eğer her bir  $x \in G_0$  için  $f$  in  $f_x: G_x \rightarrow H_{f_0(x)}$  kısıtlaması bijektif ise  $f$  morfizmine bir *grupoid örtü morfizmi* denir.

Ayrıca [10] dan bilindiği üzere;

$G_s \times_{f_0} H_0 = \{(a, x) \in G \times H_0 \mid s(a) = f_0(x)\}$  bir geri çekme (pullback) olsun.  $f: G \rightarrow H$  bir örtü morfizmidir ancak ve ancak  $(f, s): H \rightarrow G_s \times_{f_0} H_0$  bijektiftir.

Bir  $G$  grupoidinin  $G_0$  objeler cümlesi ve  $G$  morfizmler cümlesi birer topolojiye sahip ve grupoid yapısının  $s, t, \varepsilon, \gamma$  dönüşümleri ve grupoid kısmi bileşke dönüşümü sürekli ise  $G$  ye *topolojik grupoid* denir [10]. Bir *topolojik grupoid morfizmi* sürekli olan  $f_0: G_0 \rightarrow H_0$  ve  $f: G \rightarrow H$  dönüşümlerinden oluşur.

Aşağıdaki sonuç Brown and Danesh-Naruie tarafından [11] da verilmiştir:

Eğer  $X$  evrensel örtüye sahip bir topolojik uzay ise  $\pi_1 X$  temel grupoidi bir topolojik grupoiddir.

Bir  $G$  grubu üzerinde bir topoloji tanımlı ve bu topolojiye göre grup çarpım ve ters işlemleri sürekli ise  $G$  ye bir *topolojik grup* denir. Bir topolojik grup morfizmi sürekli bir grup homomorfizmidir.

Brown and Spencer tarafından [1] de *grup-grupoid*, grupoidlerin kategorisinde bir grup obje olarak tanımlanmıştır. Ayrıca bölüm grup-grupoidi tanımı da Mucuk vd. tarafından [12] de yapılmıştır.

Bir küçük  $G$  topolojik grupoidi için sırasıyla çarpım, invers ve birim olarak adlandırılan ve grup şartlarını sağlayan

1.  $m: G \times G \rightarrow G$
2.  $inv: G \rightarrow G$
3.  $id: \{*\} \rightarrow G$  (burada  $\{*\}$  tek objeli diskre kategori)

sürekli fanktorları mevcut ise  $G$  ye *topolojik grup-grupoid* denir[7].

**Örnek 2.1:**  $X$  bir topolojik grup olsun. Bu taktirde  $\mathbf{X} = X \times X$ , objelerinin cümlesi  $X$  olan  $s(x, y) = x$ ,  $t(x, y) = y$ ,  $\varepsilon(x) = (x, x)$ ,  $\gamma(x, y) = (y, x)$  sürekli dönüşümleri ve  $(y, z) \circ (x, y) = (x, z)$  sürekli kısmi bileşke işlemi dönüşümü ile bir topolojik grupoiddir. Ayrıca

$$\oplus : \mathbf{X} \times \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}, (x, y) \oplus (x', y') = (x + x', y + y'),$$

$$\text{inv}: \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}, (x, y)^{-1} = (-x, -y)$$

$$\text{id}: \{*\} \rightarrow \mathbf{X}, e = 0, 1_e = (0, 0)$$

Sürekli fanktorları ile  $\mathbf{X}$  bir topolojik grup-grupoiddir[13].

Aşağıdaki sonuç [7] de verilmiştir:

**Önerme 2.2:**  $X$  bir topolojik grup olsun. Eğer  $X$  in topolojik uzay yapısı evrensel örtüye sahip ise  $\pi_1 X$  temel grupoidi bir topolojik grup-grupoiddir.

$G$  ve  $H$  birer topolojik grup-grupoid olsun.  $F = (f_0, f): G \rightarrow H$  grupoid morfizmi için  $f_0: G_0 \rightarrow H_0$  ve  $f: G \rightarrow H$  birer topolojik grup homomorfizmi ise  $F$  ye bir *topolojik grup-grupoid morfizmi* denir[7].

Böylece topolojik grup-grupoidler ve onlar arasındaki morfizmler bir kategori oluşturur ve bu kategori  $TGpGd$  ile gösterilir.

**Teorem 2.3:**  $X$ , topolojik uzayı evrensel örtüye sahip bir topolojik grup olsun. Bu durumda  $X$  topolojik grubunun topolojik grup örtülerinin kategorisi olan  $TGCov/X$  kategorisi,  $\pi_1 X$  temel grupoidinin grup-grupoid örtülerinin  $GpGdCov/\pi_1 X$  kategorisine denktir[5], [6].

Aşağıdaki sonuç İçen vd. tarafından [7] de ispatlanmıştır:

**Önerme 2.4:**  $p: \tilde{X} \rightarrow X$  objeleri için  $\tilde{X}$  ve  $X$  in her ikisi de birer evrensel örtüye sahip olmak üzere  $TGCov/X$  kategorisinin bir dolu alt kategorisi  $UTGCov/X$  olsun.  $p: \tilde{G} \rightarrow \pi_1 X$  objeleri için  $\tilde{G}_0 = \tilde{X}$  ve  $X$  in her ikisi de birer evrensel örtüye sahip olmak üzere  $TGpGdCov/\pi_1 X$  nin bir dolu alt kategorisi  $UTGpGdCov/\pi_1 X$  olsun. Bu durumda  $UTGpGdCov/\pi_1 X$  ve  $UTGCov/X$  kategorileri denk kategorilerdir.

$R$  birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir topolojik halka olsun. Bir *topolojik (sol)  $R$ -modül*, bir  $N$  toplamsal değişmeli topolojik grubunun  $\delta: R \times N \rightarrow N, (r, a) \rightarrow ra$  sürekli fonksiyonu ile oluşturduğu bir  $R$ -modüldür. Bir topolojik  $R$ -modülün,  $R$ -modül yapısının evrensel örtüsüne nasıl yükseltildiği Alemdar and Mucuk tarafından [14] de ispatlanmıştır.

$R$  birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir halka olsun.  $N$ , objelerinin cümlesi ve morfizmlerinin cümlesi birer  $R$ -modül olan bir grupoid olmak üzere sırasıyla başlangıç ve bitiş dönüşümleri  $s, t: N \rightarrow N_0$ , birim dönüşümü  $\varepsilon: N_0 \rightarrow N$ , inversiyon dönüşümü  $\gamma: N \rightarrow N$  ve grupoid kısmi bileşke dönüşümü  $\mu: N_s \times_t N \rightarrow N$  birer  $R$ -modül morfizmi ise  $N$  grupoidine bir  *$R$ -modül grupoid* denir [4].

Ayrıca bir  $N$ ,  $R$ -modül grupoidi  $r \in R, x \in N_0$  ve  $a, b \in N$  için grupoid kısmi bileşke işlemi  $ab$  şeklinde tanımlandığında  $s(ra) = rs(a)$ ,  $t(ra) = rt(a)$ ,  $(ra)^{-1} = ra^{-1}$ ,  $\varepsilon(rx) = r1_x$  ve  $(ra)(rb) = r(ab)$  olan bir grup-grupoiddir[4].

$\tilde{N}$  ve  $N$  birer  $R$ -modül grupoid olsun.  $R$ -modül yapısını koruyan  $f: \tilde{N} \rightarrow N$  grup-grupoid morfizmine bir  *$R$ -modül grupoid morfizmi* denir. Eğer bir  $f: \tilde{N} \rightarrow N$   $R$ -modül grupoid morfizmi grupoid yapıları üzerinde örtü morfizmi ise  $f$  ye  *$R$ -modül grupoid örtü morfizmi* denir[4].

**Örnek 2.5:**  $R$  birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir topolojik halka ve  $N$  bir topolojik  $R$ -modül ise  $\pi_1 N$  temel grupoidi bir  $R$ -modül grupoiddir[4].

**Örnek 2.6:** Eğer  $N$  bir topolojik  $R$ -modül ise Örnek 2.1 deki gibi tanımlanan  $\mathbf{N} = N \times N$  grupoidi bir grup-grupoiddir. Buna ek olarak  $r \in R, x, y, z \in N$  ve  $a = (x, y), b = (y, z) \in \mathbf{N}$  için  $s(ra) = rs(a)$ ,  $t(ra) = rt(a)$ ,  $(ra)^{-1} = ra^{-1}$ ,  $\varepsilon(rx) = r1_x$  dir. Buradan  $\mathbf{N}$  bir  $R$ -modül grupoiddir[4].

### 3. Topolojik $R$ -Modül Grupoidler ve Örtüleri

**Tanım 3.1:**  $R$  birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir topolojik halka olsun. Bir  $N$ ,  $R$ -modül grupoidinde  $N_0$  ve  $N$  birer topolojik  $R$ -modül ve grupoid yapısını oluşturan tüm dönüşümler  $s, t: N \rightarrow N_0, \varepsilon: N_0 \rightarrow N, \gamma: N \rightarrow N$  ve  $\mu: N_s \times_t N \rightarrow N$  bu topolojilerle uyumlu birer sürekli  $R$ -modül morfizmi ise  $N$  ye bir *topolojik  $R$ -modül grupoid* denir.

Bir başka deyişle bir topolojik  $R$ -modül grupoid, topolojik  $R$ -modüllerin kategorisinde bir grupoid objedir.

**Örnek 3.2:**  $R$  birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir diskre topolojik halka olsun. Eğer  $N$  topolojik  $R$ -modül ise Örnek 2.1 de  $\mathbf{N} = N \times N$  grupoidinin bir topolojik grup-grupoid olduğu gösterilmiştir. Buna ek olarak Örnek 2.6 da  $\mathbf{N}$  nin bir  $R$ -modül grupoid olduğu gösterilmiştir. Ayrıca  $\delta: R \times \mathbf{N} \rightarrow \mathbf{N}, (r, a) \mapsto ra$  sürekli dönüşümü ile birlikte  $\mathbf{N}$  bir topolojik  $R$ -modül grupoiddir.

**Önerme 3.3:**  $R$  birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir diskre topolojik halka ve  $N$ , topolojik uzayı evrensel örtüye sahip olan bir topolojik  $R$ -modül olsun. Bu durumda  $\pi_1 N$  bir topolojik  $R$ -modül grupoiddir.

**İspat:** [7] den  $\pi_1 N$  nin bir topolojik grup-grupoid olduğu bilinmektedir. Kabul edelim ki  $N$ , sürekli olan  $m: N \times N \rightarrow N, (a, b) \mapsto a + b$  grup toplamı, sürekli olan  $n: N \rightarrow N, a \mapsto -a$  invers dönüşümü ve sürekli olan  $\delta: R \times N \rightarrow N, (r, a) \mapsto ra$  etkimesi ile bir topolojik  $R$ -modül olsun. Bu dönüşümlerden

$$\pi_1 m: \pi_1 N \times \pi_1 N \rightarrow \pi_1 N, ([a], [b]) \mapsto [a + b],$$

$$\pi_1 n: \pi_1 N \rightarrow \pi_1 N, [a] \mapsto [-a] = -[a],$$

ve  $ra$  eğrisi  $t \in [0,1]$  için  $(ra)(t) = ra(t)$  şeklinde tanımlanmak üzere

$$\tilde{\delta}: R \times \pi_1 N \rightarrow \pi_1 N, (r, [a]) \mapsto r[a] = [ra]$$

grupoid morfizmelerinin üretildiği ve  $\pi_1 N$  nin bir  $R$ -modül grupoid olduğu Alemdar ve Mucuk tarafından [4] de ispatlanmıştır.

O halde ispatı tamamlamak için  $\tilde{\delta}: R \times \pi_1 N \rightarrow \pi_1 N$  morfizminin sürekli olduğunu göstermemiz yeterlidir.

$\tilde{U}'$  ve  $\tilde{V}'$  sırasıyla  $(ra)(0) = ra(0)$  ve  $(ra)(1) = ra(1)$  in kanonik komşulukları olmak üzere  $[ra]$  nın bir baz komşuluğu  $\tilde{V}'[ra]\tilde{U}'^{-1}$  olsun.  $\delta: R \times N \rightarrow N$  dönüşümü sürekli olduğundan  $r, a(0)$  ve  $a(1)$  in  $R$  ve  $N$  de  $f(W \times U) \subset \tilde{U}'$  ve  $f(W \times V) \subset \tilde{V}'$  olacak şekilde sırasıyla  $W, U$  ve  $V$  kanonik komşulukları mevcuttur.  $R$  diskre uzay olduğundan  $r \times (\tilde{V}[a]\tilde{U}^{-1}), R \times \pi_1 N$  de  $(r, [a])$  nın bir kanonik komşuluğudur ve

$$\begin{aligned} \tilde{\delta}(r, (\tilde{V}[a]\tilde{U}^{-1})) &= r(\tilde{V}[a]\tilde{U}^{-1}) \\ &= r\tilde{V}[ra]r\tilde{U}^{-1} \subset \tilde{V}'[ra]\tilde{U}'^{-1} \end{aligned}$$

dir. Bu da  $\tilde{\delta}$  nin sürekli olduğunu ispatlar.

$\tilde{N}$  ve  $N$  birer topolojik  $R$ -modül grupoid olsun.  $R$ -modül yapısını koruyan  $f: \tilde{N} \rightarrow N$  topolojik grupoid morfizmine bir *topolojik R-modül grupoid morfizmi* denir. Eğer bir  $f: \tilde{N} \rightarrow N$  topolojik  $R$ -modül grupoid morfizmi grupoid yapıları üzerinde örtü morfizmi ise  $f$  ye *topolojik R-modül grupoid örtü morfizmi* denir.

$N$  bir topolojik  $R$ -modül grupoid olsun. Objeleri  $p: \tilde{N} \rightarrow N$  topolojik  $R$ -modül örtüleri ve  $p: \tilde{N} \rightarrow N$  den  $q: \tilde{M} \rightarrow N$  ye bir morfizmi de  $p=qf$  olacak şekilde bir  $f: \tilde{N} \rightarrow \tilde{M}$  (burada  $f$  bir örtü dönüşümüdür) dönüşümü olan bir kategori elde edilir. Bu kategori  $TModCov/N$  ile gösterilir. Benzer şekilde bir  $N$  topolojik  $R$ -modülü için objeleri  $\pi_1 N$  temel grupoidinin  $p: \tilde{G} \rightarrow \pi_1 N$  örtü morfizmleri ve  $p: \tilde{G} \rightarrow \pi_1 N$  den  $q: \tilde{H} \rightarrow \pi_1 N$  ye bir morfizmi de  $p=qf$  olacak şekilde bir  $f: \tilde{G} \rightarrow \tilde{H}$  (burada  $f$  bir örtü morfizmidir)  $R$ -modül grupoid morfizmi olan bir kategori elde edilir. Bu kategori  $GdMCov/\pi_1 N$  ile gösterilir[4].

Aşağıdaki sonuç Alemdar ve Mucuk tarafından [4] de verilmiştir.

**Önerme 3.4:**  $R$  birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir topolojik halka ve  $N$ , topolojik uzayı evrensel örtüye sahip olan bir topolojik  $R$ -modül olsun.  $N$  topolojik  $R$ -modülünün örtü dönüşümlerinin  $TModCov/N$  kategorisi,  $\pi_1 N$  temel grupoidinin grupoid örtü morfizmlerinin  $GdMCov/\pi_1 N$  kategorisine denktir.

$R$  birim elemanı  $1_R$  olan birimli bir diskre topolojik halka olmak üzere  $TModCov/N$  kategorisinin bir dolu alt kategorisi  $T_d ModCov/N$  ve  $GdMCov/\pi_1 N$  kategorisinin bir dolu alt kategorisi  $T_d GdMCov/\pi_1 N$  kategorisini göz önüne alalım.

Ayrıca  $p: \tilde{N} \rightarrow N$  objeleri için  $N$  ve  $\tilde{N}$  birer evrensel örtüye sahip olacak şekilde  $T_d ModCov/N$  kategorisinin bir dolu alt kategorisi  $UT_d ModCov/N$  olsun.  $p: \tilde{G} \rightarrow \pi_1 N$  objeleri için  $N$  ve  $\tilde{N} = \tilde{G}_0$  birer evrensel örtüye sahip olacak şekilde  $T_d GdMCov/\pi_1 N$  kategorisinin bir dolu alt kategorisi  $UT_d GdMCov/\pi_1 N$  olsun.

Bu makalede aşağıdaki sonuç ispatlanmıştır.

**Teorem 3.5:**  $UT_d ModCov/N$  ve  $UT_d GdMCov/\pi_1 N$  kategorileri denk kategorilerdir.

**İspat:** Bir

$$\pi_1: UT_d ModCov/N \rightarrow UT_d GdMCov/\pi_1 N$$

fanktoru aşağıdaki şekilde tanımlansın:

Kabul edelim ki  $p: \tilde{N} \rightarrow N$  bir topolojik  $R$ -modül olsun. Bu durumda  $p: \tilde{N} \rightarrow N$  den üretilen  $\pi_1 p: \pi_1 \tilde{N} \rightarrow \pi_1 N$  morfizminin bir  $R$ -modül grupoid morfizmi olduğu Alemdar ve Mucuk tarafından [4] de ispatlanmıştır. Ayrıca  $N$  ve  $\tilde{N}$  birer topolojik grupoid olduğundan  $\pi_1 p: \pi_1 \tilde{N} \rightarrow \pi_1 N$  nin bir topolojik grupoid morfizmi olduğu İçen vd. tarafından [7] ispatlanmıştır. Bunlardan dolayı  $\pi_1 p$  bir topolojik  $R$ -modül grupoid morfizmidir.

Şimdi aşağıdaki şekilde bir

$$\theta: UT_d GdMCov/\pi_1 N \rightarrow UT_d ModCov/N$$

fanktoru tanımlansın:

Kabul edelim ki  $q: \tilde{G} \rightarrow \pi_1 N$ ,  $N$  ve  $\tilde{N} = \tilde{G}_0$  birer evrensel örtüye sahip olacak şekilde bir topolojik  $R$ -modül grupoid morfizmi olsun. Buradan  $p = q_0: \tilde{N} \rightarrow N$  topolojik uzayların bir örtü dönüşümüdür[8]. Burada  $\tilde{N}$  üzerindeki topolojinin yükseltilmiş topoloji olduğuna dikkat edilmelidir. Ayrıca  $q$  bir topolojik  $R$ -modül grupoid morfizmi olduğundan  $q_0$  ve  $q$  birer topolojik  $R$ -modül morfizmidir.

Teorem 2.3 den  $N$  topolojik grubunun topolojik grup örtülerinin kategorisi,  $\pi_1 N$  temel grupoidinin grupoid örtülerinin kategorisine denk olduğundan aşağıdaki diyagram ispatı tamamlar:

$$\begin{array}{ccc} UT_d ModCov/N & \rightarrow & UT_d GdMCov/\pi_1 N \\ \downarrow & & \downarrow \\ TGdCov/N & \rightarrow & GpGdCov/\pi_1 N \end{array}$$

**Kaynakça**

- [1] Brown, R. and Spencer, C.B., 1976. G-groupoids, crossed modules and the fundamental groupoid of a topological group. Proc. Konn. Ned. Akad. v. Wet., 79, 296-302.
- [2] Brown, R., 1987. From Groups to Groupoids: A Brief Survey. Bull. London Math. Soc., 19, 113-134.
- [3] Mucuk, O., 1998. Coverings and ring-groupoids. Geor. Math. J., 5, 475-482.
- [4] Alemdar N. and Mucuk O., 2012. The Liftings of R-Modules to Covering Groupoid. Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics; 41(6), 813 - 822.
- [5] Brown, R. and Mucuk, O., 1994. Covering groups of non-connected topological groups revisited. Math. Proc. Camb. Phill. Soc., 115, 97-110.
- [6] Mucuk, O., 1993. Covering groups of non-connected topological groups and the monodromy groupoid of a topological groupoid, PhD Thesis, University of Wales.
- [7] İçen, İ., Özcan, F. and Gürsoy, M. H., 2005. Topological group-groupoids and their coverings. Indian Journal of Pure and Applied Mathematics 36(9), 493-502.
- [8] Brown, R., 2006. Topology and groupoids. BookSurge LLC, North Carolina.
- [9] Mackenzi, K., 1987. Lie Groupoids and Lie Algebroids in Differential Geometry. London Math. Soc. Lec. Notes Series. Cambridge uni. Press.
- [10] Hardy, J.L.P., 1974. Topological groupoids: Coverings and Universal constructions. PhD Thesis, University College of North Wales.
- [11] Brown, R. and Danesh-Naruie, G., 1975. The fundamental groupoid as a topological groupoid. Proc. Edinburgh Math. Soc., 19 (2), 237-244.
- [12] Mucuk, O., Şahan, T. and Alemdar, N., 2013. Normality and Quotients in Crossed Modules and Group-groupoids. Appl. Categor. Struct., 23, 415-428.
- [13] Mucuk, O., Kılıçarslan, B., Şahan, T., Alemdar, N., 2011. Group-groupoid and monodromy groupoid. Topology Appl., 158, 2034-2042.
- [14] Alemdar N. and Mucuk O., 2013. Existence of covering topological R-Modules. Filomat, 27(6), 1121 - 1126.