

Ejosat

AVRUPA BILIM &
TEKNOLOJİ DERGİSİ
EUROPEAN JOURNAL
OF SCIENCE & TECHNOLOGY



Editörler

- Prof. Dr. Osman Sağdıç (YTÜ) • Prof. Dr. Hüseyin Toros (İTÜ)
- Prof. Dr. Ahmet Doğan (YTÜ)

www.ejosat.com



Fitaz Aktif Bazı Laktik Asit Bakteri ve Maya İzolatlarının Tam Buğday Ekmeğinde Hamur Reolojisi Üzerine Etkileri

Kevser Karaman^{1*}, Osman Sağdıç²

¹ Erciyes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Kayseri

² Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul

(İlk Geliş Tarihi 28 Ağustos 2018 ve Kabul Tarihi 24 Ekim 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.455587)

Özet

Bu çalışmada ekşi hamur kaynaklı fitaz aktif laktik asit bakterileri (LAB) ve maya izolatları değişik kültür kombinasyonları şeklinde tam buğday ekmeğinde starter kültür olarak kullanılmıştır. Bu amaçla iki farklı maya türü (*Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia membranifaciens*) ile 5 farklı LAB türü (*Weissella viridescens*, *Pediococcus pentosaceus*, *Pediococcus acidilactici*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus parabuchneri*) tam buğday ekmeği hamuru üretiminde denenmiştir. Kültür kombinasyonlarında ekşi hamur üretimi gerçekleştirilmiş ardından ekmeği hamuru ağırlığı üzerinden %20 olacak şekilde hamura ilave edilmiştir. Kontrol amaçlı olarak üretilen ekmeği hamurlarında ekşi hamur yerine ticari maya (%5) ve doğal fermantasyon ile üretilen ekşi hamur örnekleri (%20) kullanılmıştır. Tam buğday ekmeği üretiminde fermantasyondan sonra ekmeği hamurlarında dinamik reolojik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Hamur örneklerinin elastik (depolama) modülü (G') değerlerinin viskoz (kayıp) modülüne (G'') nazaran daha yüksek çıktığı ve viskoelastik hamur özelliği sergilediği görülmüş, hamurlara uygulanan frekans değerinin artışına bağlı olarak örneklerin elastik ve viskoz modülü değerleri artarken, kompleks viskozite değerleri düşüş göstermiştir. Örneklerin elastik modülü değerlerinin 25900-42150 Pa aralığında değiştiği ve en yüksek elastik (depo) modülü değerinin ticari maya kullanılarak hazırlanan ekmeği hamuru örneğinde, en düşük elastik modülü değerinin ise doğal fermantasyon ile hazırlanan ekşi hamur katkılı ekmeği hamurunda olduğu tespit edilmiştir. Hamur örneklerinin viskoz modülü değerleri ise 13600-21600 Pa aralığında değişim göstermiş ve en yüksek viskoz (kayıp) modülü değerinin *S. cerevisiae*+*Lb. parabuchneri* kültür kombinasyonu ile üretilen ekmeği hamurunda, en düşük viskoz (kayıp) modülü değerinin ise doğal fermantasyon ile hazırlanan ekşi hamur katkılı ekmeği hamurunda olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak kullanılan kültür kombinasyonuna göre hamur reolojisinin önemli seviyede değişim gösterdiği gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ekşi hamur, laktik asit bakterisi, maya, reoloji, viskoelastisite

Effects of Phytase Active Lactic Acid Bacteria and Yeast Isolates on Dough Rheology of Whole Wheat Bread

Abstract

In this study, sourdough-derived phytase active lactic acid bacteria and yeast isolates were used as starter cultures in whole wheat bread in various culture combinations. For this purpose, two different yeast species (*Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia membranifaciens*) and 5 different LAB species (*Weissella viridescens*, *Pediococcus pentosaceus*, *Pediococcus acidilactici*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus parabuchneri*) have been tested in whole wheat bread dough production. Sourdough production was performed with using culture combinations and then the dough was added so that it would be 20% over the bread dough weight. Commercial yeast (5%) and sourdough samples produced by spontaneous fermentation were used in breads for control purposes. After fermentation of whole wheat bread production, dynamic rheological measurements were performed in bread dough. The elastic modulus values of the dough samples were higher than those of the viscous modulus and showed viscoelastic dough characteristics. The elastic and viscous modulus values of the samples increased while the complex viscosity values decreased with increasing frequency value applied to the doughs. The elastic modulus values of the samples changed in the range of 25900-42150 Pa and the highest elastic modulus value was determined in the bread prepared using commercial yeast and the lowest elastic modulus value was found in the spontaneous fermentation bread. The viscous modulus values of the dough samples varied between 13600-21600 Pa and the highest viscous (loss) module value was found in *S. cerevisiae* + *Lb. parabuchneri* culture combination bread and the lowest viscous (loss) module value was found in the spontaneous fermentation bread. As a result, it was observed that the dough rheology changed at significant levels according to the culture combination used.

Key words: Sourdough, lactic acid bacteria, yeast, rheology, viscoelasticity

¹ Sorumlu Yazar: Erciyes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Kayseri, kevserkaraman86@gmail.com

1. Giriş

Ekmek, ürünleri ve üretim teknikleri dünya çapında farklılık gösteren temel olarak amacı tahıl unlarını cazip, lezzetli ve sindirilebilir bir gıdaya dönüştürmek olan temel besin maddesidir. Buğday ekmeğinin en başta gelen kalite özellikleri, yüksek hacim, yumuşak ve elastik iç yapı, formülasyona bağlı olarak ürünün uzun raf ömrü ve mikrobiyolojik güvenliğidir (Cauvain, 2003; Chavan ve Jana, 2008). Ekşi hamur prosesinin mayalama aracı olarak kullanılması, tahıl üretiminde en eski biyoteknolojik işlemlerden biridir. Ekşi hamurun yapısında, hamurdan hamura sayı ve tür bakımından farklılık gösteren laktik asit bakterileri (LAB) ve mayalar bulunmaktadır. Bu LAB ve mayalar, biyokimyasal faaliyetleri ile ekmeğin hamurunun mayalanmasından sorumludurlar (Hansen ve Schieberle, 2005). Ekşi hamur ekmeği, karışım içinde laktik asit ve asetik asit geliştiren ve dolayısıyla hoş bir ekşi tat sağlayan, çoğunlukla heterofermentatif suşlar olan laktik asit bakterileri (LAB) ile fermente edilmiş un ve su karışımından hazırlanır. Hamur mayasının birçok doğal özelliği, yerleşik LAB'nin laktik asit fermentasyonu, asetik asit fermentasyonu, proteoliz, uçucu bileşiklerin sentezi gibi metabolik aktivitelerine dayanmaktadır (Hammes ve Ganzle, 1998; Gobetti ve ark., 1999). Birçok önemli etki arasında, organik asitlerin neden olduğu pH değerindeki düşüş hamurların viskoelastik davranışını etkilemektedir (Wehrle ve Arendt, 1998). Ekşi hamur ile fermente edilmiş ekmeğin hamurlarında pH değeri 5.1-5.2 değerlerine kadar düşerken ticari maya ile fermente edilmiş ekmeğin hamurlarında 6.1 seviyelerinde olduğu rapor edilmiştir (Karaman ve ark. 2018). Hamur davranışındaki değişikliklerin doğru tarif edilmesi endüstriyel üretimde işlenebilirliği sürdürmek için gereklidir (Wehrle ve ark., 1997). Ayrıca fermentasyon süreci kontrolünde reolojik özellikler, asitlendirme ve aroma gelişimi en önemli parametrelerdir (Hames ve ark., 2005). Hamurun reolojik özelliklerinin fermentasyon ile önemli ölçüde değiştiği, mikroorganizma türleri, metabolik aktivite ve pH değerinin reolojik özellikleri etkilediği bildirilmiştir (Wehrle ve Arendt, 1998). Diğer taraftan asit gelişiminin hamurun karıştırma özelliklerine güçlü bir şekilde etki ettiği daha düşük pH değerine sahip hamurların, biraz daha kısa bir karıştırma süresi gerektirdiği ve normal pH seviyesi ile hamurdan daha az stabiliteye sahip olduğu rapor edilmiştir. Hamurun reolojik

özellikleri, dinamik reolojik ölçümler, ekstensograflar, alveograflar, osilatör prob reometreleri vb. gibi birçok yöntemle belirlenebilmektedir (Hoseney, 1994). Bu çalışma kapsamında farklı maya ve laktik asit bakterileri ile oluşturulan kültür kombinasyonlarının tam buğday ekmeğin hamurlarında starter kültür olarak kullanımının ekmeğin hamur reolojisinde meydana getirdiği değişikliklerin incelenmesi ve kontrol örneği olarak ticari maya kullanımı ve doğal fermentasyon yolu ile üretilmiş ekşi hamur ekmeğin hamurları ile kıyaslanması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Ekşi hamur örnekleri farklı illerde faaliyet gösteren ve ekşi hamur kullanarak üretim yapan ticari fırınlar ile ekşi hamur üretimi yapılan bazı evlerden aseptik şartlarda 2015 ve 2016 yıllarında değişik aylarda steril kaplar kullanılarak toplanmıştır. Bu örneklerden LAB ve maya izolasyonu gerçekleştirilmiş ve izolatların fitik asiti parçalama kabiliyetleri belirlendikten sonra moleküler tiplendirmeden geçen izolatlardan maya ve LAB izolatları ile kültür kombinasyonları oluşturulmuş 9 farklı tam buğday ekmeğin hamuru üretilmiştir. Üretimde iki maya türü (*Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia membranifaciens*) ile 5 farklı LAB türü (*Weissella viridescens*, *Pediococcus pentosaceus*, *Pediococcus acidilactici*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus parabuchneri*) kullanılmıştır. Hammadde olarak tam buğday unu [Mayaköy, Ankara-Nem: %12.2, Kül (K.M.de) %1.35, ham protein (k.m.de) %11.6, asitlik (k.m.de) %0.05] saf su ve tuz kullanılmış ve kontrol örneği olarak ticari maya (Pakmaya) ve doğal fermentasyon ile üretilmiş ekşi hamur kullanılmıştır. Farinograf analizi ile tespit edilen su (un miktarı üzerinden, %69), tuz (kuru madde üzerinden % 1.6), un ile %20 oranındaki ekşi hamur yoğurucu haznesine ilave edilmiştir. Ön karıştırma (1 dk), yoğurma (5 dk), 20 dk ön fermentasyon ve 3 saat ana fermentasyon (30 °C, %90 nispi nem) uygulaması ile hamur örnekleri analize hazır hale getirilmiştir. Doğal fermentasyonda ise 50 g tam buğday unu, 100 g saf su ile homojen karışım yapılarak 30 °C'de %90 nisbi nem ortamında 24 saat süre ile fermente edilmiştir. Bu hamurdan 15 g alınarak 45 g un, 90 g su ile karıştırılmış ve 30 °C'de %80 nisbi nem ortamında 24 saat süre ile fermente edilmiştir (Hamur verimi, HV=300). Hamur üretiminde kullanılan kültür kombinasyonları ve örnek kodları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Tam buğday ekmeğin hamuru üretiminde kullanılan kültür kombinasyonları

Hamur Kodu	Kültür kombinasyonu
S1	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Lactobacillus brevis</i>
S2	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Pediococcus pentosaceus</i>
S3	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Lactobacillus parabuchneri</i>
S4	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Pichia membranifaciens</i>
S5	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Weissella viridescens</i>
S6	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Pediococcus acidilactici</i>
S7	<i>Pichia membranifaciens</i> + <i>Lactobacillus brevis</i>
S8	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Lactobacillus brevis</i> <i>Pediococcus pentosaceus</i> <i>Lactobacillus parabuchneri</i>

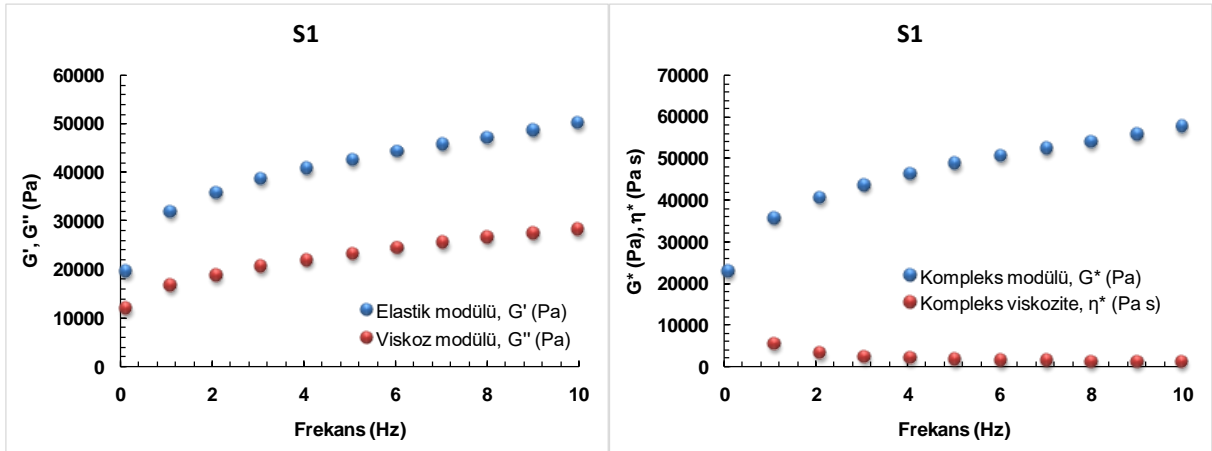
S9	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Lactobacillus brevis</i> <i>Pediococcus pentosaceus</i> <i>Lactobacillus parabuchneri</i> <i>Weissella viridescens</i> <i>Pediococcus acidilactici</i>
S10	Doğal olarak üretilen ekşi hamur
S11	Ticari maya

Hamur numunelerinin dinamik reolojik ölçümleri stres ve sıcaklık kontrollü rotasyonel reometre (Antonpaar MCR 302, Avusturya) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde 2.5 g hamur fermantasyonun akabinde hemen cihaz örnek platformuna alınmış ve cihaz probu (PP 25) örneğin üzerine yerleştirildikten sonra taşan hamur traşlanmış ve ölçüm başlatılmıştır. Öncelikle lineer viskoelastik bölgenin belirlenmesi için basınç süpürmesi testi yapılmış ve sabit deformasyon oranı %0,1 olarak tespit edilmiştir. Frekans süpürme testi ise sabit deformasyon oranında (%0,1) ve sıcaklıkta (25 °C), 0.1 ile 10 Hz frekans değerleri arasında gerçekleştirilmiş ve test sonunda elastik modül (G'), viskoz modül (G''), kompleks viskozite (η^*) ve kompleks modül (G^*) değerleri belirlenmiştir (Özülkü ve Arıcı 2017).

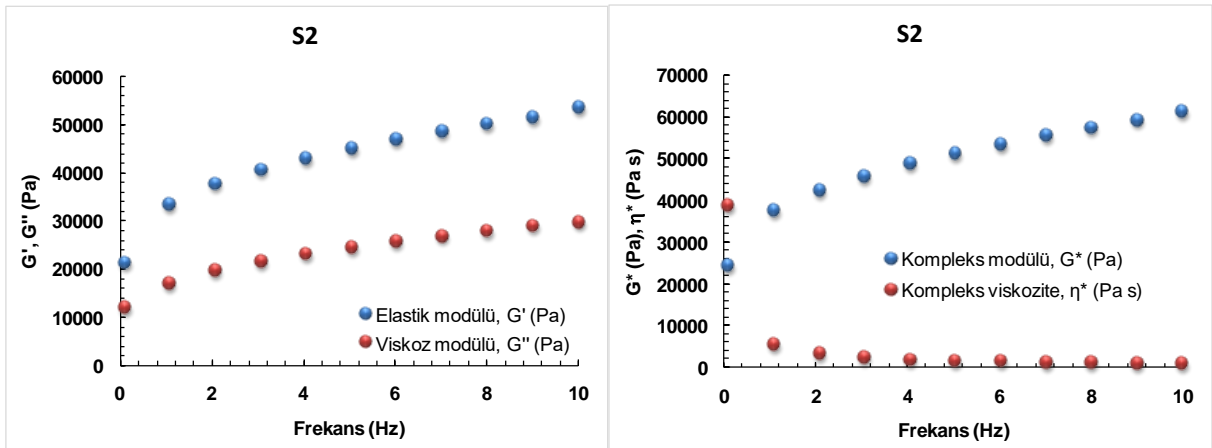
Elde edilen verilerin analizi ve değerlendirilmesi için SAS (2007) paket programı kullanılmıştır. Değerlendirilen parametrelere tek faktör varyans analizi uygulanmış ve gruplar arasındaki farklılıklar $\alpha=0,05$ manidarlık düzeyinde Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılarak belirlenmiştir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

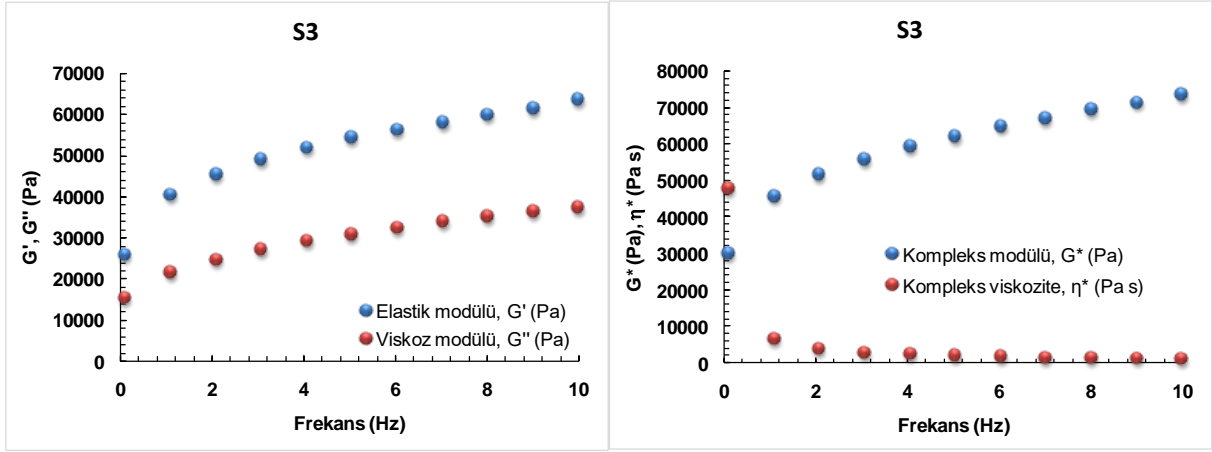
Dinamik reolojik ölçümlerde, test materyalinin lineer viskoelastik bölgesinde frekansın bir fonksiyonu olarak elastik modülü (G') ve viskoz modülü (G'') belirlenmektedir. Elastik modülü ile depolanan ve her deformasyon döngüsünde yenilenen enerji; viskoz modülü ile dağılan veya kaybolan enerji ölçülmektedir (Özuğur, 2011). Bu kapsamda farklı kültür kombinasyonları ile üretilen ekşi hamur katkı ekme hamurları ile doğal fermantasyon ve ticari maya ilavesi ile üretilmiş olan ekme hamurlarının 3 saatlik fermantasyon süresi sonunda kesme kontrollü reometre ile sabit sıcaklık değerinde (25 °C) belirlenen frekans süpürmesi testine ait osilasyon reogramları her bir örnek için ayrı ayrı Şekil 1-Şekil 10 aralığında gösterilmiştir.



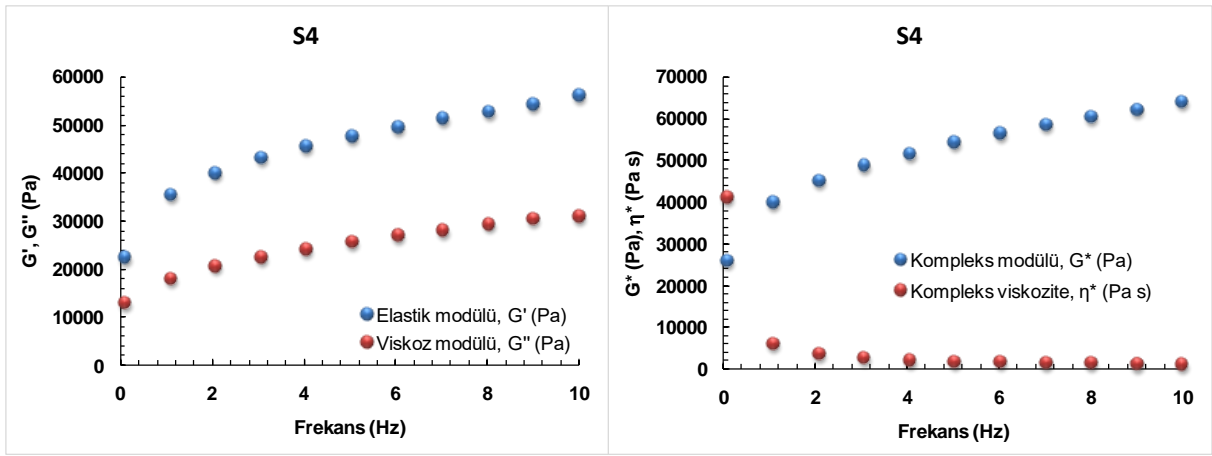
Şekil 1. *S.cerevisiae*+*Lb. brevis* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekme hamuruna ait osilasyon reogramı



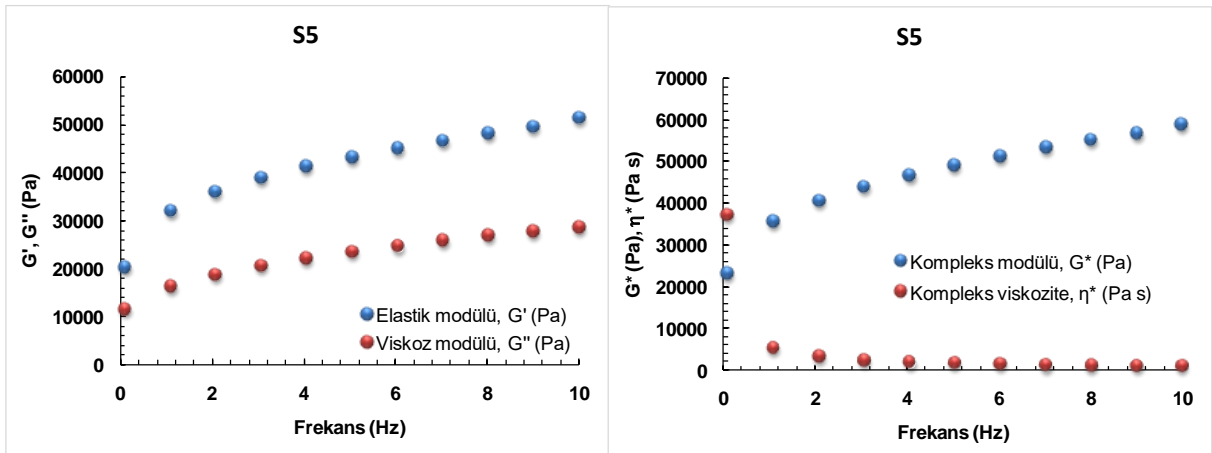
Şekil 2. *S.cerevisiae*+*Pediococcus pentosaceus* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekme hamuruna ait osilasyon reogramı



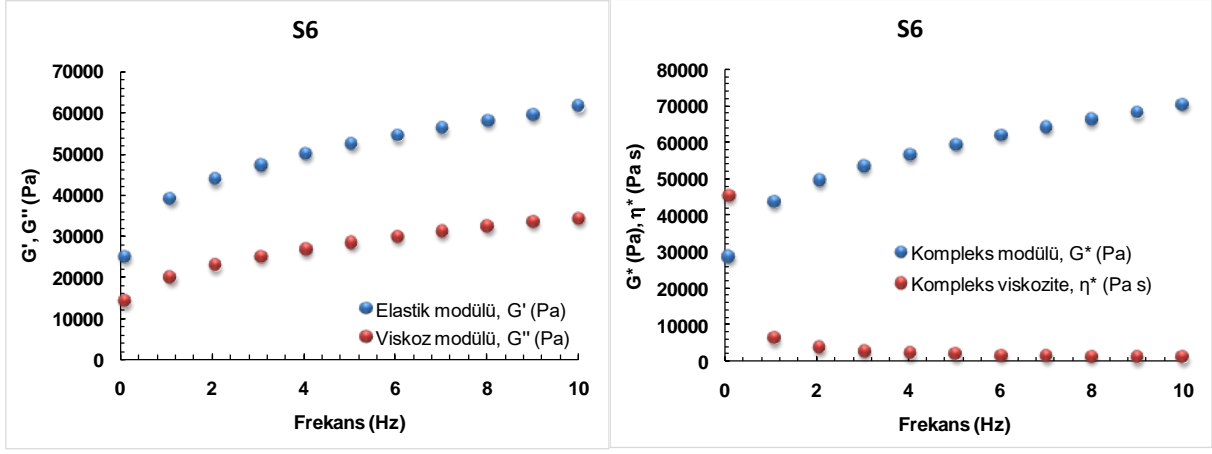
Şekil 3. *S.cerevisiae*+*Lb. parabuchneri* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekmek hamuruna ait osilasyon reogramı



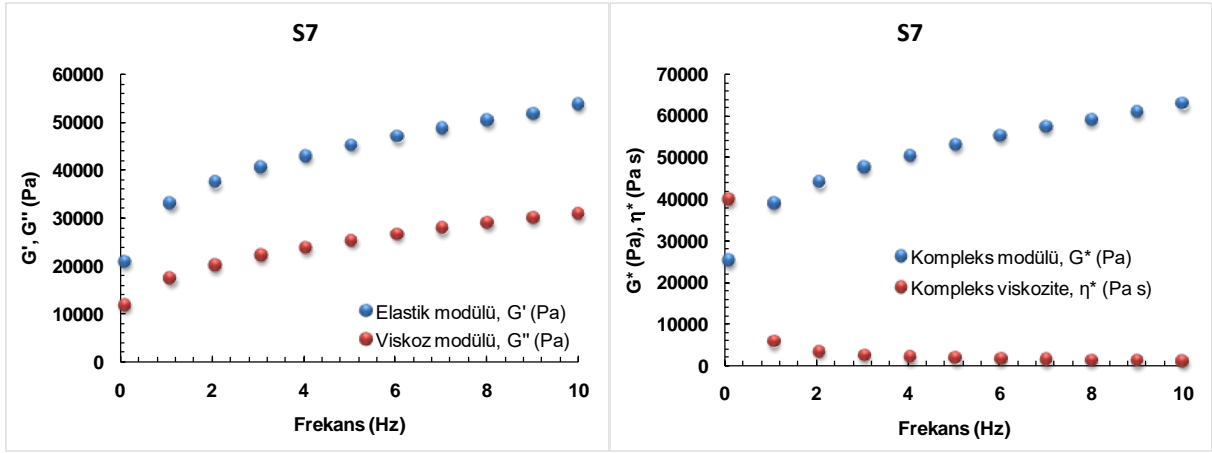
Şekil 4. *S.cerevisiae*+*Pichia membranifaciens* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekmek hamuruna ait osilasyon reogramı



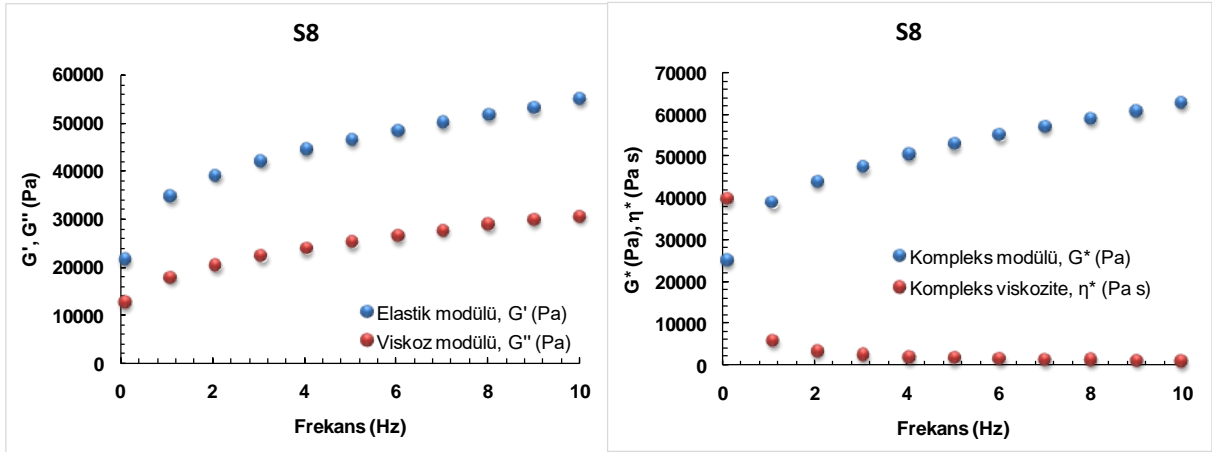
Şekil 5. *S.cerevisiae*+*Weissella viridescens* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekmek hamuruna ait osilasyon reogramı



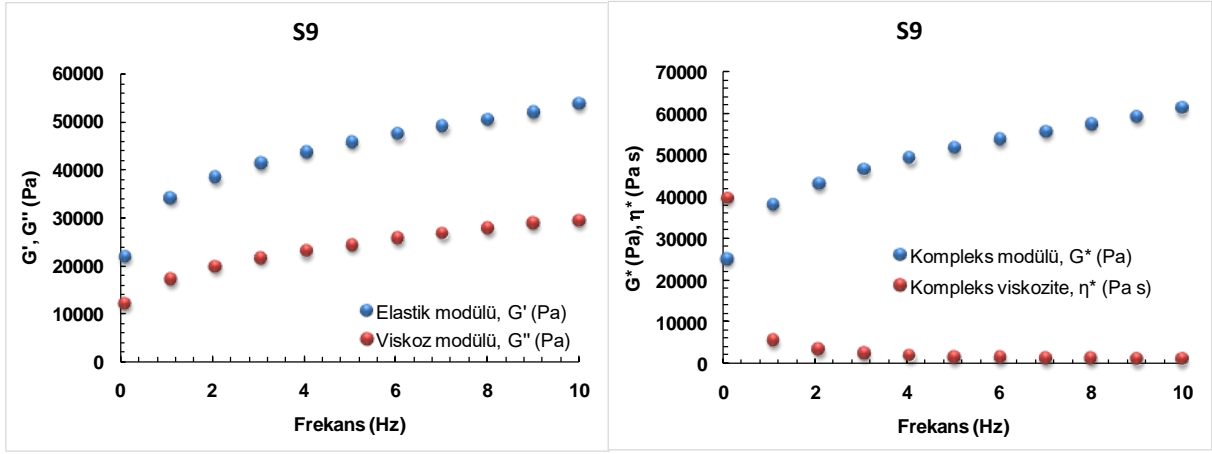
Şekil 6. *S.cerevisiae*+*Pediococcus acidilactici* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekmek hamuruna ait osilasyon reogramı



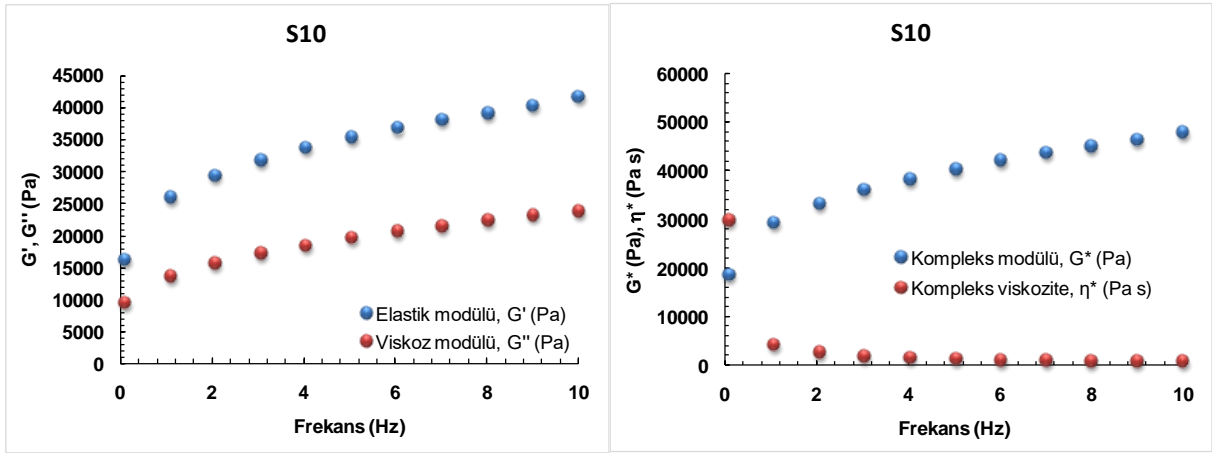
Şekil 7. *Pichia membranifaciens*+*Lb. brevis* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekmek hamuruna ait osilasyon reogramı



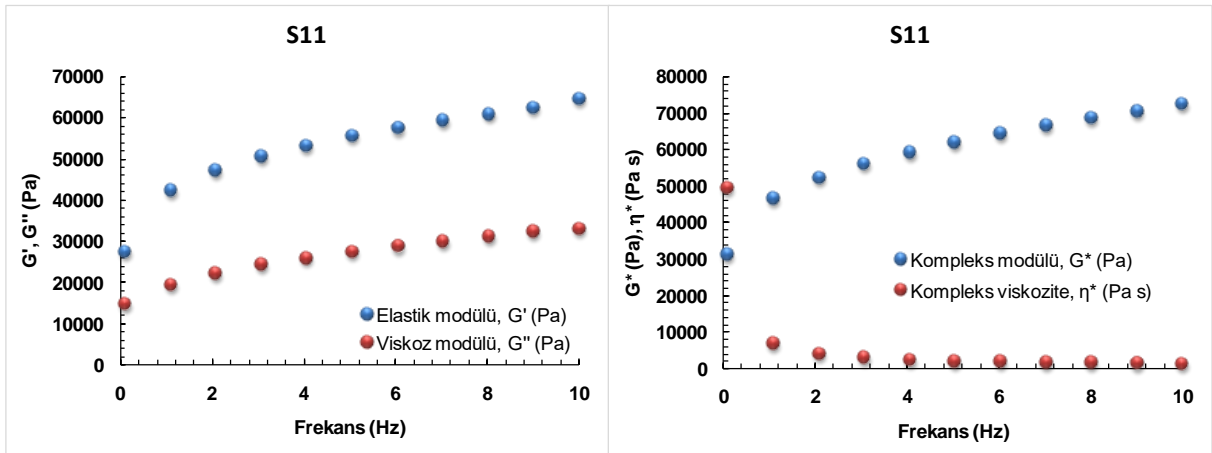
Şekil 8. *S.cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekmek hamuruna ait osilasyon reogramı



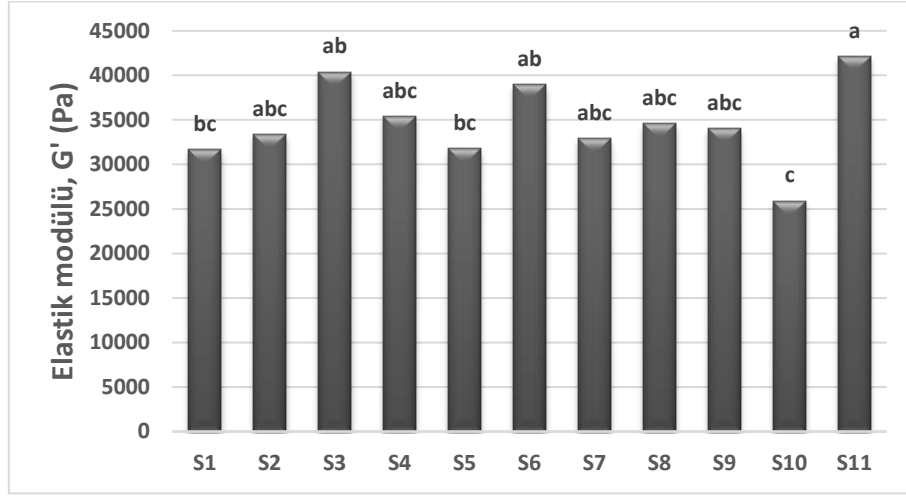
Şekil 9. *S.cerevisiae*+*Lb. brevis*+ *Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*+*Weissella viridescens*+ *Pediococcus acidilactici* kültür kombinasyonu içeren ekşi hamur ile üretilmiş ekmekek hamuruna ait osilasyon reogramı



Şekil 10. Doğal fermantasyon ile üretilen ekşi hamur ilaveli ekmekek hamuruna ait osilasyon reogramı

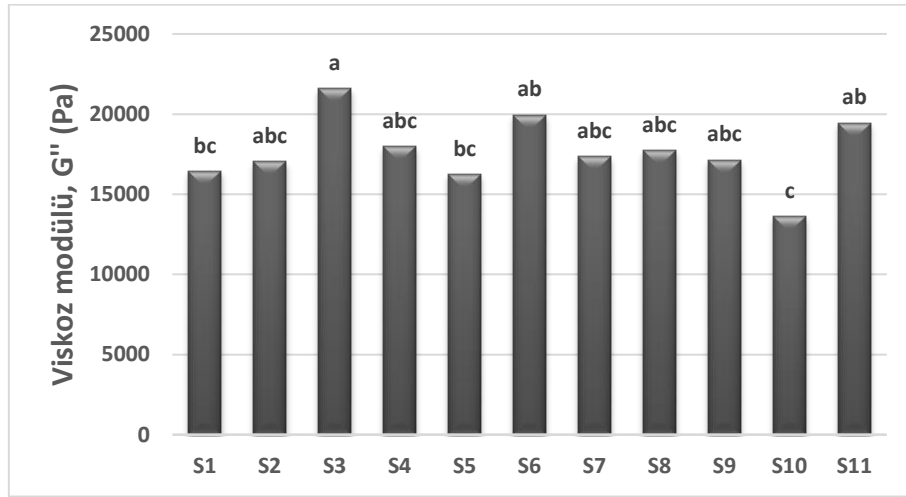


Şekil 11. Ticari maya ile fermantasyon sonucu üretilen ekmekek hamuruna ait osilasyon reogramı



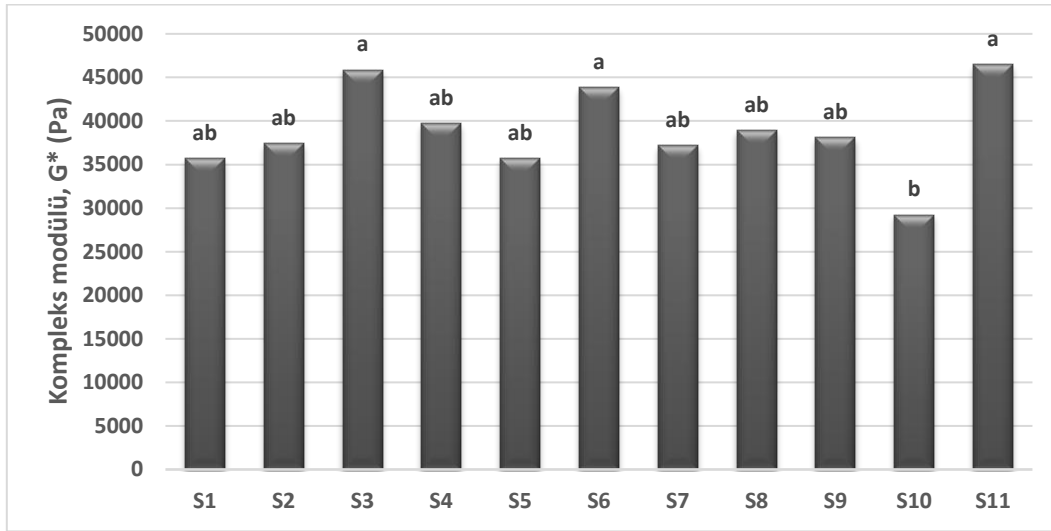
Şekil 12. Ekmek hamurlarının elastik modülü değerleri (1Hz)

S1: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*, S2: *S. cerevisiae*+*Pediococcus pentosaceus*, S3: *S.cerevisiae*+*Lb. parabuchneri*, S4: *S. cerevisiae*+*Pichia membranifaciens*, S5: *S. cerevisiae*+*Weissella viridescens*, S6: *S. cerevisiae*+*Pediococcus acidilactici*, S7: *Pichia membranifaciens*+*Lb. brevis*, S8: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*, S9: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*+*Weissella viridescens*+*Pediococcus acidilactici*, S10: Doğal olarak ekşitilen ekşi hamur



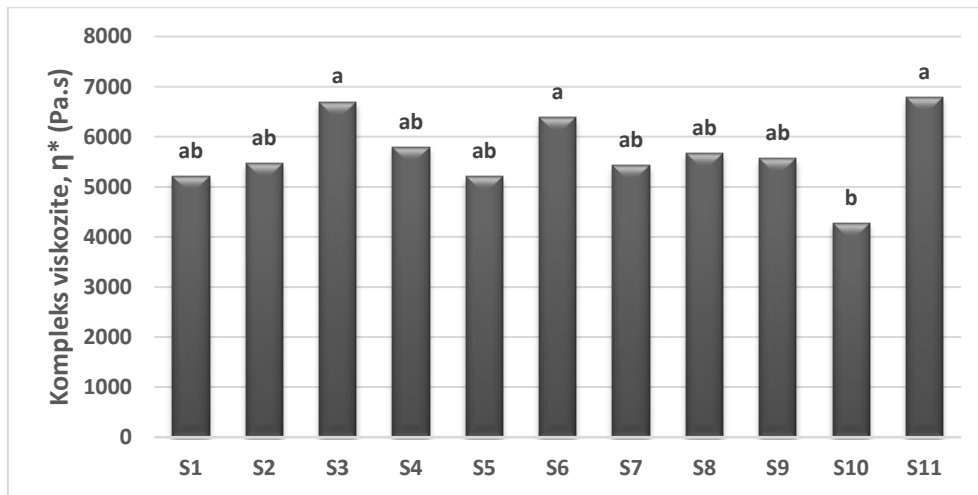
Şekil 13. Ekmek hamurlarının viskoz modülü değerleri (1 Hz)

S1: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*, S2: *S. cerevisiae*+*Pediococcus pentosaceus*, S3: *S.cerevisiae*+*Lb. parabuchneri*, S4: *S. cerevisiae*+*Pichia membranifaciens*, S5: *S. cerevisiae*+*Weissella viridescens*, S6: *S. cerevisiae*+*Pediococcus acidilactici*, S7: *Pichia membranifaciens*+*Lb. brevis*, S8: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*, S9: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*+*Weissella viridescens*+*Pediococcus acidilactici*, S10: Doğal olarak ekşitilen ekşi hamur



Şekil 14. Ekmek hamurlarının kompleks modülü değerleri (1 Hz)

S1: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*, S2: *S. cerevisiae*+*Pediococcus pentosaceus*, S3: *S.cerevisiae*+*Lb. parabuchneri*, S4: *S. cerevisiae*+*Pichia membranifaciens*, S5: *S. cerevisiae*+*Weissella viridescens*, S6: *S. cerevisiae*+*Pediococcus acidilactici*, S7: *Pichia membranifaciens*+*Lb. brevis*, S8: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*, S9: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*+*Weissella viridescens*+*Pediococcus acidilactici*, S10: Doğal olarak ekşitilen ekşi hamur



Şekil 15. Ekmek hamurlarının kompleks viskozite değerleri (1 Hz)

S1: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*, S2: *S. cerevisiae*+*Pediococcus pentosaceus*, S3: *S.cerevisiae*+*Lb. parabuchneri*, S4: *S. cerevisiae*+*Pichia membranifaciens*, S5: *S. cerevisiae*+*Weissella viridescens*, S6: *S. cerevisiae*+*Pediococcus acidilactici*, S7: *Pichia membranifaciens*+*Lb. brevis*, S8: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*, S9: *S. cerevisiae*+*Lb. brevis*+*Pediococcus pentosaceus*+*Lb. parabuchneri*+*Weissella viridescens*+*Pediococcus acidilactici*, S10: Doğal olarak ekşitilen ekşi hamur

Örneklerin basınç süpürmesi testi sonrasında belirlenen lineer viskoelastik bölgelerinde 0.1-10 Hz aralığında uygulanan frekans süpürmesi testi ile elastik modül (depo modülü, G'), viskoz modül (kayıp modülü, G''), kompleks modülü (G^*) ve kompleks viskozite (η^*) değerleri ölçülmüş ve frekansa bağlı olarak değişimleri grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekillerden de görüleceği üzere tüm ekmek hamuru örnekleri benzer reolojik davranış sergilemiş, tüm örneklerde frekansa bağlı olarak elastik modülü, viskoz modülü ve bunların bir fonksiyonu olan kompleks modülü değerleri artış sergilerken, kompleks viskozite değerleri frekans ile birlikte azalma göstermiştir. Genel olarak

bakıldığında ekmek hamuru örneklerinin elastik modülü değerlerinin viskoz modülü değerlerinden frekans taraması süresince daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve hamur örneklerinin katıya yakın viskoelastisite sergilediği görülmüştür. Ekmek hamurlarının frekans süpürmesi testi sonucunda 1 Hz değerinde kaydedilen elastik modülü değerleri Şekil 12'de, viskoz modülü değerleri Şekil 13'da, kompleks modülü değerleri Şekil 14'de ve kompleks viskozite değerleri de Şekil 15'de gösterilmiştir. Örneklerin elastik modülü değerlerinin 25900-42150 Pa aralığında değiştiği ve en yüksek elastik (depo) modülü değerinin ticari maya kullanılarak hazırlanan ekmek hamuru örneğinde (S11), en düşük elastik modülü değerinin ise doğal fermantasyon ile hazırlanan ekşi hamur katkılı ekmek

hamurunda (S10) olduğu tespit edilmiştir. Hamur örneklerinin viskoz modülü değerleri ise 13600-21600 Pa aralığında değişim göstermiş ve en yüksek viskoz (kayıp) modülü değerinin *S. cerevisiae*+*Lb. parabuchneri* kültür kombinasyonu ile üretilen ekmeğin hamurunda (S3), en düşük viskoz (kayıp) modülü değerinin ise doğal fermantasyon ile hazırlanan ekşi hamur katkı ekmeğin hamurunda (S10) olduğu tespit edilmiştir (Şekil 13). Hamur örneklerinin kompleks modülü değerleri de 29250-46450 Pa aralığında değişim göstermiş ve en yüksek kompleks modülü değerinin yine ticari maya kullanılarak hazırlanan ekmeğin hamuru örneğinde (S11), en düşük kompleks modülü değerinin ise doğal fermantasyon ile hazırlanan ekşi hamur katkı ekmeğin hamurunda (S10) olduğu tespit edilmiştir (Şekil 14). Hamur örneklerinin kompleks viskozite değerleri de 4275-6780 Pa aralığında değişim göstermiş ve en yüksek kompleks viskozite değeri ticari maya kullanılarak hazırlanan ekmeğin hamuru örneğinde (S11), en düşük kompleks viskozite değeri ise doğal fermantasyon ile hazırlanan ekşi hamur katkı ekmeğin hamurunda (S10) ölçülmüştür (Şekil 15). Herhangi bir kültür kombinasyonu kullanılmayarak sadece ticari maya ilavesi ile hazırlanan ekmeğin hamuru örneklerinin özellikle LAB içeren ekmeğin hamurlarına kıyasla reolojik olarak daha viskoz hamur örneği olduğu gözlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada tipik hetero ve homofermantatif maya ve laktik asit bakterileri içeren karma bir kültür hazırlanmıştır. Kontrollü fermantasyon işleminden elde edilen sonuçlar, doğal fermantasyondan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Çalışmamıza benzer olarak fermantasyon sırasında kompleks viskozitenin azaldığı ve starter kültürü olmayan hamurlar için daha düşük nihai değerlere ulaşıldığı bildirilmiştir (Wehrle ve Arendt, 1998). Diğer bir çalışmada ise Clarke ve ark. (2002) buğday hamurunun reolojik özellikleri üzerine tek suş ve geleneksel karışık suş başlangıç starterlerinin etkisini incelemişler ve çalışmamızla uyumlu şekilde tek-suş ya da karışık-suş kültürler kullanılarak hazırlanan maya eklenmesinin, faz açısını önemli ölçüde arttırdığını ve tüm frekanslarda hamurların kompleks modülünün azaldığını tespit etmişlerdir. Ancak çalışmamızda tekli ya da karışık LAB kültürü içermesi ekmeğin hamurlarının reolojik özelliklerinde istatistiksel bir fark ortaya koymamıştır.

Özüğür (2011) yaptığı tez çalışmasında pirinç unundan hazırlanan ekşi hamurlar kullanılarak, glutensiz ekmeklerin kalitesinin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Çalışmamızla benzer olarak 0.2-10 Hz frekans aralığında tüm örneklerin elastik modülü viskoz modülünden daha yüksek bulunmuş ve frekansın artmasıyla da her iki modülün değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Çalışmalarda ekşi hamur ilavesinin hamur reolojisi ve ekmeğin dokusunda değişmeye sebep olduğu ve buğday hamurunun asitlenmesinin hamurun elastikiyetini ve sıklığını büyük ölçüde azalttığını bildirmektedir (Clarke ve ark., 2003). Hamur fermantasyonu ilerledikçe yapının daha az elastik hale geldiği ayrıca rapor edilmiştir (Clarke ve ark., 2002).

Ekşi hamur kullanımının ekmeğin hamurunda çeşitli fonksiyonel etkilere yol açtığı birçok çalışma ile gösterilmekle beraber fitaz aktivitesine sahip LAB ve mayaların kullanımı ile hamur reolojisinde meydana gelen değişiklikler ilk defa bu çalışma ile gösterilmiştir. Tek suşun ya da çoklu suşların kullanımının reolojiye olan etkileri arasındaki farklar açısından belirgin bir eğilim olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında doğal fermantasyon yerine ekşi hamurda kültür kullanımının reolojik özellikleri iyileştirdiği söylenebilmektedir.

Teşekkür

BİDEB 2211-C Yurtiçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında söz konusu yayının üretildiği teze maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Cauvain, S. (2003). Bread making: an overview. In bread making improving quality. Woodhead Publication Ltd. p 14.
- Chavan, R.S., & Jana, A. (2008). Frozen dough for bread making – a review. *International Journal of Food Science and Technology Nutrition*, 2,9–27.
- Clarke, C.I., Schober, T.J., & Arendt, E.K. (2002). Effect of single strain and traditional mixed strain starter cultures on rheological properties of wheat dough and on bread quality. *Cereal Chemistry*, 79, 640–647.
- Clarke, C. I., Schober, T. J., Angst, E., & Arendt, E. K. (2003). Use of response surface methodology to investigate the effects of processing conditions on sourdough wheat bread quality. *European Food Research and Technology*, 217, 23–33.
- Gobbetti, M., De Angelis, M., Arnault, P., Tossut, P., Corsetti, A., & Lavermicocca, P. (1999). Added pentosans in breadmaking: fermentations of derived pentoses by sourdough lactic acid bacteria. *Food Microbiology*, 16, 409–18.
- Hammes, W.P., & Ganzle, M.G. (1998). Sourdough breads and related products. In: Wood BJB, editor. *Microbiology of fermented foods*, Vol. 1. London: Blackie Academic and Professional. p 199–216.
- Hammes, W. P., Brandt, M. J., Francis, K. L., Rosenheim, M., Seitter, F. H., & Vogelmann, S. (2005). Microbial ecology of cereal fermentations. *Trends in Food Science and Technology*, 16, 4–11.
- Hansen, A., & Schieberle, P. (2005). Generation of aroma compounds during sourdough fermentation: applied and fundamental aspects. *Trends in Food Science and Technology*, 16, 85–94.
- Hoseney, R.C. (1994). Principles of cereal science and technology. American Association of Cereal Chemists, Inc. St. Paul Minnesota. USA.
- Karaman, K., Sagdic, O., Durak, M.Z. (2018). Use of phytase active yeasts and lactic acid bacteria isolated from sourdough in the production of whole wheat bread. *LWT-Food Science and Technology*, 91, 557–567.
- Özüğür G., 2011. Ekşi hamur kullanımının glutensiz ekmeklerin bazı kalite özelliklerine etkileri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 99 sayfa.
- Özülkü, G., & Arıcı M. (2017). Characterization of the rheological and technological properties of the frozen sourdough bread with chickpea flour addition. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11, 1493–1500.
- SAS, 2007. Statistical Discovery from SAS (JMP 2007) Institute Inc. Cary, NC, USA.
- Wehrle, K. & Arendt, E.K. (1998). Rheological changes in wheat sourdough during controlled and spontaneous fermentation. *Cereal Chemistry*, 75, 882–886.
- Wehrle, K., Grau, H., & Arendt, E.K. (1997). Effects of lactic acid, acetic acid and table salt on fundamental rheological properties of wheat dough. *Cereal Chemistry*, 74, 739–744.



The Effects of Colorants Used in Hotel Kitchens in Terms of Child Health

Emre Hastaoğlu^{1*}, Özlem Pelin Can², Halil Vural³

¹ Sivas Cumhuriyet University, Faculty of Tourism, Department of Gastronomy and Cuisine Arts, Sivas, Turkey

² Sivas Cumhuriyet University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Sivas, Turkey

³ Hacettepe University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Ankara, Turkey

(First received 26 July 2018 and in final form 27 October 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.448168)

Abstract

Colour loss of food may occur during storage, transport or processing. The fact that the physicochemical properties of artificial colorants are superior to those of natural colorants have led to a widespread use in the food industry. Artificial colorants have been reported to cause various health problems. It has been noted that candies and fruit drinks used in artificial colorants cause behavioural disorders in children. Children may consume more artificial food colorants because they consume more colouring-containing confectionery and beverages than adults. In recent years, various colorants have been used especially in big hotel kitchens both for decoration purposes and for gaining children's attraction. As the product range in the kitchen expands, the artificial decor material used increases. The occupancy rate of the hotels preferred by the families with children is also increasing with the opening of the tourism season. In particular, the use of artificial colorants should be controlled and reduced in such kitchens. In addition, natural colorants should be preferred to artificial colorants. These colorants can be readily purchased, as well as can be prepared in the kitchen. Thus, while the criteria for child-friendly tourism management are set, the commitment to use homemade and natural ones instead of ready-made and artificial ones, especially colouring materials used in children's menus should be regarded as a plus point for that business.

Keywords: nutrition, child health, colorants, gastronomy, hotel cuisine.

1. Introduction

The colours of the foods are an important factor in the formation of the consumer's preference. The usual colour is required for the foods to be consumed. Raw material is discoloured during storage, transport or processing. Colorants are used to make food more visually appealing or to correct these colour change changes that occur. (Batu and Molla, 2008; Boğa and Binokay, 2010).

It has been a major influence of the social, geographical, ethnic and historical backgrounds of the communities in terms of consumer acceptability of colour materials which can be used at different stages from raw to final product. For example; consumers in the America and Europe that have reached advanced technological level, consumers in the evening dinner blue soup, yellow meat, red potatoes etc. with different colours and taste appeal. Because consumer acceptability is being more efficient factor in marketing nowadays (Yılmaz, 1999).

The International Codex Alimentarius Commission defines colorants as "substances that regulate the colour of the food or are added to give colour". Many substances with colouring properties have different physical, chemical and physicochemical properties due to differences in their chemical structure, and these properties determine what type of products and for what purpose they are to

be used. The adverse effects of today's applied food processing techniques on the appearance characteristics of foods reveal the need to colour foods with technological reasons. The use of artificial colorants in foodstuffs has increased rapidly and the interest in natural colorants has decreased because of their strong colour tones and colour intensities compared to natural colorants, high stability at different pH levels, ease of application and cheapness. (Kimyaevi Org, 2018).

Usage quantities of artificial colorants which are widely used for colouring food are important for consumer health. The widespread of the use artificial colorants increases the risks to human health and even the economy (Atli, 2000).

Studies on the health effects of artificial colorants have shown that these colorants lead to various disorders. Many artificial colours, especially in child nutrition, have been found in many diseases such as cancer, chromosomal disorders and asthma, especially attention deficit and behavioural disorders (Omaye, 2004; McCann et al. 2007).

As well as the opening of the tourism season, the occupancy rate of the hotels preferred by the families with children is also increasing. Colorants are used intensively in such kitchens to attract children and make them more attractive. It is used more often in this type of kitchens because it is cheaper than natural ones, its shelf life is longer and its wider colour range is available.

¹ Corresponding Author: Address: Sivas Cumhuriyet University, Faculty of Tourism, Department of Gastronomy and Cuisine Arts, Sivas, Turkey, ehastaoglu@cumhuriyet.edu.tr

The use of these artificial colorants should be controlled and reduced in hotel kitchens. The control of colorant usage in food plants is periodically carried out by the relevant ministry officials. However, the absence of such a control mechanism in hotel kitchens causes permissiveness in the use of artificial colorants. In addition, natural colorants should be preferred to artificial colorants. These colorants can be readily available, as well as in the kitchen. Thus, while the criteria for child-friendly tourism management are determined, the commitment to use homemade and natural ones instead of ready-made and artificial, especially for colouring foods used in children's menus, should be regarded as a plus point for that business.

2. Usage Colorants in Food

The colours of natural foods are due to the substances expressed as pigments. The basic requirement for colouring food is that the applied food processing techniques have negative effects on the appearance characteristics of foods (Karaali and Özçelik, 1993).

The safety of foodstuffs is determined by changes in colours (Erdal and Ökmen 2013). These changes are based on bad processes and incorrect transport methods. At the same time, unnatural products (green cheese or blue drink) are often rejected by consumers. (Clydesdale, 1993). For this reason, colour serves as a precaution against the identification of primer of food and the consumption of degraded foods (Stich, Chaundry and Schnitter, 2002). Many studies on the subject have revealed that there is a positive relationship between colour and flavour. In sensory terms, colour creates an expectation on flavour. In a study conducted on this subject, the flavours of white chocolate-flavoured and brown vanilla-flavoured ice creams presented to trained panellists were sensed by almost all panellists as inverse, white-coloured ice cream was rated as vanilla, brown ice cream as chocolate (Kimyaevi Org, 2018).

The main reasons for using colorants in foods are:

- To compensate for colour loss due to light, air, temperature and storage conditions,
- Making food more attractive and appetizing,
- Providing colour to colourless foodstuffs,
- To ensure that consumers know products in a visible way (Barrows, Lipman and Balley, 2003).

There are several organizations authorized to standardize stages such as processing and packaging of food and investigating the effects on human health. These organizations; The Food Codex Commission (CAC), The Codex Committee on Food Additives and Contaminants (CCFAC), The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). The use of colorants in food industry is subject to stringent legal provisions in all developed countries and a wide range of toxicity tests (detection of acute, subchronic and chronic toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, teratogenicity, reproductive toxicity, accumulation in the body, bioenergetics and immunological effects etc.). Existing toxicological data are evaluated and then verified in species. Toxicity is observed from six species and at least three must be mammals. Most of the tests use small rodents (mouse, rat, guinea pig, etc.) as well as special breed rabbits, dogs, cats or pigs that are particularly close to the physiology of the human body (Hallagan, Allen and Borzelleca, 1995; Kumar et al., 2015; Magnuson et al., 2013). Preclinical studies are undertaken to determine the NOAEL value, which is

defined as the highest concentration that does not exhibit the morphology, functional capacity, developmental or life-sustaining side effects of the target organism, and the potential toxicity of the food additive is determined. The value obtained from these clinical data is divided by the safety factor (usually 100 is chosen). The safety factor varies for animal models individually. The value found is expressed as ADI (Acceptable Daily Intake). This value represents the amount of food additive that can be consumed on a daily basis without posing a significant risk for consumer health. It is considered that certain nutritional habits of certain consumer groups will not exceed the ADI value. The values set by the regulatory authorities can not completely eliminate the potential negative reaction to a particular substance, especially in terms of vulnerable or hypersensitive individuals. However, even in such cases, no anaphylactic reactions likely to occur after ingestion of the colouring agent in the food, as well as any threat to life, should be established (Amchova, Kotolova and Ruda-Kucerova, 2015; Duffus, Nordberg and Templeton, 2007). The ADI value is not invariant and can be reduced or increased according to new research data.

In addition to being allowed to use a colorant in foods, it is also necessary to specify which product will be more suitable for use. For the same product, colouring materials with different structural properties can be used. Colorants used in foods are usually divided into two groups; soluble and insoluble (Amchova et al., 2015). Soluble colorants can be classified as natural and artificial. Natural colorants are derived from various foodstuffs or other natural substances. For example, riboflavin (E101), chlorophyll (E140), carotene (E160a), betalaine (E162) or anthocyanin (E163) etc. Naturally origin colorants are not very stable as they are affected by heat and pH changes and can be characterized by their own physiological activities. Artificial colorants are produced by chemical synthesis, but are naturally non-existent and all are certified. Originally obtained from coal tar and highly purified petroleum products. The group of artificial organic colorants are derived from azo-dyes, xanthan, chinylin and anthraquinone dyes, which generally have a denser and permanent colour than natural ones, do not give any taste to the product and are generally more stable. Insoluble colorants are called pigments. These are highly stable colours that exhibit good coating properties and are also insoluble in common solvents. The pigments may be inorganic with a limited colour range, such as white titanium dioxide, calcium carbonate, red iron oxide and black adsorbent carbon, and the like. Organic pigments are usually in the form of lacquers which are insoluble complex salts of water-soluble azo-dyes in a wide colour palette. The fact that the physicochemical properties of artificial colorants are superior to those of natural colorants cause them to find a wide use in the food industry (Kimyaevi Org, 2018).

After the adverse health effects of artificial colorants used in foods for many years, both the preferences of scientists and consumers have focused on natural colorants (Wissgott and Bortlik, 1996).

3. The Usage Areas of The Artificial Colors in Foods

Artificial colorants are used especially in the production of foodstuffs with industrial shelf life. These colorants, each with a different source and chemical structure, can produce different colours in different colour ranges (Table 1). Many colours can be obtained through these colorants. For example for red colour, Amaranth, Erythrosine, Ponceau 4R, Allura Red 40,

Cantaxanthin, Carmonin; for orange colour β -Carotene, β -apo-8-carotenal, Annatto, Paprika, Sunset Yellow; for yellow colour Riboflavin, Curcumin, Tartrazine, Saffron, Lutein, Turmeric; for green colour Chlorophyll (copper complex and sodium-potassium salts), Brilliant green; for blue colour Brilliant blue, Indigo blue, Indigo Carmine, Patent blue; for brown colour Caramel, Brown FK, Brown HT; for black colour Brilliant black, vegetable carbon, etc. (Karaali and Özçelik, 1993).

Artificial colorants are used at a remarkable level especially in beverages and snacks consumed intensively by children. The use of colour materials in non-alcoholic beverage industry is quite common (Özcan, Artık and Üner, 1997). Other colorants such as Carmicin, Amaranth, Allura Red, Sunset Yellow and Tartrazine, Ponceau 4R, Brown HT, Brilliant Blue, Green S, Quinolin Yellow and Indigo Carmine are also used in the drinks. Artificial colorants are used in many fruit flavoured beverages, while cola and beans are coloured with caramel (Borcaklı, 1999).

Colorants used in the colouring of confectionery products having a very wide range of colours should be stable against the boiling temperature of the sugar (150°C), against the concentration of sulphur dioxide in the flavourings, sugar and glucose groups. Carmocin, Ponceau 4R, Amaranth, Allura Red, Sunset Yellow and Tartrazine are the most commonly used artificial colorants in candies. Colorants must have high colour stability to high temperatures (250°C), carbon dioxide and, in some cases, alkali baking powders, such as in cakes, biscuits, waffles and cereal products. In accordance with these properties, Ponceau 4R, Allura Red, Sunset Yellow, Tartrazine and Brown HT are the most commonly used artificial colorants in baked

products. It is also possible to add dyes dissolved in glycerine or propylene glycol to the pie cores and coatings. In high-fat mixtures, a small amount of lecithin is added to increase the solubility. Also, the coloured sugars used in cake decorations are obtained by adding the lakes to the powder sugar in dry state (Karaali and Özçelik, 1993; Kimyaevi Org, 2018).

Colorants used in dairy products must have high pasteurisation temperatures and high light stability (Atlı, 2000). Carmicin, Ponceau 4R, Amaranth, Allura Red, Sunset Yellow, Tartrazine, Erythrosine and Indigo Carmine are frequently used artificial colorants in dairy products. In icing, colorants are added in liquid form immediately after pasteurization. Artificial colorants are mostly used in all kinds of ice cream. Since artificial colorants in cheese, butter and margarine are not stable enough, natural colorants such as oil-soluble starch and β -carotene are preferred (Özcan et al., 1997). Carmicin, Ponceau 4R, Allura Red, Tartrazine and Erythrosine are frequently used in meat products such as sausage, bacon, meatballs and roast (usually salami, sausage and ham) which are resistant to sulphur dioxide in the form of bisulphite or meta-bisulphite. Dry powder beverages, desserts, creamy desserts, garbage and sauces should be used with high-resolution, light-resistant colorants (Atlı, 2000). Colors used in this type of food should be stable against moderate heat treatments. Carmocin, Ponceau 4R, Amaranth, Allura Red, Sunset Yellow and Tartrazine are the most commonly used artificial colorants. In order to obtain maximum colour in such products, the colouring agent must be dissolved well (Kimyaevi Org, 2018).

Table 1. Classification of food colorants in processed foods, with their

		Colorant Name	Code (EU/US)	Colour	ADI (EU/US) mg/kgbw	Product
Synthetic colorants	Azo Dyes	Allura Red	E129/FD&C Red No40	Red	7/7	Baked goods and desserts, donuts, gelatine (jelly,Jell-o), snacks, salad dressing, candies
		Amaranth	E123/FD&C Red No2	Red	0.8/-	Baked goods, tortillas, crackers, porridge, sauces, soups, jellies, confections
		Ponceau 4R	E124/-	Red	4/-	Sweets, jellies, desserts, tinned and canned fruits and foods, cakes, pastries, soups, soft drinks, canned beverages
		Tartrazine	E102/FD&C Yellow No5	Yellow	7.5/5	Baked goods and desserts, donuts, gelatine (jelly,Jell-o), snacks, salad dressing, candies
		Sunset Yellow	E110/FD&C Yellow No6	Yellow	2.5/3.75	Baked goods and desserts, donuts, gelatine (jelly, Jell-o), snacks, salad dressing, candies
	Non Azo Dyes	Erythrosine	E127/ FD&C Red No3	Red	0.1/2.5	Baked goods and desserts, candies, dairy products, snacks
		Brilliant Blue	E133/ FD&C Blue No1	Blue	10/12	Baked goods and desserts, donuts, gelatine (jelly, Jell-o), snacks, salad dressing, candies, beverages, dairy, ice cream
		Indigotin	E132/FD&C Blue No2	Blue	5/2.5	Baked goods and desserts, candies, breakfast cereals, ice cream, snacks
		Patent Blue	E131/-	Blue	15/-	Scotch eggs, certain jelly sweets, blue caracao, certain jelly varieties (though not in actual Jell-O brand products), among others
		Fast Green	FD&C Green No 3	Green	25/2.5	Baked goods, candies, beverages, dairy, ice cream, puddings
Natural colorants	Carmine	E120	Red	5	Baked products, dairy products and yogurt, cake icing, hard candies, ice cream, gelatine desserts, fruit syrups, jams,	
	Annatto	E160b	Orange-yellow	NS	Baked goods, dairy products and yogurt, popcorn oil, butter, ice cream, icings, snack, salad dressing	
	Saffron	E164	Yellow	NS	Risotto, paella, baked goods, pastry and plain biscuits	
	Turmeric	E100	Orange-yellow	1	Baked goods, dairy products and yogurt, ice cream, cakes, cookies, popcorn, candies, cake icings, cereals, sauces, gelatine	
	B-carotene	E160a	Orange	NS	Margarine, non-dairy creamers	
	Anthocyanins	E163	Red, purple	2.5	Non beverage drinks, ice cream, yogurt, fruit fillings, candies	
	Paprika	E160c	Red	NS	Baked goods, sausage, cheese sauces, condiments, salad dressings, snacks, icings, cereals	

Acceptable Daily Intake (Greenhawt and Baldwin, 2014)

4. Effects of Food Colorants on Child Health

Usage quantities of artificial colorants which are widely used for colouring food are important for consumer health. Diversification of use increases the risks that may arise from human health and even from the economic point of view (Atlı, 2000).

Studies conducted with experimental animals have shown that the pigments undergo metabolic changes in the digestive system, liver and stomach. They are under the influence of the dyes, digestive system enzymes and intestinal flora. Reductive cleavage of azo bonds in water-soluble dyes leads to amines, absorptions, metabolism, and elimination in the same way (Atlı, 2000).

Concern has recently been raised that food colorants may contribute to the development of attention deficit hyperactivity disorder (ADHD) in children (Vojdani and Vojdani, 2015). In many studies, food additives, especially synthetic additives, have negative opinions about child health. These views support each other both clinically and experimentally. In particular, it has been determined that these additives cause behavioural disturbances in age groups with immune system deficient or depressed (Yörük and Central, 2016).

It was declared that colorants have been shown to cause disorders such as hypersensitivity, asthma, skin rashes, migraine, premature labour, cancer, thyroid tumour, chromosomal damage, aspirin sensitivity (Omaye, 2004). A large clinical study was published in the UK in 2007 evaluating the effects of two synthetic dye blends on the development of attention deficit hyperactivity disorder in children aged eight to nine years (McCann et al., 2007). This study assessed the effects of two different drinks stabilized with sodium benzoate on children in two different age groups at three and nine years of age. One of these drinks included Sunset Yellow, Azorubine, Tartrazine, Ponceau 4R and the other one included Sunset Yellow, Azorubine, Quinoline Yellow, Allura Red. The results showed a small clinical difference between the groups. There was a statistically significant relationship between intake of colorants and attention deficit and hyperactivity disorder development. For this reason, parents in the UK are warned about their children's food and drink consumption. (Bateman et al., 2004; McCann et al., 2007).

In a study on mice, after 3 weeks of amaranth and tartrazine dyes given orally at increasing doses starting at the 10 mg/kg body weight resulted in DNA damage to the colon of mice, after 24 hours of tartrazine given at doses of 2000 mg/kg body weight was determined that the colon cells damaged DNA of mice. It was suggested that sunset yellow dye has not caused statistically significant damage to the DNA of colonic cells (Sasaki et al., 2002).

In one study, a test was conducted to investigate genotoxic, cytotoxic and cytostatic potential in human peripheral blood cells from food dyes to amaranth, erythrosine and tartrazine 0.02-8 mM. Amaranth showed high genotoxicity, stochitcity and cytotoxicity (cell poisoning) at the highest concentration (8 mM). Erythrosine showed high cytotoxicity and cytostatic effect at 8, 4 and 2 mM. As a result, it has been determined that these food colorants have a toxic potential for human lymphocytes and are directly related to DNA (Mpountoukas et al., 2010).

Stevens et al. (2013), has experimented with food colorants on rats in different colours (red, blue, orange, yellow and green), especially in children's common foods. According to results, artificial food colorants cause to hyperactivity and increases hyperactivity in rats during the first month of life. In addition, positive developments were observed when artificial paints were drawn from the diets of children exhibiting attention deficit and hyperactivity behaviours. It is possible to inhibit artificial additives alternately in some test animals (Shaywitz B., 1997).

The amount of colorant approved for use by the FDA has increased by 5 times from 1950 (12 mg/person/day) to 2012 (68 mg/person/day) for both children and adults. This increase is parallel to the increase in consumption of processed foods such as baked goods, breakfast cereals, snacks and soft drinks (Stevens et al., 2013).

Some risky groups, such as obese children consuming more soft drinks and sweetened drinks than normal weight children, may be exposed to more food colorants (Kanarek, 2011). Children may consume more artificial food colorants as they consume more colouring-containing confectionery and beverages than adults (Stevens et al., 2013).

These studies emphasize that it is still possible to find out new and surprising pharmacological effects of food colorants (Amchova et al., 2015).

5. Usage Food Colorants in Hotel Kitchens

Food colorants are used extensively in industrial kitchens as well as food industry. The occupancy rate of the hotels preferred by the families with children is also increasing with the opening of the tourism season. The expectation of the families of the children with their preferences varies day by day. According to the studies conducted, the most important subjects for the families of the children in the selection of the hotel management are the security, the presence of the children's pools, and the presence of the children's bed and the children's lockers in the rooms. In addition to these, the presence of children's menus, the importance of hygiene and the presence of handrails in the staircase are considered as other important child-friendly hospitality topics (Pekyaman and Emir, 2010).

The new concern of families in choosing a hotel is kitchens of hotels and to be evaluated them in terms of health. Colorants are used extensively in the kitchens of hotels to attract children and make them more attractive. It is used more often in this type of kitchens because it is cheaper than natural ones, its shelf life is longer and its wider colour range is available. In recent years, various colorants have been used especially in big hotel kitchens both for decoration purposes and for gaining the children's attraction. In these kitchens, as the range of products expands, the use of synthetic decor material is also increasing. The control of colorant usage in food plants is periodically carried out by the relevant ministry officials. However, the absence of such a control mechanism in hotel kitchens causes permissiveness in the use of artificial colorants. The use of artificial colorants should be controlled and reduced especially in such kitchens. In addition, natural colorants should be preferred to artificial colorants.

Natural colorants used in the food industry are obtained by traditional methods and/or by suitable physical processes from vegetables, fruits, plants and microbiological sources. These colorants can be readily purchased, as well as can be prepared in the kitchen. Healthier and visually rich foods can be produced by preferring natural sources such as beetroot for red or pink colour; chlorophyll rich clover nettle, spinach, parsley for green colour;

blackcurrant, cherry, red beet for red/blue colour; carrot, orange, saffron for yellow/orange colour; melanoid rich caramel for brown.

Thus, while the criteria for child-friendly tourism management are determined, the commitment to use homemade and natural ones instead of ready-made and artificial materials, especially for colouring materials used in children's menus, should be regarded as a plus point for that business.

6. Results and Advices

The contribution of colorants to the preparation of foods is an undeniable fact. Natural and artificial colorants are heavily used both in industrial food enterprises and industrial kitchens. Although the use of these colorants in permitted quantities does not create a health hazard, children are more likely to be more interested in colorant-containing foods and more likely to be exposed to the potential negative consequences of artificial colorants resulting in higher consumption.

The kitchens of the luxurious hotels that families choose show different presentations and different tastes at each meal for customers' summer holidays. Colorants play an important role in the diversification of these presentations. However, the absence of a control mechanism for the use of colorants in hotel kitchens causes the use of artificial colorants for chefs. In particular, the use of artificial colorants should be controlled and reduced in such kitchens. In addition, natural colorants should be preferred to artificial colorants. Thus, while the criteria for child-friendly tourism management are determined, the commitment to use homemade and natural ones instead of ready-made and artificial, especially for colouring foods used in children's menus, should be regarded as a plus point for that business.

References

Amchova, P., Kotolova, H., & Ruda-Kucerova, J. (2015). Health safety issues of synthetic food colorants. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 73(3), 914–922. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.09.026>

Atlı, B. (2000). *Gıda Boyaları*. Namık Kemal Üniversitesi.

Barrows, J. N., Lipman, A. L., & Balley, C. J. (2003). Color Additives: FDA's Regulatory Process and Historical Perspectives. *Food Safety Magazine*. Retrieved June 18, 2018, from <https://www.foodsafetymagazine.com/magazine-archive1/october-november-2003/color-additives-fdas-regulatory-process-and-historical-perspectives/>

Bateman, B., Warner, J. O., Hutchinson, E., Dean, T., Rowlandson, P., Gant, C., Grundy, J., et al. (2004). The effects of a double blind, placebo controlled, artificial food colourings and benzoate preservative challenge on hyperactivity in a general population sample of preschool children. *Archives of Disease in Childhood*, 89(6), 506–511.

Batu, A., & Molla, E. (2008). Lokum Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeleri. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, (1), 33–36. Retrieved May 18, 2018, from http://teknolojikarastirmalar.com/pdf/tr/02_030108_6_molla_tr.pdf

Boğa, A., & Binokay, S. (2010). Gıda Katkı Maddeleri ve Sağlığımıza Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 19(3), 141–154. Retrieved from <http://dergipark.ulakbim.gov.tr/arsiv/article/view/5000072632>

Borcaklı, M. (1999). Gıda Üretiminde Antimikrobiyal Maddelerin Kullanımı ve Mikrobiyolojik Güvencenin Sağlanması. *TMMOB*, 16–21.

Clydesdale, F. M. (1993). Color as a factor in food choice. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33(1), 83–101.

Duffus, J. H., Nordberg, M., & Templeton, D. M. (2007). Glossary of terms used in toxicology, 2nd edition. *Pure and Applied Chemistry* (Vol. 79). Retrieved from <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2007.79.issue-7/pac200779071153/pac200779071153.xml>

Erdal, P., & Ökmen, G. (2013). Gıdalarda Kullanılan Mikrobiyal Kaynaklı Pigmentler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6(2), 56–68.

Greenhawt, M. J., & Baldwin, J. L. (2014). Food Colorings and Flavors. *Food Allergy: Adverse Reactions to Foods and Food Additives: Fifth Edition* (pp. 411–436).

Hallagan, J. B., Allen, D. C., & Borzelleca, J. F. (1995). The safety and regulatory status of food, drug and cosmetics colour additives exempt from certification. *Food and Chemical Toxicology*, 33(6), 515–528.

Kanarek, R. B. (2011). Artificial food dyes and attention deficit hyperactivity disorder. *Nutrition Reviews*, 69(7), 385–391.

Karaali, A., & Özçelik, B. (1993). Gıda Katkısı Olarak Doğal ve Sentetik Boyalar. *GIDA /THE JOURNAL OF FOOD*, 18(6), 389–396. Gıda Teknolojisi Derneği. Retrieved May 22, 2018, from <http://dergipark.ulakbim.gov.tr/gidader/article/view/5000098292/0>

Kimyaevi Org. (2018). . Retrieved May 18, 2018, from <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB0B48A2ED314157011>

Kumar, Y., Yadav, D. N., Ahmad, T., & Narsaiah, K. (2015). Recent Trends in the Use of Natural Antioxidants for Meat and Meat Products. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(6).

Magnuson, B., Munro, I., Abbot, P., Baldwin, N., Lopez-Garcia, R., Ly, K., McGirr, L., et al. (2013). Review of the regulation and safety assessment of food substances in various countries and jurisdictions. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 30(7), 1147–1220.

McCann, D., Barrett, A., Cooper, A., Crumpler, D., Dalen, L., Grimshaw, K., Kitchin, E., et al. (2007). Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. *Lancet*, 370(9598), 1560–1567.

Mpountoukas, P., Pantazaki, A., Kostareli, E., Christodoulou, P., Kareli, D., Poliliou, S., Mourelatos, C., et al. (2010). Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. *Food and Chemical Toxicology*, 48(10), 2934–2944.

Omaye, S. (2004). *Food and Nutritional Toxicology*. New York: CNC Press.

Özcan, G., Artık, N., & Üner, Y. (1997). Gıda Katkı Maddelerinin Tüketici Bilinci ve İnsan Sağlığı Açısından İrdelenmesi. *TMMOB*, 31.

Pekyaman, A., & Emir, O. (2010). Çocuklu Ailelerin Otel İşletmesi Seçiminde Etkili Olan Faktörler : Afyonkarahisar ' da Bir Uygulama. *Yönetim ve Ekonomi*, 17(2), 159–181.

Sasaki, Y. F., Kawaguchi, S., Kamaya, A., Ohshita, M., Kabasawa, K., Iwama, K., Taniguchi, K., et al. (2002). The comet assay with 8 mouse organs: Results with 39 currently used food additives. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 519(1–2), 103–119.

- Shaywitz B. (1997). Food colorings given following birth generate attention deficit disorder symptoms. *Neurobehavioral Toxicology*, 1, 41-47.
- Stevens, L. J., Kuczek, T., Burgess, J. R., Stochelski, M. A., Arnold, L. E., & Galland, L. (2013). Mechanisms of behavioral, atopic, and other reactions to artificial food colors in children. *Nutrition Reviews*, 71(5), 268-281.
- Stich, E., Chaundry, Y., & Schnitter, C. (2002). Colour, you eat with your eyes. *International Food Ingredients*, 1, 6-8.
- Vojdani, A., & Vojdani, C. (2015). Immune reactivity to food coloring. *Alternative therapeutic Health Medicina*, 21(1), 52-62.
- Wissgott, U., & Bortlik, K. (1996). Prospects for new natural food colorants. *Trends in Food Science & Technology*, 7(9), 298-302.
- Yılmaz, E. (1999). Etiketlerde "E"leri Görmeye Alıştık. *BİLİM VE TEKNİK*, 94-99.
- Yörük, N. G., & Central, E. D. (2016). Gıda Katkı Maddeleri Genel Bilgiler ve Tanımlar Gıda Katkı Maddeleri Genel Bilgiler ve Tanımlar. *Türkiye Klinikleri*, 2(2).



Free Cooling Potential of Turkey for Datacenters

Gül Nihal Güğül^{1*}

¹ Department of Computer Engineering, Faculty of Technology, Selcuk University, Alaaddin Keykubat Campus, Konya, 42075, Turkey

(First received 27 April 2018 and in final form 4 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.419027)

Abstract

Electricity consumption for cooling in data centers is increasing rapidly. The heat released from equipment's in datacenters is discharged into the room and room has to be kept at acceptable temperatures. Free cooling technology is more efficient way instead of using conventional systems in cold regions to reduce the electricity consumption for cooling. It is useful to know the free cooling potential of a location before installing the free cooling system. In this study, free cooling potential of six cities (Ankara, Antalya, İzmir, Erzurum, Konya and Trabzon) located in different regions of Turkey is investigated according to supply air temperatures from 15 °C to 21 °C. Then Power Usage Effectiveness (PUE) value of a datacenter with a free cooling chiller is calculated for each city by using the electricity consumption measurements of cabinets and free cooling system conducted in a datacenter in Ankara, Turkey. Calculations show that free cooling system is convenient for Erzurum, Ankara and Konya with PUE values 1.23, 1.37 and 1.37 and the potential calculated to be almost 100% for eight, six and six months respectively for different supply air temperatures 17 °C to 21 °C. In addition to cold climates, free cooling system for Antalya in $T_{sat}=19$ °C is calculated to save 46% energy on annual basis.

Keywords: Air conditioning, Free cooling, Data Processing Center, Electricity Saving, PUE.

Nomenclature

PUE	Power Usage Effectiveness
EC_{free}	Annual Electricity Consumption in free cooling mode (kWh/year)
EC_{mech}	Annual Electricity Consumption in mechanical mode (kWh/year)
$EC_{partial}$	Annual Electricity Consumption in partial mode (kWh/year)
EC_{fcs}	Annual Electricity Consumption of free cooling system (kWh/year)
EC_m	Power on Mechanical mode (W)
EC_p	Power on Pump (W)
H_T	Number of hours at given temperature interval
T_{oat}	Outside air temperature
T_{sat}	Supply air temperature
T_{rat}	Return air temperature

1. Introduction

Data centers consist of cabinets composed of servers, switch devices, storage arrays and cooling systems. Parallel to the increase in data storage space and server performance demand associated electricity consumption also increases respectively. Datacenters must contain cooling systems to remove the hot air released from equipment and deliver cold air to the server racks for thermal management and keep the system room at a stable temperature. Worldwide electricity consumed in datacenters is increased by about 56% from 2005 to 2010 (1). Furthermore,

electricity consumption of datacenters in the USA occupies approximately 2% of total national electricity consumption which makes Information Technology (IT) Sector second most electricity-consuming industry, passed by only the aeronautical industry. Due to these reasons reducing electricity consumption of datacenters has significant effect on total consumption. Electricity is consumed in datacenters for operating the cabinets and cooling system. Cooling is the second largest power consumer in the datacenters after IT equipment. Electricity consumption for cooling system accounts for 30~50% of the final electricity consumption of a datacenter (2).

A significant percent of old datacenters are being cooled by Floor Standing Cooling Systems. However, nowadays there are new technologies introduced to reduce the electricity consumption for cooling of datacenters. The required cooling energy in the most efficient datacenters can be lowered as much as 10% of the total energy consumption, compared to closer to 45% in the air-cooled datacenters (3).

The free cooling system which takes the advantage of cold ambient air is one of these technologies. Free cooling system is based on the benefit from cold outdoor air instead of cooling the indoor air. Free cooling is applicable when the outdoor temperature is lower than supply air temperature. Efficiency of free cooling depends on the number of hours lower than supply air temperature. Consequently colder climate results in higher electricity savings.

Heat is removed from the environment by using convection principle usually with a water-glycol mixture (4), via the ambient

¹ Corresponding Author: Department of Computer Engineering, Faculty of Technology, Selcuk University, Alaaddin Keykubat Campus, Konya, 42075, Turkey; gul.gugul@selcuk.edu.tr

air. Free cooler system removes the heat in the warm water by lamellas with extensive area of which the contact surface increases efficiency of the system.

It is of importance to calculate the free cooling potential of a location before installing cooling system. Many studies are conducted in Turkey and worldwide to investigate the free cooling potentials of locations such as Istanbul province (5), Kayseri province (6), Europe (7), Estonia (8), India (9), Australia (10) and Italy (11). After calculating free cooling potential some of the studies also calculated Power Usage Effectiveness (PUE) values of datacenters (12), (13)). PUE is the most commonly used descriptive of energy efficiency of a data center proposed by the Green Grid initiative. PUE is the ratio of total power required to operate a system (including cooling, power distribution and other overheads) to the power used only by the IT equipment (13).

Main purpose of this study is to investigate the most available location for a datacenter cooled by free cooling system in Turkey. In this study free cooling potentials of six cities that are in dissimilar heating degree day intervals (Ankara, Antalya, Izmir, Erzurum, Konya and Trabzon) are calculated according to supply air temperatures from 15 °C to 21 °C in order to investigate the free cooling potential of Turkey. Then PUE value of an existing datacenter in Ankara, Turkey is calculated by using electricity consumption measurement values of cabinets and free cooling system. Finally PUE value of this datacenter is calculated in case of being located in Antalya, Izmir, Erzurum, Konya and Trabzon.

2. Methodology

In this study, firstly electricity consumption of free cooling system and cabinets in a datacenter in Ankara is measured and PUE value of this datacenter is calculated. Then PUE value for each city is recalculated by assuming this datacenter being located in six different cities of Turkey. Finally free cooling potential of six cities are determined to decide the degree of conformity of free cooling system by using the meteorological data obtained from General Directorate of Meteorology.

A. Temperature Data

Hourly temperature data of six cities with different heating degree day intervals (Ankara, Antalya, Izmir, Erzurum, Konya and Trabzon) are obtained from General Directorate of Meteorology for 2015 and 2016. In this study average of 2015 and 2016 climate data is used due to the lack of normal climate data for all cities. Average daily temperature data of these cities are given in Figure 1.

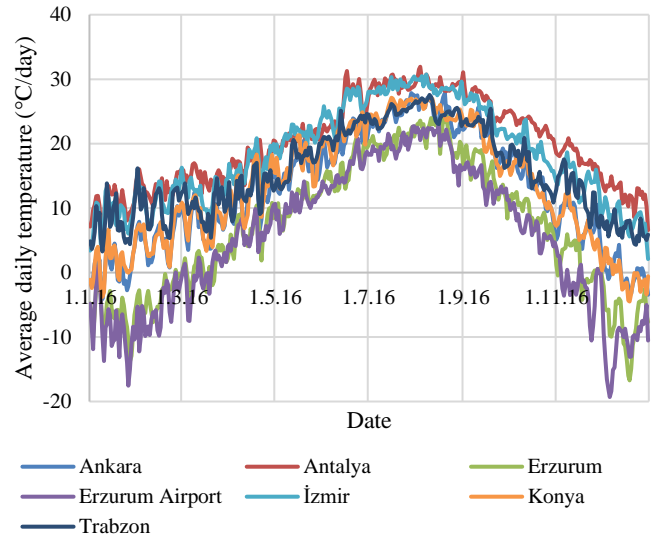


Figure 1 Variation of daily temperature data of Ankara, Antalya, Izmir, Erzurum, Konya and Trabzon (°C/day)

B. Calculation of free cooling potential

Free cooling potential is calculated by using temperature data and dividing available hours for free cooling to total hours and presented as percentage. Three running modes are described for free cooling system as free cooling mode, partial free cooling mode and mechanical cooling mode. System runs at free cooling mode when outside air temperature (T_{oat}) is lower or equal to desired supply air temperature (T_{sat}). While outdoor air temperature is between T_{sat} and return air temperature (T_{rat}) then cooling system works in partial free cooling mode. When T_{oat} is equal or higher than T_{rat} then cooling demand is supplied only by mechanical cooling. Operating temperatures for cooling modes are shown in Table 1.

Table 1. Operating temperatures for cooling modes

Cooling Mode	Operating Temperature (°C)
Free cooling	$T_{oat} \leq T_{sat}$
Partial free cooling	$T_{sat} < T_{oat} < T_{rat}$
Mechanical cooling	$T_{oat} \geq T_{rat}$

Number of hours for supply air dry bulb temperature $T_{sat}=15$ °C and return air temperature $T_{rat}=22$ °C are given for six cities in Table 2.

Table 2. Number of hours for temperature range ($T_{sat}=15$ °C, $T_{rat}=22$ °C)

	Number of hours in one year (h/year)		
	$T \leq 15$	$15 < T < 22$	$T \geq 22$
Ankara	4904	1983	1873
Antalya	2508	2702	3550
İzmir	3391	2157	3212
Erzurum	6381	1644	735
Erzurum Airport	6694	1473	593
Konya	4808	1945	2007
Konya Airport	4951	2015	1794
Trabzon	4454	2081	2225
Trabzon Airport	4475	1996	2289

C. PUE Value

The Power Usage Effectiveness (PUE) was introduced by the Green Grid Association which shows the electricity efficiency in data centers (14). PUE is a metric that shows the ratio of total electricity consumption in a datacenter to the electricity consumed by the IT equipment. In order to calculate PUE value, electricity consumption of cabinets and cooling system should be measured. In this study to calculate PUE values, electricity consumption of a datacenter located in Ankara Turkey is measured. The data processing center is located at the Department of Data Processing of the General Directorate of Land Registry and Cadaster in Ankara. The cabinet room of the data processing center has 100 m² area and contains 18 cabinets. In addition, there are two UPS rooms with a total area of 18 m². The working area of the IT staff has an area of approximately 300 m² and the area is cooled by two 60000 BTU duct type air conditioners. The cabinets are cooled by free cooling system with two chiller units. The measured power of free cooling system is given in Table 3.

Table 3. Electricity consumption of free cooling system in each mode

Mode	Power (W)
Free Cooling Mode	1709
Mechanical Mode	39444
Pump Power	1512

Electricity consumption of free cooling system is measured only once and annual electricity consumption is calculated by the measurement values and temperature data of each city. Annual electricity consumed in free cooling mode, partial free cooling mode and mechanical cooling mode are calculated separately. In order to calculate final electricity consumption, electricity consumed in each mode is summed.

Electricity consumption in free cooling mode is calculated by using (1).

$$EC_{free} = (EC_f + EC_p) \times H_{T < T_{sat}} / 1000 \quad (1)$$

where EC_{free} is annual electricity consumption in free cooling mode (kWh/year), EC_f (W) is power of free cooling mode and EC_p (W) is power of pump which are given in Table 3, $H_{T < T_{sat}}$ (hour/year) is number of hours with temperature smaller than supply air temperature T_{sat} .

Annual electricity consumed in mechanical mode is calculated by using (2).

$$EC_{mech} = (EC_c \times 0.7 + EC_p) \times H_{T \geq T_{rat}} / 1000 \quad (2)$$

where EC_{mech} is annual electricity consumption in mechanical mode (kWh/year), EC_m (W) is power of mechanical mode, EC_p (W) is power of pump, $H_{T \geq T_{rat}}$ (hour/year) is number of hours of which has temperature equal to or higher than return air temperature (T_{rat}).

Electricity consumption of the system is measured in free cooling mode and mechanical modes. The results of the measurements show that the system operated in mechanical mode for a period of 70% of the time and only the pumps are operated in the remaining 30% of time. Due to this reason, energy consumption in full mechanical mode is multiplied by 0.7 and it is assumed to be constant during one year.

Partial free cooling mode is active when temperature is between T_{sat} and T_{rat} . Electricity consumption in this mode is the average of free cooling and mechanical modes and calculated by using (3).

$$EC_{partial} = \left(\frac{EC_m \times 0.7 + EC_f}{2} + EC_p \right) \times (H_{T_{sat} \leq T < T_{rat}}) / 1000 \quad (3)$$

where $EC_{partial}$ is annual electricity consumption in partial cooling mode (kWh/year), EC_m (W) is power of mechanical mode, EC_p (W) is power of pump, EC_f (W) is power in free cooling mode, $H_{T_{sat} \leq T < T_{rat}}$ (hour/year) is number of hours equal to or bigger than T_{sat} and smaller T_{rat} .

Finally annual electricity consumption of total free cooling system is calculated by using (4).

$$EC_{fcs} = (EC_{free} + EC_{partial} + EC_{mech}) \quad \dots \quad (4)$$

where EC_{fcs} is annual total electricity consumption (kWh/year) of free cooling system.

In order to calculate PUE value total energy consumed in datacenter should be calculated. Electricity consumption of cabinets in existing datacenter is measured hourly by using Rittal Software (15). Then PUE value is calculated by using (5).

$$PUE = \frac{\text{Total Energy Consumed in Data Center}}{\text{Energy Consumed by IT Equipment}} = \frac{\text{Cooling System} + \text{Cabinets}}{\text{Cabinets}} = \frac{\text{Cooling System}}{\text{Cabinets}} + 1 \quad (5)$$

3. Results and Discussion

In this section firstly the results of the cooling potential of six cities are given. Then free cooling potential of Ankara and Erzurum are investigated in detail due to their highest free cooling potential. Finally results of PUE value calculations for each city with supply air temperatures $T_{sat} = 15^\circ\text{C}$ to 21°C are given.

A. Free cooling potential-All Cities

Return air temperature control is the best known and also the most widespread type of control in data centers provided by setting a setpoint for the return air temperature. If the return air setpoint is set to 33°C and the data center air conditioning system is designed for a temperature difference of 15°C , under full load the supply air temperature would be 18°C . Instead of full load a partial load of 40 % to 60 % is common in datacenters (16). Due to this reason free cooling potential is calculated by using the

temperature data of six cities for supply air temperature $T_{sat}=19$ °C and result is shown in Figure 2.

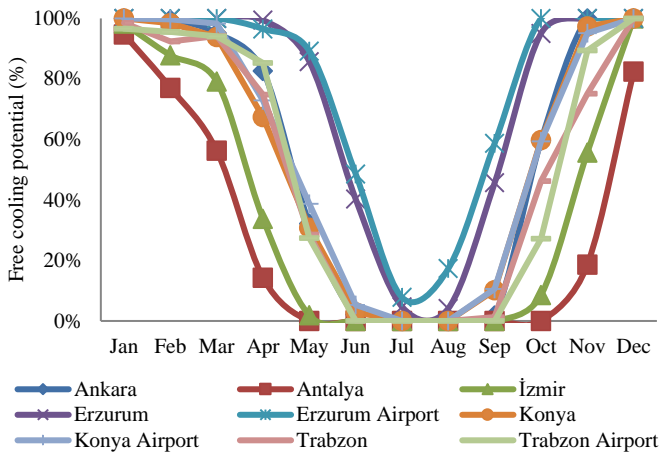


Figure 2 Free cooling potential of six cities (%)

It is clear from Figure 2 that free cooling potential is almost 100% from November to March at supply air temperature $T_{sat}=19$ °C in Ankara, Konya and Erzurum which are the cities with cold dry climate. However Antalya, İzmir and Trabzon which are the cities with hot and humid climate do not seem to have enough free cooling potential for datacenters. Therefore free cooling potential of Ankara and Erzurum are investigated in detail in following sections.

Antalya is warm climate region. Free cooling of Antalya is also presented to show that free cooling system also results in decrease in energy consumption hot climates.

B. Free cooling potential-Erzurum

Figure 2 shows that Erzurum is the city with highest free cooling potential. Free cooling potential of Erzurum is given for supply air temperatures from 15 °C to 21 °C in Figure 3.

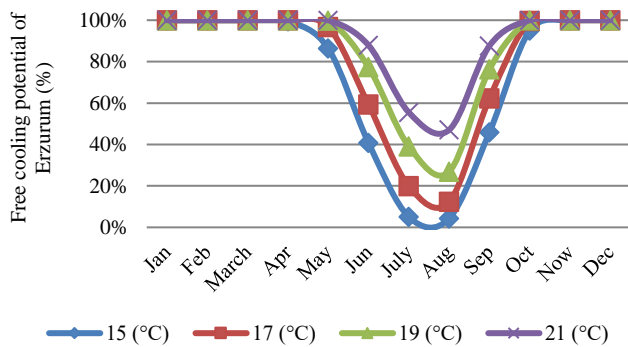


Figure 3 Free cooling potential of Erzurum for supply air temperatures from 15 °C to 21 °C

Figure 3 shows that Erzurum has nearly 100% free cooling potential during eight months (for $T_{sat}=15$ °C to 19 °C) from the beginning of October to the end of April which means nearly zero electricity consumption during eight months. Cooling system modes that should be run in Erzurum climate for supply air temperature $T_{sat}=19$ °C is given in Figure 4.

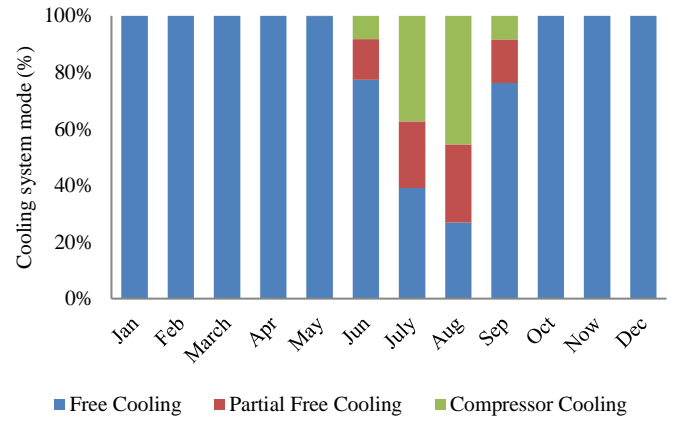


Figure 4 Cooling system modes that should be run in Erzurum climate for $T_{sat}=19$ °C

Figure 4 demonstrates high free cooling potential of Erzurum for $T_{sat}=19$ °C. The highest percentage of mechanical mode running is 37% and 45% during July and August, respectively. Therefore in case of assuming running duration of mechanical mode as zero during ten months, 37% and 45% during two months, system is calculated to work on mechanical mode only 7% of one year, free cooling and partial free cooling mode 93% of same year.

Erzurum has enough free cooling potential however its transportability from Ankara and Istanbul in where many of the datacenters are located decreases the convenience of Erzurum for datacenters. Due to the difficult access to Erzurum, the transfer of data centers to Erzurum will only be possible if there is enough professional management team to reside in Erzurum.

C. Free cooling potential-Ankara

Free cooling potential of Ankara and Konya are close to each other according to Figure 2. Potential of Ankara is given for supply air temperatures from 15 °C to 21 °C in Figure 5.

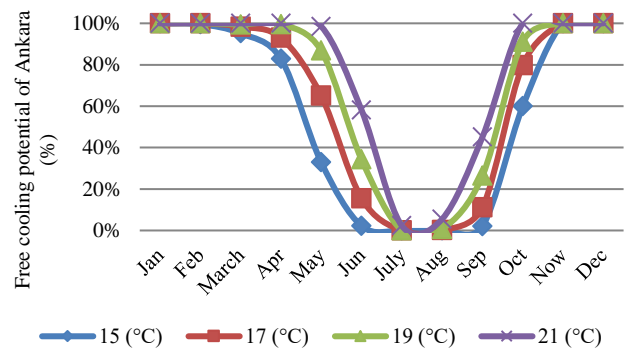


Figure 5 Free cooling potential of Ankara for supply air temperatures from 15 °C to 21 °C

Figure 5 shows that Ankara has 100% free cooling potential during six months (for $T_{sat}=17$ °C to 21 °C) from the beginning of November to the end of March which means nearly zero electricity consumption. Cooling system modes of Ankara climate for supply air temperature $T_{sat}=19$ °C is given in Figure 6.

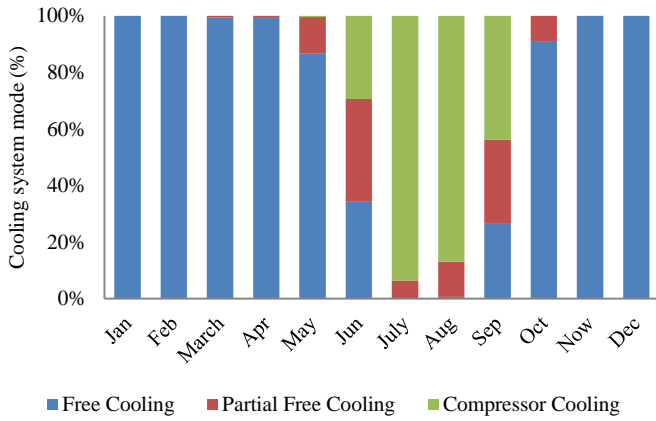


Figure 6 Cooling system modes that should be run in Ankara climate for $T_{sat}=19\text{ }^{\circ}\text{C}$

D. Free cooling potential-Antalya

Free cooling potential of Antalya is given for supply air temperatures from 15 °C to 21 °C in Figure 7.

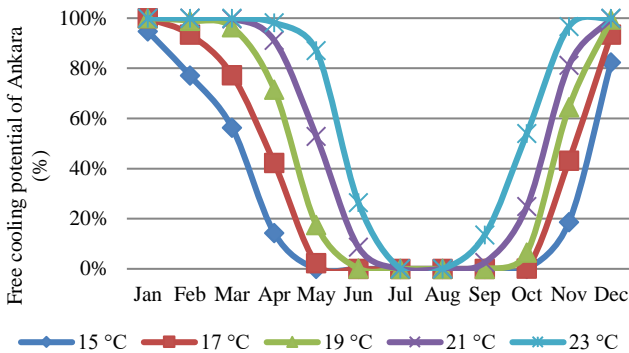


Figure 7 Free cooling potential of Antalya for supply air temperatures from 15 °C to 21 °C

Figure 7 shows that Antalya has nearly 100% free cooling potential during four months (for $T_{sat}=19\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $21\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cooling system modes of Antalya climate for supply air temperature $T_{sat}=19\text{ }^{\circ}\text{C}$ is given in Figure 8.

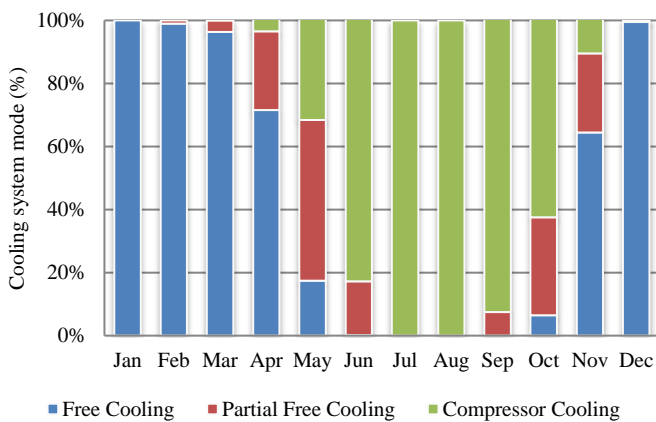


Figure 8 Cooling system modes that should be run in Antalya climate for $T_{sat}=19\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figure 8 demonstrates free cooling potential of Antalya for $T_{sat}=19\text{ }^{\circ}\text{C}$. During one year 46% of time system is calculated to run on free cooling mood which shows that cost of energy

consumption for cooling may be cut in half. In addition to datacenters free cooling may be used in cooling of agriculture crop cold storage rooms in Antalya.

E. PUE Values

PUE values are calculated by using equation (4), equation (5) and electricity consumption of cabinets. Electricity consumption of cabinets in this datacenter is measured hourly by using Rittal Software (15) and average electricity consumption of cabinets is found as 274,248 kWh/year. Firstly electricity consumption of free cooling system in each city is calculated. Then by using the electricity consumption of cabinets PUE values are calculated and results are shown in Figure 9.

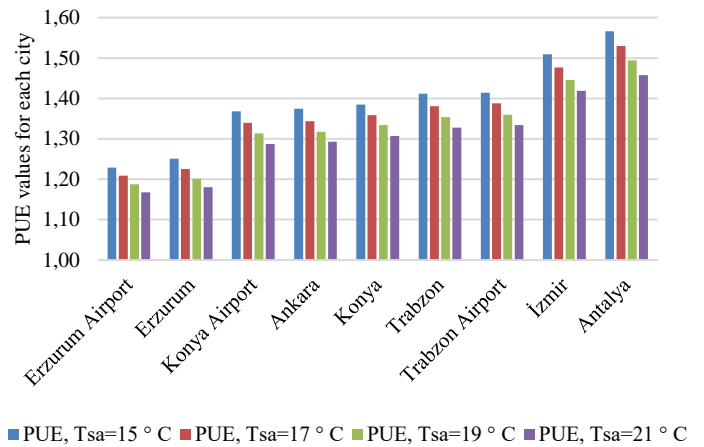


Figure 9 PUE values for each city for supply air temperatures $T_{sat}=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $21\text{ }^{\circ}\text{C}$

PUE value of the data center in Ankara is calculated as 1.32 for supply air temperature 19°C which is nearly the same with the PUE value of Konya and Konya Airport at $T_{sat}=19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Highest PUE value is obtained for Antalya. PUE value of Antalya is calculated to be 0.2 higher than Ankara at each supply air temperature which means 20% more electricity consumption for cooling.

4. Conclusion

This study is conducted to investigate the free cooling potential of six main cities of Turkey with different heating degree day intervals. Free cooling potentials of these cities are calculated for supply air temperatures from 15 °C to 21 °C. Then electricity consumption of a datacenter chilled with free cooling system in Ankara is obtained. PUE value of existing datacenter is calculated for Ankara climate and in case of being located in remaining five cities. Free cooling potential of Erzurum, Ankara and Konya are calculated to be almost 100% for eight, six and six months respectively for different supply air temperatures 17 °C to 21 °C.

However Antalya, İzmir and Trabzon are the cities with hot and humid climate. However in these cities using free cooling system will still decrease cooling demand in annual basis by 46%. In addition to datacenters free cooling may be used in cooling of agriculture crop cold storage rooms in Antalya and Trabzon on where wide agricultural lands exist in.

PUE value of the data center in Ankara is calculated as 1.37 for supply air temperature 15 °C as in Konya. Lowest and highest PUE values are obtained for Erzurum and Antalya. PUE value of

Antalya is calculated to be 0.2 higher than Ankara, 0.32 higher than Erzurum at each supply air temperature which means 20% and 32% more electricity consumption for cooling.

5. Acknowledgment

I am grateful to Data Processing Center of General Directorate of Land Registry and Cadaster of Turkey for their support and assistance for the electricity consumption measurements of cabinets and free cooling system.

References

- [1] Koomey, J. 2011. Growth in data center electricity use 2005 to 2010, Analytics Press, Stanford, https://www.missioncriticalmagazine.com/ext/resources/MC/Home/Files/PDFs/Koomey_Data_Center.pdf
- [2] Gil, C. R. 2011. Energy Efficiency In Data Processing Centers, International Conference on Renewable Energies and Power Quality, 22-25 March, 2010, Granada, Spain.
- [3] On-chip two-phase cooling of datacenters: Cooling system and energy recovery evaluation. Marcinichen, Jackson Braz, Olivier, Jonathan Albert ve Thome, John Richard. 2012, Applied Thermal Engineering, Cilt 41, s. 36-51.
- [4] Hanstein, Bernd. Free cooling? Harnessing the power of nature to ensure an optimum IT energy balance. Rittal. [Çevrimiçi] 2017. https://www.rittal.com/imf/none/11_3715/.
- [5] Bulut, H., Aktacir, M. A. 2011. Determination of free cooling potential: A case study for Istanbul, Turkey. Applied Energy. 88, 680-689.
- [6] Aktacir, M. A., Bulut, H. 2007. Kayseri İlının Serbest Soğutma Potansiyelinin İncelenmesi, Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, 30 May – 2 June, 2007, Kayseri.
- [7] Depoorter, V., Oró, E., Salom, J. 2015. The location as an energy efficiency and renewable energy supply measure for data centres in Europe. Applied Energy 140, 338–349.
- [8] Palmiste, Ü., Voll, H. 2016. Free cooling potential of an airside economizer in Estonia. Science and Technology for the Built Environment 22, 951–959.
- [9] Rajagopal, M., Solomon, G. R., Jayasudha C. K., Velraj, R. 2014. Free Cooling Potential and Technology Options for Thermal Energy Management of a Commercial Building in Bangalore City, India. Energy Engineering 111(2), 11-24.
- [10] Siriwardana, J., Jayasekara, S., Halgamuge, S. K. 2013. Potential of air-side economizers for data center cooling: A case study for key Australian cities. Applied Energy 104, 207–219.
- [11] Cannistraro, G., Cannistraro, M., Cannistraro, A., Galvagno, A., Trovato, G. 2016. Reducing the Demand of Energy Cooling in the CED, Centers of Processing Data, with Use of Free-Cooling Systems. International Journal of Heat and Technology 34(3), 498-502.
- [12] Pegus, P., Varghese, B., Guo, T., Irwin, D., Shenoy, P., Mahanti, A., Culbert, J., Goodhue, J., Hill, C. 2016. Analyzing the Efficiency of a Green University Data Center, International Conference on Performance Engineering 2016, 12-16 March, 2016, Delft, Netherlands.
- [13] Cho, J., Kim, Y. 2016. Improving energy efficiency of dedicated cooling system and its contribution towards meeting an energy-optimized data center. Applied Energy 165, 967–982.
- [14] Cole, D. 2011. Data Center Energy Efficiency, No Limits Software White Paper #4, https://www.missioncriticalmagazine.com/ext/resources/MC/Home/Files/PDFs/WP_LinkedIN%20DataCenterEnergy.pdf.
- [15] Rittal, Rittal IT Solutions, Friedhelm LOH Group, San Francisco, 2017.
- [16] 16. Petschke, Benjamin. Data Center Temperature Control. 2017. <https://www.stulz.de/en/newsroom/blog/data-center-temperature-control-1467/>.



Amin Grubu İçeren Oksim Temelli Bileşiğın Kuantum Kimyasal Hesaplanması ve Deneysel Sonuçlarla Karşılaştırma

Güvenç Görgülü^{1*}

¹ Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimi, Burdur, Turkey

(İlk Geliş Tarihi 17 Temmuz 2018 ve Kabul Tarihi 24 Ekim 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.444458)

Özet

Sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmış olan bifenilaminoketooksim (BAKO) bileşiğının DFT çalışmaları B3LYP fonksiyoneli 6-31G(d,p) seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar kapsamında titreşimsel dalgasayıları, izotropik kimyasal kaymalar (1H ve 13C-NMR), elektronik geçiş absorpsiyon dalgaboyları, öncül moleküler orbitaller (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) özellikleri ve potansiyel enerji yüzey taraması (PES) hesaplanmış ve grafikselleştirilmiştir. Teorik çalışmalardan elde edilen bilgiler molekülün ileri karakterizasyonu için kullanılmıştır. Ayrıca, bulunan değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak uyum içinde oldukları görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Oksim, DFT, Kuantum Kimyasal Hesaplama.

Quantum Chemical Calculations of an Amine Containing Oxime Based Compound and Comparison with Experimental Results

Abstract

DFT studies were performed for a previously synthesized and characterized biphenylaminoketooxime (BAKO) compound. B3LYP functional was applied using 6-31G(d,p) basis set for DFT. In the frame of DFT studies; vibrational frequencies, isotropic chemical shifts (1H and 13C-NMR), electronic transition absorption wavelengths, frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO), molecular electrostatic potentials (MEP) and potential energy surface (PES) map were calculated and plotted. Results obtained from the calculations were used for the further characterization of the molecules. In addition, calculated values were confirmed by comparing the experimental results, which are in accordance.

Key words: Oxime, DFT, Quantum Chemical Calculations

¹ Sorumlu Yazar: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimi, Burdur, Turkey, guvencgorgulu@mehmetakif.edu.tr

1. Giriş

Oksim içeren bileşikler koordinasyon kapasitelerine [Lokhande ve ark., 2012] kimya, farmakoloji, biyoloji, biyokimya ve çevre alanlardaki uygulamalarına bağlı olarak yaygın biçimde sentezlenmekte ve karakterize edilmektedir (Ashani ve ark., 2010; Premužić ve ark., 2017). Doğal bir enzim, vücutta dağılım sorunları ve solüsyondaki kararsızlığı sebebiyle, ilaç olarak kullanılmadığı için doğal bileşikleri taklit eden sentetik bileşikler dizayn edilerek araştırılmaktadır (Dede ve ark., 2009; Gürsoy ve Smieško 2017). Teknolojik gelişimin mümkün kıldığı kimyasal hesaplamalar kimyasal bileşiklerin karakterizasyonunda önemli bir yer tutmakta ve gelinen noktada deneysel çalışmalarla paralel sonuçlar ortaya koymaktadır. Kimyasal hesaplamalar, deneysel sonuçlarla mukayese edilebilmesinin yanında, bileşiğin moleküler ve elektronik yapısı ile ilgili deneysel olarak elde edemediğimiz önemli bilgileri de vermektedir (Kodikara ve ark., 2018).

Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş ve karakterize edilmiş olan aminoketooksim 2-(bifenil-4-il)-N'-hidroksi-N-(2-hidroksi-5-nitrofenil)-2-oksoasetimitamit bileşiğinin (Görgülü ve ark., 2018) kuantum kimyasal hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Moleküle ait DFT çalışmaları B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) seti ile gerçekleştirilmiştir. DFT çalışmaları kapsamında titreşimsel dalgasayıları, izotropik kimyasal kaymalar (^1H ve ^{13}C -NMR), elektronik geçiş absorpsiyon dalgaboyları, öncül moleküler orbitaller (HOMO, LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) özellikleri ve potansiyel enerji yüzey taramaları (PES) çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metod

Bifenil içeren aminoketooksim bileşiği (BAKO) daha önce grubumuz tarafından sentezlenerek karakterize edilmiş original bir bileşiktir. Bu çalışmada kullanılan deneysel veriler önceki yayından alınmıştır (Görgülü ve ark., 2018).

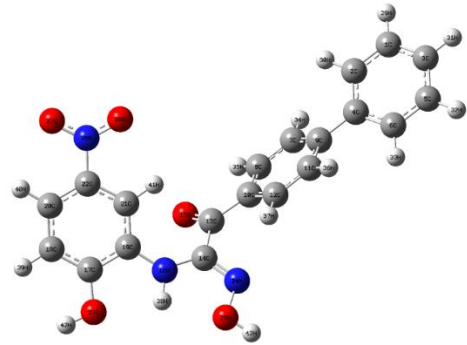
2.1. Kimyasal Hesaplamalar

Teorik çalışmalar için Gaussian 09, moleküllerin görselleştirilmesinde ise GaussView 5.0.9 paket programları kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2009; Dennington ve ark., 2009). Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (DFT) düzeyinde gerçekleştirilen geometri optimizasyon dosyaları diğer hesaplamaların giriş dosyası olarak programa tanıtılmıştır. Kimyasal hesaplamalarda Becke'nin üç parametrelili değişim fonksiyonu (B3) ile Lee–Yang–Parr korelasyon fonksiyonundan (LYP) oluşan B3LYP fonksiyoneli (Becke, 1988; Lee ve ark., 1988) ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Minimum enerjili geometrik optimizasyonlar ve frekans hesaplamaları gaz fazında gerçekleştirilmiştir ve elde edilen verilerin deneysel verilerle uyumsuzluğu gidermek amacıyla 0,9627 düzeltme faktörü ile

çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). UV-vis spektrumları ile HOMO ve LUMO enerjileri gibi elektronik özellikler TD-DFT (Zamana Bağlı-Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı) Metodu B3LYP seviyesinde aynı temel set ile elde edilmiştir. Bileşiğin ^1H - ve ^{13}C -NMR hesaplamalarında GIAO metodu kullanılmıştır (Ditchfield, 1972; Wolinski ve ark., 1990)

3. Sonuçlar ve Tartışma

Bir aminoketooksim türevidir olan 2-(bifenil-4-il)-N'-hidroksi-N-(2-hidroksi-5-nitrofenil)-2-oksoasetimitamit bifenilden yola çıkılarak literatüre göre sentezlenmiştir (Görgülü ve ark., 2018). Molekülün optimizasyonu Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramının B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak gaz fazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).



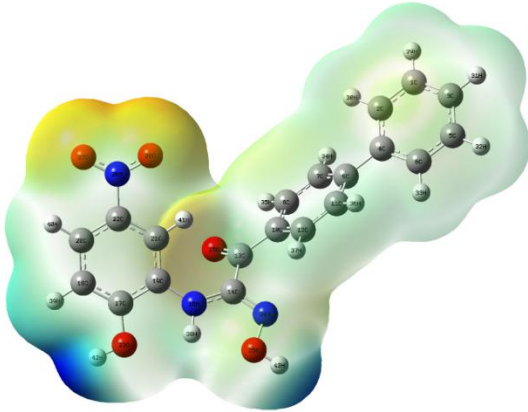
Şekil 1. BAKO bileşiğinin B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiş optimizasyonu

Molekülün bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve dihedral açıları ($^\circ$) Tablo 1'de verilmiştir. Bileşikteki en uzun bağı 1,517 Å ile alifatik karbonlar olan C13-C14 arasında bulunduğu, en kısa bağı ise yapıdaki karbonil grubunda bulunan C13-O15 atomları arasında kurulduğu görülmüştür (1,223 Å). Beklendiği gibi bileşikteki çift bağların tek bağlara oranla daha kısa olduğu gözlenmiştir. Bileşikteki hesaplanan bağ açıları incelendiğinde, atomların genellikle üçgen düzlem geometriyi tercih ettikleri ve bağ açılarının yaklaşık 120° olduğu belirlenmiştir. Bileşiğe ait en dar açının oksim grubunu oluşturan C14-N24-O25 atomları arasında yer aldığı görülmüştür. Dihedral açının 0° ve 180° ye yakın olması atomların aynı düzlemde bulunduğunu ifade etmektedir. Bifenil ve amin grubunda bulunan aromatik karbonlarla alifatik atomlar arasındaki dihedral açıların sırasıyla $-15,7^\circ$ ve $-20,3^\circ$ olduğu belirlenmiş olup bu molekül gruplarının yaklaşık olarak düzlemsel bir geometride olduğu söylenebilir.

Tablo 1. BAKO bileşiğinin B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)		Dihedral Açıları (°)	
C4-C9	1,483	C12-C10-C13	123,9	C6-C4-C9-C11	37,1
C10-C13	1,486	C13-C14-N24	115,4	C12-C10-C13-C14	-15,7
C13-O15	1,223	C14-N24-O25	110,2	C21-C19-N16-C14	-20,3
C13-C14	1,517	O15-C13-C14	117,4		
C14-N24	1,297	C14-N16-C19	129,9		
N24-O25	1,413	C21-C19-N16	124,8		
C14-N16	1,373	C19-C17-O23	115,7		
N16-C19	1,395	C22-N26-O27	117,7		
C17-O23	1,364				
C22-N26	1,466				
N26-O27	1,233				

Bileşiklerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) diyagramları, kimyasal reaksiyonlardaki davranışlarını ve bağ polarlıklarını açıklamak için oldukça yararlıdır. Bu diyagramlarda kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla negatif ve pozitif alanları göstermektedir. BAKO bileşiğinin MEP diyagramı B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanmış ve Şekil 2'de verilmiştir.

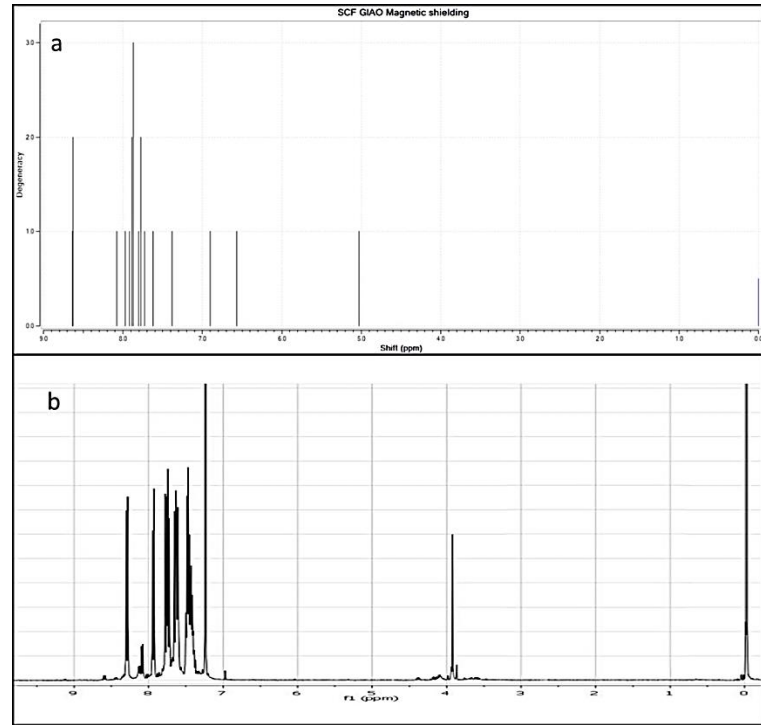


Şekil 2. BAKO bileşiğinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) diyagramı

Molekülün pozitif yük olarak en zengin olduğu bölge, fenolik oksijene bağlı protonun üzerinde bulunmaktadır. Diyagramdan, oksim protonunun üzerinde de pozitif yük olduğu görülmekle birlikte göreceli olarak fenolik protona nazaran daha azdır. Bu duruma fenol yapısında bulunan rezonans sebebiyle fenolik protonun daha asidik hale gelmesinin neden olduğu düşünülmektedir. Elektronegatifliği yüksek iki oksijen atomunun bulunduğu nitro grubu, molekülün en fazla negatif yük yoğunluğunun bulunduğu bölgeyi oluşturmaktadır.

Bileşiğin ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları B3LYP seviyesinde 6-31G(d,p) temel seti kullanarak ve çözücü olarak kloroform seçilerek hesaplanmış ve elde spektrumlar Şekil 3 ve 4'te deneysel spektrumlarla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. BAKO bileşiğinin oksim grubunda bulunan proton, deneysel ^1H -NMR spektrumunda 9,47 ppm'de tekli band olarak ortaya çıkarken bu band teorik hesaplamada daha yüksek bir alan olan 7,38 ppm'de gözlenmiştir. Oksim protonu alifatik zincir üzerinde bulunmakta ve teorik/deneysel karşılaştırmalarda en büyük fark bu protonda görülmüştür. Aromatik protonlara ait kimyasal

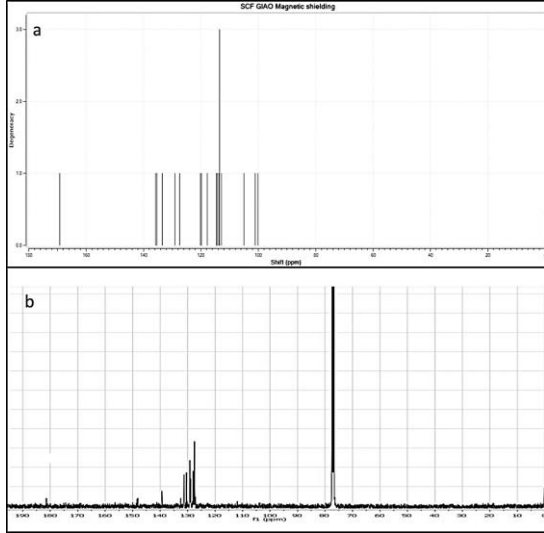
kayma değerlerinde ise teorik/deneysel sonuçlar arasında daha az bir fark gözlenmiştir.

Şekil 3. BAKO bileşiğine ait (a) hesaplanan, (b) deneysel ^1H -NMR spektrumları

Deneysel ve teorik sonuçlar açısından birbirleriyle en uyumlu kimyasal kayma değerleri, aromatik halkaya doğrudan bağlı fenolik proton için bulunmuştur (deneysel/teorik=6,74/6,57 ppm). NMR spektrumlarından elde edilen kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla Tablo 2 ve 3'te görülmektedir.

Tablo 2. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri $\delta(\text{ppm})$

$^1\text{H-NMR}$	O-H(oksım)	C-H(aromatik)	O-H(fenolik)	N-H
BAKO (Deneysel)	9,47 (s, 1H)	6,97-8,65 (m, 12H)	6,74 (s, 1H)	3,93 (s, 1H)
BAKO (Hesaplanan)	7,38	7,62-8,63	6,57	5,03

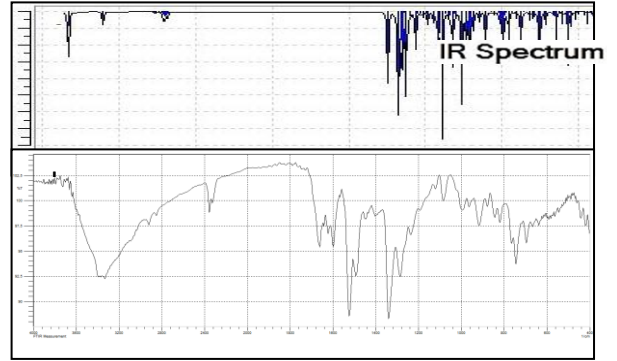
Şekil 4. BAKO bileşiğine ait (a) hesaplanan, (b) deneysel $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

Bileşiğin deneysel ve hesaplanan $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerlerinde de birbirleriyle en uyumlu sonucun aromatik karbonlara ait olduğu görülmektedir. Alifatik halde bulunan oksim ve karbonil karbonlarına ait elde edilen deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri arasındaki fark, aromatik karbonlara göre daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 3. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri $\delta(\text{ppm})$

$^{13}\text{C-NMR}$	C=O(karbonil)	C=N(oksım)	C(aromatik)
BAKO (Deneysel)	186,60	149,11	110,14-128,97
BAKO (Hesaplanan)	169,23	133,44	100,16-135,85

Bileşiğin FT-IR spektrumu aynı temel sette gaz fazında hesaplanmış ve elde edilen spektrum maddenin KBr ile alınmış spektrumu ile birlikte Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. BAKO bileşiğinin (a) hesaplanan, (b) deneysel FT-IR spektrumu

Bu spektrumlardan elde edilen karakteristik bandlar ise toplu olarak Tablo 4'de gösterilmiştir. Teorik olarak hesaplanan değerler, eğer belli bir ölçeklendirmeye tabi tutulmazsa, genellikle deneysel verilerden daha yüksek çıkmaktadır. Bu farklılığın sebebi olarak yapılan sistematik hatalar, bazı uyumsuzlukların hesaba katılmaması, kısmi de olsa hesaba dahil olan korelasyon enerjisinin hariç tutulabilmesi maliyetini düşürebilmek için temel setlere yerleştirilmiş varsayımlar olarak sıralanabilir. Deneysel verilerle olan bu uyumsuzluğu gidermek için elde edilen frekans değerleri 0,9627 düzeltme faktörü ile çarpılarak kullanılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Tablo 4'teki değerler incelendiğinde, moleküldeki oksim grubunda yer alan O-H ve N-O bağlarına ait deneysel ve teorik gerilme titreşim değerlerinin (diğer gruplar göz önüne alındığında) çok yakın oldukları bulunmuştur. Deneysel ve teorik değerler arasındaki en büyük fark N-H ve fenolik O-H gruplarına ait sonuçlarda gözlenmiştir. Bu farkın ise N-H ve fenolik O-H gruplarının oluşturması muhtemel hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4. BAKO bileşiğinin FT-IR spektrumundaki spesifik bandların frekans değerleri (cm^{-1})

Bileşik	O-H (oksım)	O-H (fenol)	N-H	C=N	N-O	C-N
BAKO (Deneysel)	3083w	3597w	3327b	1604m	1395w	1523s
BAKO (Hesaplanan)	3083	3685	3466	1614	1393	1506

En yüksek enerjili dolu molekül orbitali (The highest occupied molecular orbital: HOMO) ve en düşük enerjili boş

molekül orbitali (The lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) öncül moleküler orbitaller (frontier molecular orbitals:

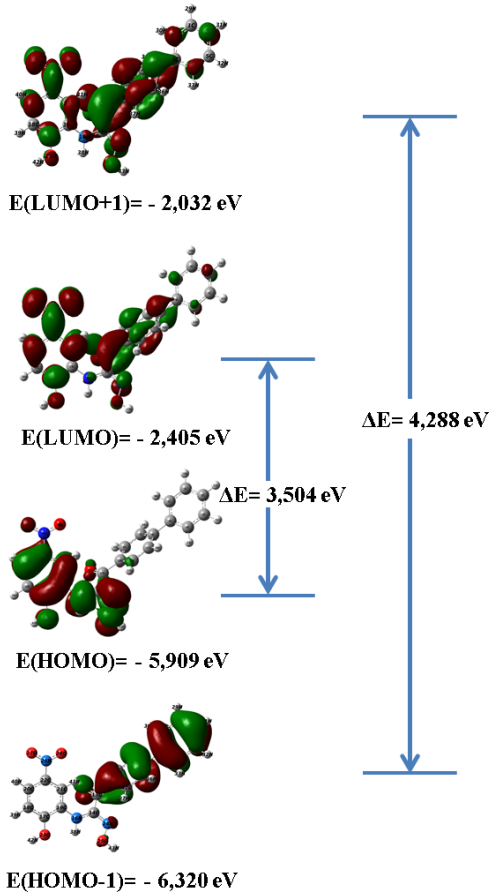
FMO) olarak adlandırılır. Moleküllerin kimyasal reaktivlik, kinetik kararlılık, polarize olabilmek, kimyasal sertlik ve yumuşaklık, aromatiklik ve elektronegatiflik gibi özellikleri

HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farklarının (gap) ölçülmesiyle tespit edilebilir (Eryılmaz ve ark., 2017).

Tablo 5. Deneysel ve hesaplanan elektron geçişleri, uyarılma enerjileri (eV), osilasyon güçleri (f) ve elektron geçişlerinde asıl katkı yapan orbitaller ve katkı yüzdeleri

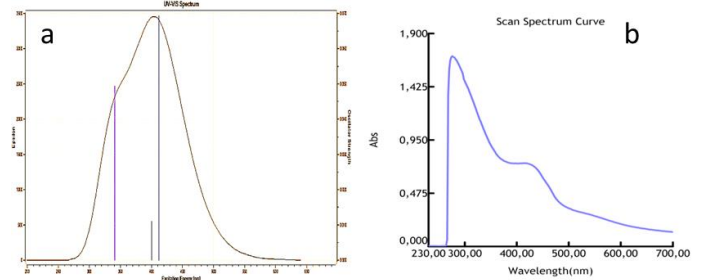
Elektron Geçişleri	Deneysel		Hesaplanan [B3LYP/6-31G(d,p)]			
	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	f	Öncü Elektron Geçişlerinde Asıl Katkı
$\pi \rightarrow \pi^*$ (benzen)	295	4,20	341	3,65	0,0495	H-1→L (%96)
$\pi \rightarrow \pi^*$ (imin)	393	3,15	400	3,10	0,0111	H→L+1 (%94)
$n \rightarrow \pi^*$	431	2,88	412	3,01	0,0694	H→L (%94)

Bileşiğin HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjileri için B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılmış ve aradaki enerji farkı +3,504 eV olarak bulunmuştur. Aradaki enerji farkı molekülün kararlı yapıda olduğunu göstermektedir. BAKO bileşiğinin HOMO orbitali molekülün daha aktif kısmı olan benzen, imin ve oksim gruplarında lokalize olurken, LUMO orbitali bu gruplara ek olarak bifenil üzerine de dağılmış durumdadır (Şekil 6).



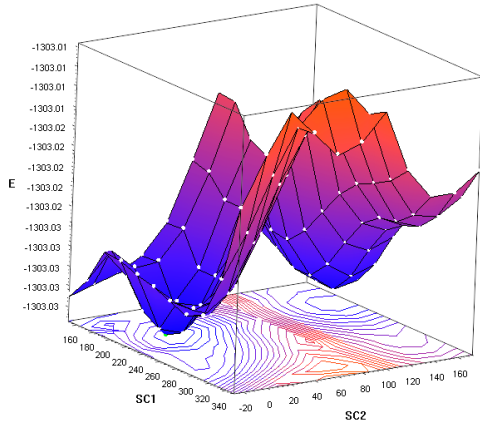
Şekil 6. HOMO ve LUMO orbitalleri için elde edilen moleküler orbital yüzeyleri ve enerji düzeyleri.

Bileşiğin etanolde alınan UV-vis spektrumunda 295, 393 ve 431 nm olmak üzere üç farklı band gözlenmiştir. Bu bandlar sırasıyla moleküldeki $\pi \rightarrow \pi^*$ (benzen), $\pi \rightarrow \pi^*$ (imin) ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Molekülün zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisiyle (TD-DFT) yine aynı çözücünde hesaplanan UV-vis spektrumunda da osilasyon gücü (f) en küçük 0,0111 olan üç band elde edilmiştir (Şekil 7). Bileşikte en yüksek osilasyon gücüne sahip olan band $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait, 412 nm'de şiddetli olarak gözlenenmiştir. Teorik olarak hesaplanan ve %94'lük katkıyla HOMO→LUMO arasındaki elektron aktarımına karşılık gelen bu geçişin enerji karşılığı 3,01 eV olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı +3,504 eV olarak bulunmuş olup bu değer bileşiğin UV-vis spektrumundaki geçişin enerji karşılığına yakındır. Ayrıca moleküle ait HOMO-1→LUMO+1 orbitalleri arasındaki geçiş enerjisi 4,288 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 7. BAKO bileşiğinin (a) hesaplanan, (b) deneysel UV-Vis absorpsiyon bantları

Potansiyel enerji yüzey diyagramları her bir molekülün enerji ve geometrisi arasındaki ilişkinin açıklanmasında değerli bilgiler vermektedir. Bileşiğin potansiyel enerji yüzey diyagramı yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak B3LYP seviyesinde ve 6-31G(d,p) temel seti ile C10-C13-C14-N16 ve C13-C14-C16-C19 dihedral açıların -180° ve +180° arasında 20°'lik aralıklarla taranarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 8). BAKO molekülünün biri (E1) diğerinden (E2) daha düşük enerji düzeyinde bulunan iki tane minimum enerjiye sahip hali bulunmaktadır. E1'in enerji düzeyi -1303,04 a.u. (-35457,54 eV) iken E2'nin enerji düzeyi 1303,03 a.u. (-35457,27 eV) olarak hesaplanmıştır.



Current node [4,3] of 11x11, Molecule 36 of 121
SC1 = 209.202, SC2 = 12.1221, E = -1303.04

Şekil 8. BAKO bileşiğinin Potansiyel Enerji Yüzey (PES) diyagramı

Bu çalışmada, grubumuz tarafından daha önce ligand olarak sentezlenmiş ve deneysel karakterizasyonu yapılmış olan 2-amino, 4-nitrofenol içeren bifenilketooksim bileşiğinin kuantum kimyasal hesaplamaları gerçekleştirilmiş ve moleküle ait atomik, elektronik, enerjetik, manyetik ve titreşimsel bilgiler deneysel sonuçlarla mukayese edilmiştir. Teorik veriler daha önce elde edilmiş olan deneysel sonuçlar ile oldukça uyumlu olup mevcut çalışma deneysel sonuçları teyit etmiştir. Deneysel sonuçlarla farklı çıkan sonuçların sebepleri açıklanmaya çalışılmıştır. Bunların başında molekülün atomik yapısından kaynaklı olarak bazı grupların yüksek elektronegatiflik içermesi teorik sonuçlarda sapmalara neden olabilmekte, kararlı gruplara ait teorik çalışmalardan daha tutarlı sonuçlar elde edilebilmektedir (Vivas-Reyes ve Aria, 2008). Yüksek elektronegatiflik diğer faktörlerle birlikte molekülün sertliğine katkı yapmakta, çalışmamızda olduğu gibi, molekül büyüdükçe deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki korelasyon da azalmaktadır (Orsky ve Whitehead, 1987, Onoda ve ark., 2017).

Kaynaklar

- Ashani Y., Silman I. 2010. Hydroxylamines and oximes: Biological properties and potential uses as therapeutic agents, John Wiley & Sons, Ltd.
- Becke A.D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* 38 (6), 3098-3100.
- Dede B., Karıpcın F., Cengiz M. 2009. Novel homo-and heteronuclear copper (II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2-3), 1148-1156.
- Ditchfield R. 1972. Molecular orbital theory of magnetic shielding and magnetic susceptibility. *The Journal of Chemical Physics* 56 (11), 5688-5691.
- Eryılmaz S., Gül M., İnkaya E. 2017. Synthesis, spectral characterization, theoretical analysis and antioxidant activities of aldol derivative isophorone structures. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 19 (3), 89-104.
- Gaussian 09, Revision, E.01. 2009. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P. Izmaylov A.F. Bloino J. Zheng G. Sonnenberg J.L. Hada M. Ehara M. Toyota K. Fukuda R. Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr. Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian Inc. Wallingford CT. Gaussian 09
- GaussView, Revision 5.0.9, Dennington R., Keith T.A., Millam J.M. 2009. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Görgülü G., Çiçek B., Dede B. 2018. Synthesis and Characterization of a Novel Aminoketooxime Ligand and Enzymatic Efficiencies of Its Metal Complexes. *Acta Physica Polonica A* 133 (4), 244-249.
- Gürsoy O., Smieško M. 2017. Searching for bioactive conformations of drug-like ligands with current force fields: how good are we?. *Journal of Cheminformatics* 9 (1), 29.
- Kodikara M.S., Stranger R., Humphrey M.G. 2018. Computational studies of the nonlinear optical properties of organometallic complexes. *Coordination Chemistry Reviews* (In Press).
- Lee C., Yang W., Parr R.G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* 37 (2), 785-789.
- Lokhande R.S., Shevde P.P., Lele S.M. 2012. Analytical Method Development For Extractive Spectrophotometric Determination of Fe (II) as a Complex with bis [3-Hydroxyimino - 5- Methyl - Nmethyl]-2-imine (HIMMI). *RASAYAN Journal of Chemistry India* 5, 328-331.
- Merrick J.P., Moran D., Radom L. 2007. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors, *Journal of Physical Chemistry A* 111, 11688-11700.
- Onoda J., Ondráček M., Jelinek P., Sugimoto Y. 2017. Electronegativity determination of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature Communications* 8 (15155), 1-6.
- Orsky A.R., Whitehead M.A. 1987. Electronegativity in density functional theory: diatomic bond energies and hardness parameters." *Canadian Journal Of Chemistry* 65 (8), 1970-1979.
- Premužić D., Filarowski A., Holyńska M. 2017. Structure and properties of a new rigid tripodal oxime ligand. *Journal of Molecular Structure* 1136, 100-106.
- Vivas-Reyes R., Aria A. 2008. Evaluation of group electronegativities and hardness (softness) of group 14 elements and containing functional groups through density functional theory and correlation with NMR spectra data. *Eclética Química* 33 (3), 69-76.
- Wolinski K., Hinton J. F., Pulay P. 1990. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *Journal of The American Chemical Society* 112 (23), 8251-8260.



Virtual lab for artificial intelligence controllers based speed control for induction motor

Serdar Paçacı¹, Okan Bingöl^{2*}

¹ Suleyman Demirel University, Department of Information Technologies Isparta, Turkey

² Applied Sciences University of Isparta, Faculty of Tecnology, Department of Electrical-Electronic Engineering, Isparta, Turkey

(İlk Geliş Tarihi 13 Temmuz 2018 ve Kabul Tarihi 24 Ekim 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.443601)

Abstract

Practical implementation has an important role in engineering education. Practical implementations, however, may not be possible in some situations, such as lack of physical possibilities, the presence of situations that may create risks during implementation, or place-time dependence. So, package programs are developed for the virtual practical implementation experience. On the other hand, these tools may not be flexible and interactive enough for all branches of science. Therefore, in this study a virtual laboratory tool was developed for the speed control of an induction motor fed by a three-level inverter. The user can select proportional-integral, proportional–integral–derivative, fuzzy logic, artificial neural network, and neuro-fuzzy controllers for the speed controller. Different working conditions for the induction motor can be simulated and the outcomes can be observed by the users. The virtual laboratory had a flexible interface and it was written on Microsoft Visual Studio 2015 IDE using C# programming language on Windows Presentation Foundation infrastructure.

Keywords: Virtual laboratory, multilevel inverter, neuro-fuzzy control, space vector modulation.

* Corresponding author : Suleyman Demirel University, Faculty of Tecnology, Department of Electrical-Electronic Engineering, Isparta, Turkey, okanbingol@sdu.edu.tr phone: +90 555 555 55 55

1. Introduction

With the advance of technology, modern styles of lives of people have changed. As a result of this advancement, people have started to solve problems more effectively [1]. Engineering education, which has started at university, comprises lifelong learning and progress of practical application. Essential factors of this education are mathematics, physics, experiments and practical applications [2].

Due to rapid progress and complicated nature of high-tech devices, operating laboratory has increased the cost and decreased flexibility [3]. Because of these reasons, many engineers carry out effective experiments by using information technology and simulation software. Virtual laboratory simulation software's have many advantages; for example, they save money, provide flexibility, multi access, alteration in system configuration to users [4, 5]. Hence, these applications are very useful [6–15].

Induction motors are being used more commonly in industry compared to other electrical motors due to their strong and reliable structures, low costs and high inertia momentum, ease of control, low maintenance requirements and ability to work in dirty and dangerous environments [16]. In high performance induction motor drivers, indirect field-oriented control is being commonly used. In this control method, the variables should be known correctly [17]. In order to control a system, a suitable mathematical model of the whole system should be derived. Nonlinear systems cannot be completely mathematically modeled [18]. For this reason, fuzzy logic (FL), artificial neural networks (ANN), neuro-fuzzy (NF) and other similar smart control technics are powerful alternatives and they are being commonly used [19, 20].

Fuzzy Logic is based on the fuzzy set theory, fuzzy if–then rules, and fuzzy reasoning. Fuzzy logic implements a nonlinear mapping from its input space to output space by a number of if–then rules [6, 18, 21]. ANN has the ability to learn, generalize and being adaptive. ANN has parallel and distributed information processing structures that were developed in inspiration with the human brain, which are connected to each other via weighted connections [22, 23]. Fuzzy variables can be adjusted by the expert via trial and error. Recently, these variables have been adjusted via ANN. This control type is usually named NF Controller (NFC).

Recent years, thanks to rapid progress in capacity and frequency of semiconductor power devices, a lot of changes have occurred in the systems of industrial motor driver [24]. In consequence of these changes, multilevel voltage source inverters have emerged [25]. Multilevel inverters are used in applications requiring high power and high voltage. When multilevel inverters are compared with two-level inverter at the same switching frequency, harmonic components' amplitude is low [26, 27].

In this study, a virtual laboratory software was developed which the speed control of an IM which is being fed via a three-level inverter was done via PI, PID, FL, ANN and NF controllers. SVPWM technique was used in the switching of a three-level inverter. The software was coded using C# programming language in Microsoft Visual Studio 2015 environment. The virtual laboratory software has a flexible structure and a graphical user interface. The motor and controller parameters of the driver can be easily changed and the circuit

responses to different working conditions can be observed via graphics.

2. Indirect field-oriented control of the IM

Indirect field-oriented control method is commonly used in high performance induction motor driver systems. Using this method, angular synchronous velocity of rotor flux vector can be obtained based on the summation of real angular velocity and calculated angular slip velocity [28]. Voltage equation of motor is given in equation 1, electromagnetic torque is given in equation 2, angular slip speed is given in equation 3 and the slip position of the rotor is given in equation 4.

$$\begin{bmatrix} v_d \\ v_q \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_s + L_s p & -\omega_e L_s & L_m p & -\omega_e L_m \\ \omega_e L_s & R_s + L_s p & \omega_e L_m & L_m p \\ L_m p & s\omega_e L_m & R_r + L_r p & -s\omega_e L_r \\ s\omega_e L_m & L_m p & s\omega_e L_r & R_r + L_r p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_{ds} \\ i_{qs} \\ i_{dr} \\ i_{qr} \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$T_e = \frac{3}{2} \frac{L_m}{L_r} (\lambda_{dr} i_{qs} - \lambda_{qr} i_{ds}) \quad (2)$$

$$\omega_{sl} = \omega_e - \omega_r = \frac{L_m R_r i_{qs}}{L_r \lambda_{dr}} \quad (3)$$

$$\theta_{sl} = \theta_e - \theta_r \quad (4)$$

Where V_d, V_q are voltages, i_{ds}, i_{qs} are stator currents, i_{dr}, i_{qr} are rotor currents in the stationary, R_s, R_r are stator and rotor winding resistances, L_s, L_r are stator and rotor inductance, L_m is mutual inductance, $\lambda_{dr}, \lambda_{qr}$ is magnetic flux of the rotor, ω_{sl} is slip angular speed, ω_e is synchronous angular speed and ω_r slip rotor angular speed, θ_{sl} is slip position, θ_e is synchronous position, θ_r is rotor position and p derivative operator. Basic structure of indirect field-oriented control of IM supplied by three-level inverter is given in Figure 1.

3. Three-Level Svpwm Inverter

Three-phase systems can be transferred into two-phase plane α - β of 90° phase differences by using space vector method. SVPWM modulation is based on space vector representation of voltages in the plane of α - β [29]. This method can also be used in the control of three-phase voltage-source inverters. Three-phase voltages produced by the inverter are shown as space vector reference voltage V_{ref} on the α - β plane. This case is expressed mathematically on equation 5.

$$V_{ref} = V_\alpha + jV_\beta = \left(\frac{2}{3}\right)(V_a e^{j0} + V_b e^{j2\pi/3} + V_c e^{-j2\pi/3}) \quad (5)$$

The basic circuit diagram of the classical three-phase three-level voltage-source inverter is shown in Figure 2. Three switching variables (a, b and c) can be assigned to the inverter. There are total of ($n^3 = 3^3 = 27$) switching states in three-phase three-level inverter as each phase (leg) has three switching states. As seen in Figure 3, voltage vectors are positioned in various points of two nested hexagons and divided into four groups according to switching their states. These are (a, b, c), (ap, an, bp, bn) and (op, oo, on) voltage vectors. In Figure 3, hexagon has six sectors (A, B, C, D, E, F). In the same time,

there are four regions (1, 2, 3, 4) in each sector. The total number of regions in the hexagon is 24 [30, 31].

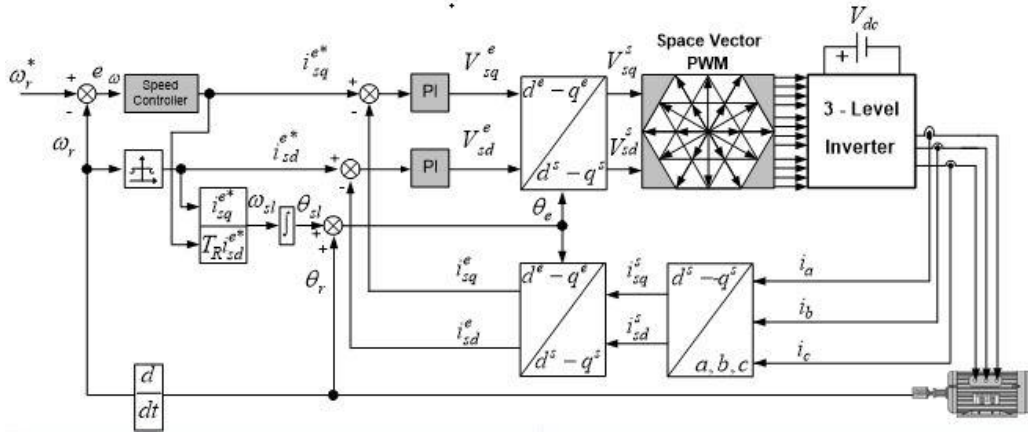


Figure 1. Indirect field-oriented control of IM.

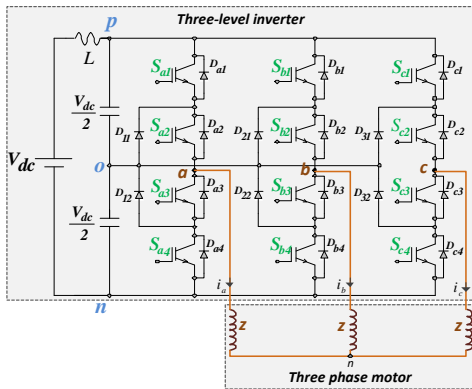


Figure 2. Three-phase three-level diode clamped voltage-source inverter.

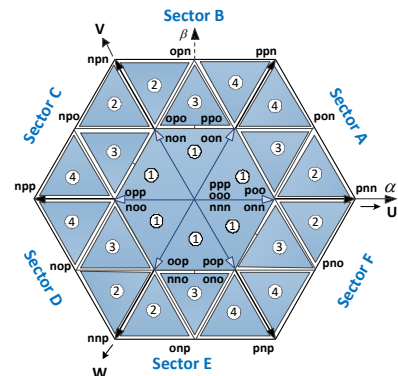


Figure 3. Switching states of three-level PWM inverter.

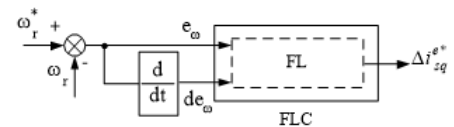
4. Fuzzy logic, artificial neural network and neuro-fuzzy controllers

4.1 Fuzzy Logic Controller

Fuzzy logic was inspired and developed by the human reasoning and decision-making capability [32]. Today, it has found a very wide range of usage in different areas. A FLC consists of four units including a fuzzification, fuzzy inference, knowledge base and a defuzzification unit [14]. The block diagram of FL is shown in Figure 4a. The FL speed controller block diagram of the IM is shown on Figure 4b.



Figure 4. a) FL block diagram



b) FL speed controller block diagram.

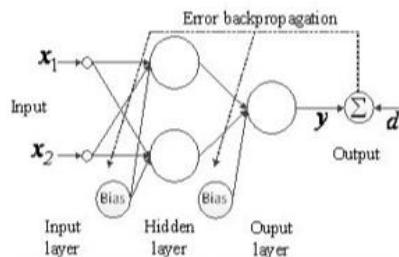
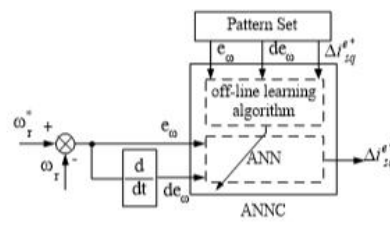


Figure 5. a) A multilayer feed-forward ANN with one hidden layer



b) ANN speed controller block diagram.

$$y_0^{IV} = t_0^{IV} = \frac{a}{b} \quad (11)$$

4.3 Neuro-fuzzy Controller

Neuro-Fuzzy concept emerged by combining the FL controller's decision-making ability and the ANNs learning ability. Via this way, the systems controlled by FL obtained the learning ability of the ANN while ANNs obtained the decision-making ability of FL controllers [34]. The NF controller presented in Figure 6 comprises 4 layers.

The first layer is the input layer. In this layer, the weights are unity and fixed. The weight values in this layer are not changing [35, 36].

The second layer is the membership layer and the nodes on this layer represent the membership functions on the FL. Membership functions are being chosen as Gaussian membership functions. To find the input values of the nodes on the second layer, the equality shown in equation 6 is being used while the equality shown in equation 7 is being used to show the output value. In this equality, m shows the center of the membership function, and σ shows the width of the membership function or its standard deviation.

$$t_{ij}^{II} = -\frac{(x_{ij}^{II} - m_{ij}^{II})^2}{(\sigma_{ij}^{II})^2} \quad (6)$$

$$y_{ij}^{II} = \exp(t_{ij}^{II}) \quad (7)$$

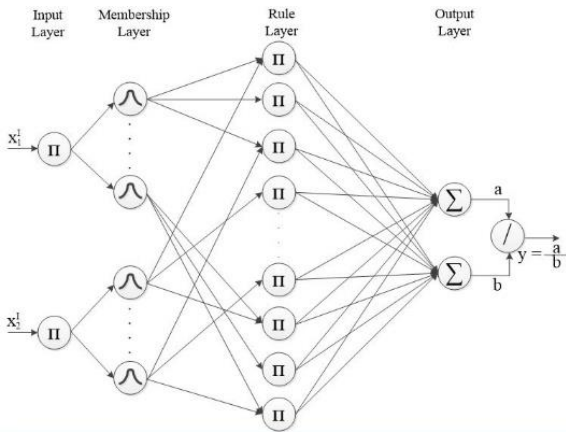


Figure 6. Neuro-fuzzy block diagram.

The third layer is the layer on which the rule base for the FL controller will be adjusted. Each node on this layer represents a rule. The smaller one of the values arriving at the nodes on the second layer is taken as nodes input expression. The expression shown in equation 8 is used to calculate the output values of the nodes on layer three.

$$y_{jk}^{III} = t_{jk}^{III} = \min(x_{1j}^{III}, x_{1k}^{III}) \quad (8)$$

The fourth layer includes the defuzzification and deduction procedure used in FL controllers. For defuzzification, weight center method was used. Parameters a and b in the block diagram shown in Figure 6 are given in equation 9 and 10. The output of the fourth layer is as shown in equation 11.

$$a = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n w_{jk}^{IV} y_{jk}^{III} \quad (9)$$

$$b = \sum_{k=1}^n y_{jk}^{III} \quad (10)$$

The main purpose in using NFC is to adjust the parameters of the FL controller. On the second layer of NFC, the center and width values of the Gaussian membership function that is used as input membership functions are adjusted. Similarly, the output membership functions and rule base on the third layer are being adjusted [35]. For the training of NFC, the error value is expressed by E . Its calculation is shown in equation 12. In the equality, d represents the desired output, and y represents the network output.

$$E = \frac{(d - y)^2}{2} = \frac{e^2}{2} \quad (12)$$

The training is conducted from the fourth layer to the first layer. Since the output of the fourth layer is the output of the network, an error value is found on this layer. The propagation value is represented by δ_0^{IV} and its calculation is shown in equation 13.

$$\delta_0^{IV} = -\frac{\partial E}{\partial t_0^{IV}} = -\frac{\partial E}{\partial e} \frac{\partial e}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial t_0^{IV}} = \frac{e}{b} \quad (13)$$

The change calculation due to the error values of the weights are expressed as shown in equation 14.

$$\Delta w_{jk}^{IV} = -\frac{\partial E}{\partial w_{jk}^{IV}} = -\frac{\partial E}{\partial t_0^{IV}} \frac{\partial t_0^{IV}}{\partial w_{jk}^{IV}} = \delta_0^{IV} y_{jk}^{III} \quad (14)$$

Arrangement of the weights is as shown in equation 15. The l symbol in equation 15 shows the sample index and μ_w show the learning ratio.

$$w_{jk}^{IV}(l) = w_{jk}^{IV}(l-1) + \mu_w \Delta w_{jk}^{IV}(l) \quad (15)$$

Since there is no weight value calculation in the third layer, only the error value coming from the fourth layer is being calculated. Equation 16 shows how to calculate δ_{jk}^{III} .

$$\delta_{jk}^{III} = -\frac{\partial E}{\partial t_{jk}^{III}} = -\frac{\partial E}{\partial t_0^{IV}} \frac{\partial t_0^{IV}}{\partial y_{jk}^{III}} \frac{\partial y_{jk}^{III}}{\partial t_{jk}^{III}} = \delta_0^{IV} (w_{jk}^{IV} - y) \quad (16)$$

The calculation of the error value δ_{ij}^{II} on the second layer is shown in equation 17.

$$\delta_{ij}^{II} = -\frac{\partial E}{\partial t_{ij}^{II}} = -\frac{\partial E}{\partial t_{jk}^{III}} \frac{\partial t_{jk}^{III}}{\partial y_{ij}^{II}} \frac{\partial y_{ij}^{II}}{\partial t_{ij}^{II}} = \sum_{j,k} \delta_{jk}^{III} y_{jk}^{III} \quad (17)$$

On the second layer, the adjustment of both the center and width of the same membership function is done. Equation 18 shows the change of the center value, equation 19 shows the change of the width value.

$$\Delta m_{ij}^{II} = -\frac{\partial E}{\partial m_{ij}^{II}} = -\frac{\partial E}{\partial t_{ij}^{II}} \frac{\partial t_{ij}^{II}}{\partial m_{ij}^{II}} = \delta_{ij}^{II} \frac{2(x_i^{II} - m_{ij}^{II})}{(\sigma_{ij}^{II})^2} \quad (18)$$

$$\Delta \sigma_{ij}^{II} = -\frac{\partial E}{\partial \sigma_{ij}^{II}} = -\frac{\partial E}{\partial t_{ij}^{II}} \frac{\partial t_{ij}^{II}}{\partial \sigma_{ij}^{II}} = \delta_{ij}^{II} \frac{2(x_i^{II} - m_{ij}^{II})^2}{(\sigma_{ij}^{II})^2} \quad (19)$$

Calculated change values and center and width values are calculated as shown in equation 20 and 21. In the equations, μ_m shows the learning ratio for center value and μ_σ shows the learning ratio for width value.

$$m_{ij}^{II}(l) = m_{ij}^{II}(l-1) + \mu_m \Delta m_{ij}^{II}(l) \quad (20)$$

$$\sigma_{ij}^{II}(l) = \sigma_{ij}^{II}(l-1) + \mu_\sigma \Delta \sigma_{ij}^{II}(l) \quad (21)$$

Figure 7 shows the NF speed controller block diagram that belongs to the IM.

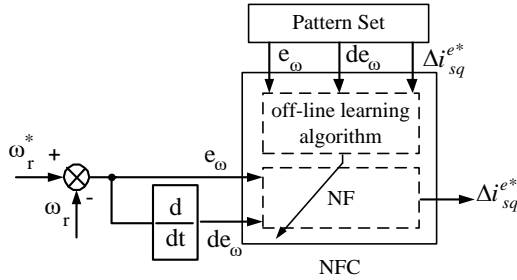


Figure 7. Neuro-fuzzy speed controller block diagram.

All controller input coefficients are defined as the speed error e_ω between the reference speed ω_r^* and the actual motor speed ω_r and as the change in speed error de_ω . Error of speed e_ω is calculated as given in equation 22. Change in speed error is calculated as given in equation 23. Output variable is chosen as the current moment component. The differential expression of the speed controllers in the computer application is given in equation 24.

$$e_\omega(t) = \omega_r^*(t) - \omega_r(t) \quad (22)$$

$$de_\omega(t) = e_\omega(t) - e_\omega(t-1) \quad (23)$$

$$I_{sq}^{e*}(t) = I_{sq}^{e*}(t-1) + \Delta I_{sq}^{e*}(t) \quad (24)$$

The reference speed required at the $\omega_r^*(t)$ t'th sampling time is the motor speed at the $\omega_r(t)$ t'th sampling time, and the motor speed error de_ω at the e_ω t'th sampling time is the change in motor speed error at the t'th sampling time and $e_\omega(t-1)$ is the change at the motor speed error at the (t-1)'th sampling time.

5. Virtual Laboratory

The main window of the program is shown in Figure 8. Above the main window, "File", "Options", "Language" and

"Help" menus are placed. Below the File menu, there are sub-menus that enable transferring the data obtained from the program to outside the program or transferring data created outside the program to the program. In the Options menu, the main parameters of the program can be arranged. In the Language menu, Turkish and English can be chosen by the user. The Help menu provides information regarding how to use the program.

The main window consists of two parts. This part provides the schematics for a diode-clamped three-level inverter circuits. On the circuit chart, which semiconductor power keys will be conducting and which ones will be cutting off during the simulation will be shown using different colors. Also, there is the SVPWM graphic which shows the reference voltage vector and PWM signals during the simulation. Furthermore, in this section, PI, PID, FL, ANN and NF options for choosing the controller and simulation control keys can be found.

On the right of the main window; there is an interface where the IM and inverter parameter values can be entered, motor's reference speed signal and the load values to be applied to the motor can be arranged. For the reference speed signal, there can be two choices: stable and variable. Furthermore, there is a similar option to choose how to load or unload the motor.

Two different graphics windows were prepared for the simulation graphics window. For the first window, as shown in Figure 9a, PI, FL, ANN and NF controllers' simulation graphics window is shown. In this window, the current, voltage, reference speed – real speed and moment graphics of the motor can be found in their respective order. The second simulation window, as can be seen in Figure 9b, is prepared for the FL controller. In this window reference speed – real speed, motor's current graphics, speed-error-input-membership-function usage, speed-error-change-input-membership-function usage, defuzzification and rule base usage graphics can be found, respectively.

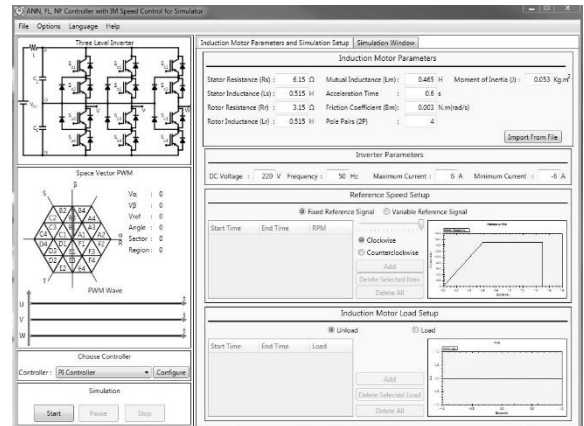


Figure 8. Main window.

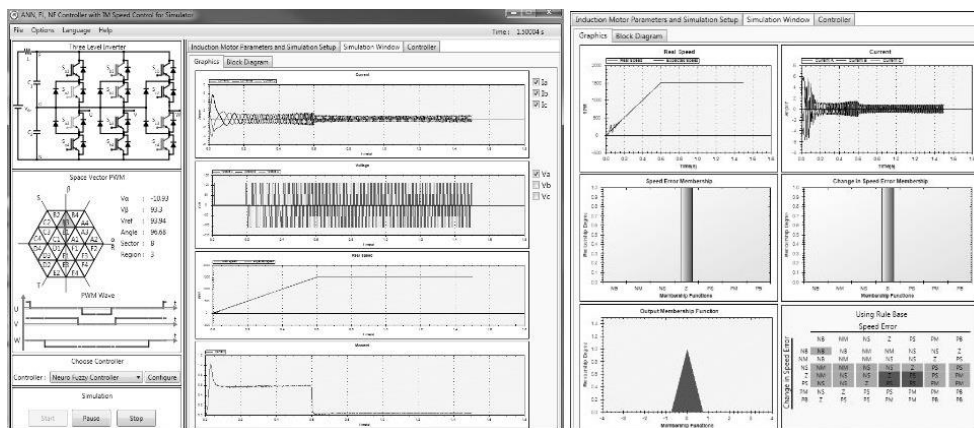


Figure 9. a) Simulation graphics window

b) FL simulation graphics window.

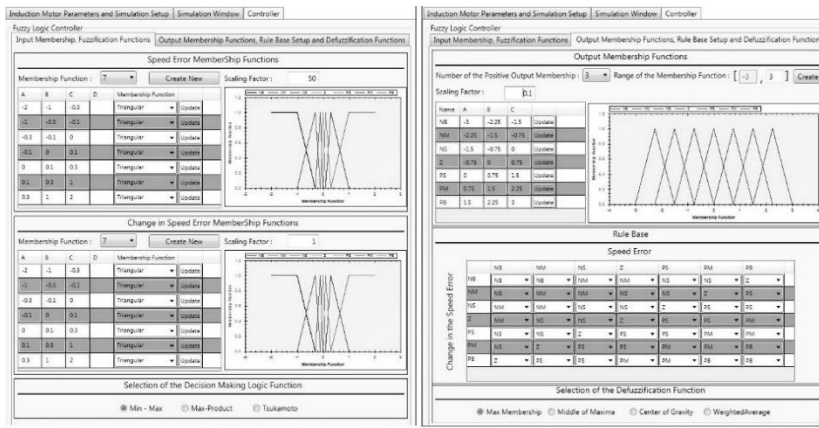


Figure 10. FL a) Input parameters b) Output parameters.

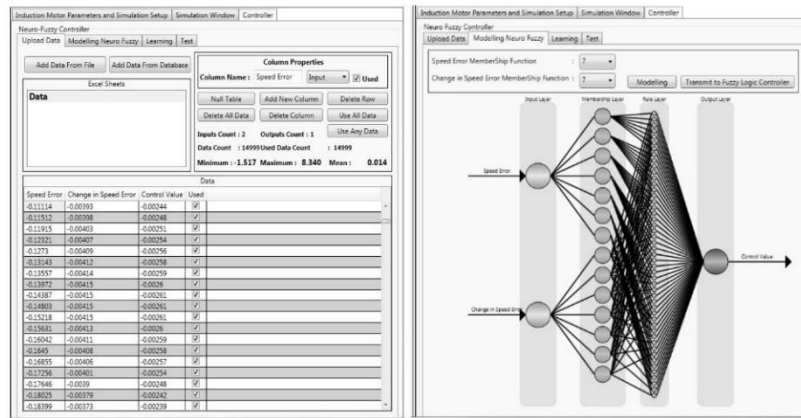


Figure 11. NF a) Data input window b) Modeling window.

Figure 10a shows the window designed to adjust the FL controllers input membership functions and choosing fuzzification method. For each membership function, four different membership function type which is triangle, trapezoid, gaussian and sigmoid.

Scaling factor parameters of the input membership functions are defined in this screen as well. Finally, in this section three different fuzzification methods that are Min-Max, Max-Product and Tsukamoto can be chosen. For output membership function of FL controller, adjustment of the rule base and choosing the defuzzification method, the window seen in Figure 10b is designed. In this window, the output membership functions are created and rule base is adjusted. Also, either one of maximum membership, average of the maximums, weight center and weight average is chosen as the defuzzification method.

To adjust the NF controller, the data input window shown in Figure 11a is used. The “Add Data from File” button on this window is used to obtain training and/or testing data from files with txt, csv, xls and xlsx or from Microsoft Access data base. It is possible to transfer data from MS Sql Server to the program via the “Add Data from Database” button. The columns in the transferred data can be erased or additional columns can be added, the lines can be erased or new lines can be added. Furthermore, the data to be used in the training or in the tests can be chosen by the user. After the last column of the added data, a column named “Used” is automatically added. The value of this column expresses whether this data will be used in the training or not. It is not necessary to add data from outside the program. “Null Table” but-ton enables creation of training and/or test data over the program.

After the data input is done, by using the window shown in Figure 11b, NF’s modelling is done. By using the “Model” button, the NF controller is modeled and is showed graphically. “Transmit to Fuzzy Logic Controller” button transfers all adjusted parameters as a result of the training to the FL controller.

After the NF controller is modeled, the training procedure is carried out via the maximum iteration number and MSE (Mean Square Error) value chosen by the user. Figure 12a shows the window designed for the training of the NF controller. If the MSE value was not decreased as targeted at the end of the training, “Resume Learning” option is selected and “Start Learning” button is clicked to resume training with the parameters from the previous training. When the training is competed using the learning window designed for the NF controller, when the modelling window is returned to, the shape of the membership function with respect to the center and width values in the nodes that are located on the second layer and show the input membership functions in the FL controller is shown to the user. Furthermore, the weight values of the connections between the rule layer which is the third layer and output layer which is the fourth and the last layer is shown to the user when hovered over with the cursor of the mouse. And after the training stage, the response of the NF controller to the training and test data and error values can be seen in the test screen shown in Figure 12b.

Menus that are similar to the NF controller are pre-pared for the ANN controller as well. Data input procedure, which is the first step in adjusting the ANN controller is done via the screen that is designed in the same way as the data input menu of the NF controller. For the second step, the menu shown in Figure 13

is used to model ANN. Here the user can add as many hidden layers as he/she likes and can also add as many cells to each

hidden layer added. For each layer, either one of the sigmoid and bipolar sigmoid or linear activation functions can be chosen.

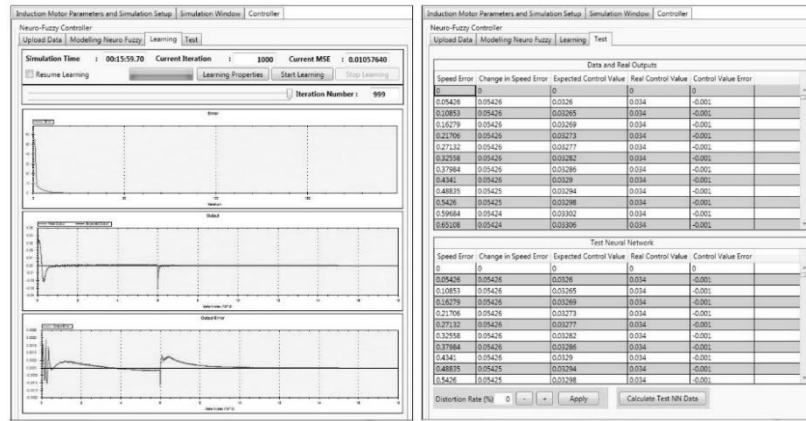


Figure 12. NF NF a) Training window b) Test window.

After the ANN controller is modeled, the training procedure is carried on by using the user chosen maximum iteration number, MSE (Mean Square Error) value, learning coefficient and momentum coefficient. By using the training menu designed for the ANN controller, after the training is done, when the modelling screen is returned to, the nodes show the parameter values of the nodes when hovered over with the cursor of the mouse, and the weight connections show the weight values in the same way. After this stage, the user can test the trained ANN by using the “Test” tab.

The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- [1] Deperlioglu, Ö., Köse, U. 2011. An educational tool for artificial neural networks. *Computers & Electrical Engineering*, 37(3): 392–402, 2011. DOI:10.1016/j.compeleceng.2011.03.010
- [2] Sevgi, L. 2006. Modeling and simulation concepts in engineering education: virtual tools. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, 14(1): 113–127, 2006.
- [3] Öztürk, N., Çelik, E. 2014. An educational tool for the genetic algorithm-based fuzzy logic controller of a permanent magnet synchronous motor drive. *International Journal of Electrical Engineering Education*, 51(3): 218–231, 2014. DOI:10.7227/ijeee.51.3.4
- [4] Potkonjak V., Gardner, M., Callaghan, V., Mattila, P., Guetl, C., Petrović, VM., Jovanović, K. 2016. Virtual laboratories for education in science, technology, and engineering: A review. *Computers & Education*, 95: 309–327, 2016. DOI:10.1016/j.compedu.2016.02.002
- [5] Keyhani, MN., Marwali, LE., Higuera, G., Athalye, G., Baum-gartner. 2002. An integrated virtual learning system for the development of motor drive systems. *IEEE Trans.on Power Systems*, 17(1): 1–6, 2002. DOI:10.1109/59.982185
- [6] Köse, U., Deperlioglu, Ö. 2015. FL-LAB v2: Design and Development of an Easy-to-Use, Interactive Fuzzy Logic Control Software System. *Applied Mathematics & Information Sciences*, 9(2): 883–897, 2015. DOI:10.12785/amis/090237
- [7] Avouris, NM., Tselios, N., Tatakis, EC. 2001. Development and evaluation of a computer-based laboratory teaching tool. *Computer Applications in Engineering Education*, 9(1): 8–19, 2001. DOI:10.1002/cae.1001
- [8] Kayışlı, K., Tuncer, S., Poyraz, M. 2013. An educational tool for fundamental DC–DC converter circuits and active power factor correction applications. *Computer Applications in Engineering Education*, 21(1): 113-134, 2013. DOI:10.1002/cae.20455
- [9] Yigit, T., Elmas, Ç. 2008. An educational tool for controlling SRM. *Computer Applications in Engineering Education*, 16(4): 268–279, 2008. DOI:10.1002/cae.20148
- [10] Koku, AB., Kaynak, O. 2001. An internet-assisted experimental environment suitable for the reinforcement on undergraduate teaching of advanced control techniques,

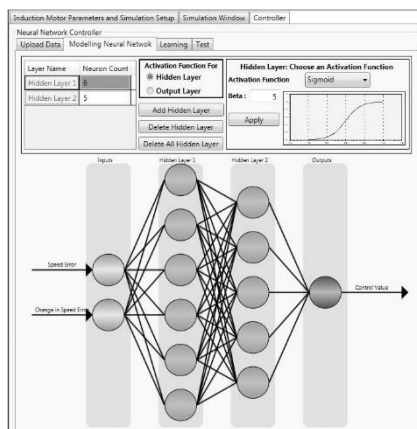


Figure 13. ANN modeling window

6. Conclusions

In this study, a virtual laboratory set was developed for the speed control of an IM being fed by three-level inverter. As a speed controller, PI, PID, FL, ANN and NF controllers were provided to the user to choose from. Before the user works with this set, he/she needs to have theoretical information regarding IM, SVPWM and speed controllers. But no detailed information; regarding how to use the set, is required before using the set. So, the users do not waste time in learning how to use the set. The set has a flexible graphics interface. The user can change the IM, inverter and controller parameters with ease and simulate IM’s working under different working conditions. The set can be installed under Windows based operating systems (XP SP3 and later) and operate.

Acknowledgements

This study was funded by SDUBAP-2465-YL-10

Conflict of Interest

- IEEE Trans. on Education, 44(1): 24–28, 2001. DOI: 10.1109/13.912706
- [11] Altas, IH., Aydar, H. 2008. A real time computer controlled simulator for control systems. *Computer Applications in Engineering Education*, 16(2): 115–126, 2008. DOI:10.1002/cae.20130
- [12] Gökbulut, M., Bal, C., Dandıl, B. 2006. A virtual electrical drive control laboratory: neuro–fuzzy control of induction motors. *Computer Applications in Engineering Education*, 14(3): 211–221, 2006. DOI:10.1002/cae.20130
- [13] Bingöl, O., Paçacı, S. 2012. A virtual laboratory for neural network controlled DC motors based on a DC-DC buck converter. *The International Journal of Engineering Education*, 28(3): 713–723, 2012.
- [14] Bingöl, O., Paçacı, S. 2010. A virtual laboratory for fuzzy logic controlled DC motors. *International Journal of Physical Sciences*, 5(16): 2493–2502, 2010.
- [15] Sobczuk, DL. 2007. Internet based teaching of pulse width modulation for three-level converters. *EUROCON The International Conference on “Computer as a Tool” Warsaw*, September 9-12: 2479–2484, 2007. DOI:10.1109/eurcon.2007.4400592
- [16] Boldea İ., Nasar, SA. 1992. *Vector control of AC drives*. CRC Press, New York.
- [17] Wai RJ., Chang, HH. 2004. Backstepping wavelet neural network control for indirect field-oriented induction motor drive. *IEEE Trans. on Neural Networks*, 15(2): 367–382, 2004. DOI:10.1109/tnn.2004.824411
- [18] Akçayol, MA., Çetin, A., Elmas, Ç. 2002. An educational tool for fuzzy logic-controlled BDCM. *IEEE Trans. on Education*, 45(1): 33–42, 2002. DOI:10.1109/13.983219
- [19] Kaiser, MS., Chowdhury, ZI., Al Mamun, S., Hussain, A., Mahmud, M. 2016. A neuro-fuzzy control system based on feature extraction of surface electromyogram signal for solar-powered wheelchair. *Cognitive Computation*, 8(5), 946-954, 2016. DOI:10.1007/s12559-016-9398-4
- [20] Sun, J., Li, Z. 2015. Development and Implementation of a wheeled inverted pendulum vehicle using adaptive neural control with extreme learning machines. *Cognitive Computation*, 7(6), 740-752, 2015. DOI:10.1007/s12559-015-9363-7
- [21] Öztürk, N., Çelik, E. 2012. Speed control of permanent magnet synchronous motors using fuzzy controller based on genetic algorithms. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 43(1): 889–898, 2012. DOI:10.1016/j.ijepes.2012.06.013
- [22] Weerasooriya, S., El-Sharkawi, M. 1991. Identification and control of a dc motor using back-propagation neural networks. *IEEE Trans. Energy Conversion*, 6(4): 663–669, 1991. DOI:10.1109/60.103639
- [23] Narendra, KS., Parthasarathy, K. 1990. Identification and control of dynamical systems using neural networks. *IEEE Trans. on Neural Networks*, 1(1): 1–27, 1990. DOI:10.1109/72.80202
- [24] Lee YH., Suh, BS., Hyun, DS. 1994. A novel PWM scheme for a three-level voltage source inverter with GTO thyristors. *IEEE Trans. on Industry Applications*, 32(2): 260–268, 1994. DOI:10.1109/ias.1994.377573
- [25] Lai, JS., Peng, FZ. 1996. Multilevel converters-A new breed of power converters. *IEEE Trans. on Industry Applications*, 32(3): 509–517, 1996. DOI:10.1109/ias.1995.530601
- [26] Nabae, A., Takahashi, I., Akagi, H. 1981. A new neutral-point-clamped PWM inverter. *IEEE Trans. on Industry Applications*, IA-17: 518–523, 1981. DOI:10.1109/tia.1981.4503992
- [27] Rodriguez, J., Lai, JS., Peng, FZ. 2002. Multilevel inverters: A survey of topologies, controls, and applications. *IEEE Trans. on Industrial Electronics*, 49(4): 724–738, 2002. DOI:10.1109/tie.2002.801052
- [28] Lin, BR., Lu, HH. 1999. Multilevel AC/DC/AC converter for AC drives. *Electric Power Applications, IEE Proceedings*. 146(4): 397–406, 1999. DOI:10.1049/ip-epa:19990253
- [29] VanDer Broeck, HW., Skudelny, HC., Stanke, GV. 1988. Analysis and realization of a pulse width modulator based on voltage space vectors. *IEEE Trans. on Industry Applications*, 24(1): 142–150, 1988. DOI:10.1109/28.87265
- [30] Celanovic, N., Boroyevich, D. 2000. A comprehensive study of neutral-point voltage balancing problem in three-level neutral-point-clamped voltage source PWM inverters. *IEEE Trans. on Power Electronics*, 15(2): 242–249, 2000. DOI:10.1109/apec.1999.749733
- [31] Yamanaka, K., Hava, AM., Kirino, H., Tanaka, Y., Koga, N., Kume, T. 2002. A novel neutral point potential stabilization technique using the information of output current polarities and voltage vector. *IEEE Trans. on Industry Applications*, 38(6): 1572–1580, 2002. DOI:10.1109/ias.2001.955552
- [32] Zadeh, LA. 1965. Fuzzy sets, in *Information and Control*. New York: Academic, 8: 338–353, 1965. DOI:10.1016/s0019-9958(65)90241-x
- [33] Elmas, Ç., Sağiroğlu, Ş., Çolak, İ., Bal, G. 1994. Nonlinear modelling of a switched reluctance drive based on neural networks. *IEEE Melecon 94, 7th Mediterranean Electrotechnical Conference*, 2: 809–812, 1994. DOI:10.1109/melcon.1994.380979
- [34] Elmas, Ç. 2011. *Artificial Intelligence Applications: Artificial Neural Networks, Fuzzy Logic and Genetic Algorithm*, Seçkin Press, Ankara, 1–424, 2011.
- [35] Elmas, Ç., Üstün, O., Sayan, HH. 2008. A neuro-fuzzy controller for speed control of a permanent magnet synchronous motor drive. *Expert Systems with Applications*, 34(1): 657–664, 2008. DOI:10.1016/j.eswa.2006.10.002
- [36] Elmas, Ç., Üstün, O. 2008. A hybrid controller for the speed control of a permanent magnet synchronous motor drive. *Control Engineering Practice*, 16(3): 260–270, 2008. DOI:10.1016/j.conengprac.2007.04.016



Brand Cities, Scent and Strategic Opinion

Ali Poyraz Gürson^{1*}, Suat Begeç²

¹ Kocaeli University, International Relations, Department of International Law, Kocaeli, Turkey
²THK University, Ankara Aeronautical Vocational School of Higher Education, Ankara, Turkey

(This article is presented orally in ICCESSEN 2017)

(First received 9 July 2018 and in final form 24 October 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.441949)

Abstract

Smelling is simply a sense that you cannot deactivate. It is our most immediate and basic sense. Cities must have smells unique to them. Coffee shops, pastries, aromatized candles and other stores that sell aromatized products have been accepted as nice smelling environments and the experiment is conducted in these locations. Some other trials are conducted in places which can be accepted as neutral in terms of the smell such as clothing and fashion stores. There are no bad smelling locations, just nice versus neutral smelling environments. While branding the cities with a brand identity, days which we will start the process by adding the smell are getting close. Strategic opinion provides advice on potential strategic priorities for brand and scent.

Keywords: Brand cities, Scent, Strategic Opinion, Citybranding

You can close your eyes, cover your ears, refuse to touch or taste but it is impossible not to get the smell that diffuses to the air. Smelling is simply a sense that you cannot deactivate. We smell in every breath that we take, up to 20.000 times a day. In order to improve it, we need to participate in some cultural activities; there are no smelling galleries, no concertos written to cover our surrounding with smell, no menus are prepared for special occasions. Still, smelling is our most immediate and basic sense (Lindstrom, 2007, p35).

If you wish, we can try to explain with some exemplifying incidents:

In an experiment conducted in Harrah's Casino located in Las Vegas, a smell was sprayed in a distinct location than the rest. For a couple of weeks, the income level of the slot machines in this area and the remaining machines was compared. The machines in the sprayed region was operating 45% more relative to the other regions. As you can guess, for the last couple of years, Harrah's Casino has spent thousands of dollars to find out whether fresh air, expanding the corridors or back supporting chairs would increase the interest towards gambling. Today, other Las Vegas casinos such as Bellagio, Venetian and Mandalay are applying similar strategies. Las Vegas Hilton took things a step further by releasing an odor produced by the neurologist Alan Hirsch. It was named as Odorant 1 and placed next to a slot machine; as a result, an increase in revenue was observed, parallel to Harrah's experiment. (Lindstrom, 2007, p110).

There is an experiment about environment aromatizing conducted in a prison located in Rotterdam, Netherlands: in a prison section where plenty of fighting happens, it has been observed that

releasing an appealing smell is instrumental in softening this hostile behaviors, turning conversations to a solution rather than the use of fists in a short period of time. (Ozan, 2016, s302).

According to the conclusions of a research conducted in 1932, a silk women's stocking was shown to 250 housewife with the options of natural (without a smell), with levanter smell, fruit smell and daffodil smell and asked to judge the stockings about their quality. The results show that 8% of the housewife's claim it is the natural one, 18% levanter smell, 24% fruit smell while the 50% stated that the highest quality is the one with the daffodil smell. Which means, even though the stockings have the same specifications in terms of production, due to their smell differences, a perception has been arisen relative to the stockings have different qualities (Güzeloğlu, 2010, s278).

In Oklahoma State University, an experiment has been conducted in a shopping mall with the supervision of Prof. Dr. Robert A. Baron. The purpose of the experiment is to observe the impact of smell in the helping behavior between people who do not know each other and smell's influence on the state of helping. The situations that requires any help was panned in a very basic manner. In the first trial, a stranger is being handed a cash and then, gets asked for some change. In the second trial, a pen is being dropped intentionally to wait some help from the target individual. There is no environment aromatizing performed special for the experiment; still, by changing the locations of the experiment, the smell conditions get differentiated. Coffee shops, pastries, aromatized candles and other stores that sell aromatized products have been accepted as nice smelling environments and the experiment is conducted in these locations. Some other trials are conducted in places which can be accepted as neutral in terms

* Corresponding author: Kocaeli University, International Relations, Department of International Law, Kocaeli, Turkey, poyraz.gurson@kocaeli.edu.tr

of the smell such as clothing and fashion stores. There are no bad smelling locations, just nice versus neutral smelling environments. The results of the experiment indicate that in locations with a nice smell, people help more to other people (Ozan, 2016, p301,302).

Now, let's talk about citybranding and brand smell. Cities must have smells unique to them. Some parts of London's Heathrow airport get aromatized by a pine odor as the smell arises a feeling of open air rather than an indoors location feeling. Once again, some companies are utilizing the refreshing effect of the cologne smell. With this, companies enable their employees to perform data input to computers in a more dynamic manner, enabling them to be more fast-paced and error-free, in the process (Ozan, 2016, p252).

As it can be understood from the examples, while branding the cities with a brand identity, days which we will start the process by adding the smell are getting close. Strategic opinion provides advice on potential strategic priorities for brand and scent.

References

- Güzeloğlu, P. (2006) "Yaşam Tarzlarının Satın Alma Kararı Süreci Üzerindeki Rolü", Atatürk Üniversitesi İktisadi İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 21 (2).
- Lindstrom, M. (2007), "Duyular ve Marka", İstanbul, Optimist.
- Ozan, V. (2016) "Kokular Kitabı", İstanbul, Everest Yayınları.



Patulin Contamination in Fruit Juices and Its Control Measures

Ahmet Erdoğan², Dipak Ghimire², Mustafa Gürses², Bülent Çetin², Alper Baran^{1*}

¹ Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, Gıda Kalite Kontrol ve Analizi Programı, Erzurum, Türkiye

² Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

(First received 19 June 2018 and in final form 23 October 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.434750)

Abstract

Patulin is a mycotoxin produced by some *Penicillium*, *Aspergillus*, and *Byssoschlamys* mold species. It has been found to impose many adverse health effects, and frequently detection in commercial fruit juices and apple products makes it a public health concern. The most important organism responsible for the patulin contamination in apple and derived products is *Penicillium expansum* (*P. expansum*). There are many studies on inhibition of *P. expansum* growth in apples/fruits and reduction of patulin contamination in fruit products, however, it remains as a major contamination problem in these products all around the world. The contamination of Patulin in apple and other fruit derived products could be prevented by using of various physical, chemical, and biological control methods. The preventive measures such as Good Pre-harvest and Post-harvest Practices in combination with processing hurdles could be the best solution to avoid the contamination. Researches and development to improve the current technologies, understanding and optimization the novel technologies also could serve the best solutions to eliminate the problem.

Keywords: Patulin, fruit juice, molds, *Penicillium expansum*.

1. Introduction

1.1. Patulin

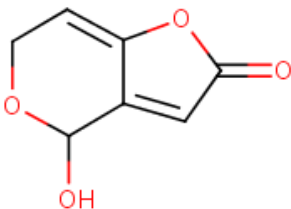


Figure 2. D structure of patulin

Patulin is a fungal secondary metabolite that produced by some *Penicillium*, *Aspergillus* and *Byssoschlamys* mold species. It was originally isolated from *Penicillium patulum* (now *Penicillium griseofulvum*), later found to be produced by other fungi species too (Jha, 2016). This toxin had been originally discovered as a water-soluble broad spectrum lactone antibiotic in 1940 (Moake et al., 2005), but during the 1960s it was found to be toxic to biological systems comprising of bacteria, mammalian cell cultures, higher plants, and animals. The adverse effects of patulin in biological systems are genotoxicity, carcinogenicity, embryotoxicity, and teratogenicity, immunotoxicity, and genotoxicity (Hayes et al., 1979; C. S. Reddy et al., 1979;

Selmanoğlu, 2006). Regarding the carcinogenicity of this toxin, the International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified it in Group: 3, not classifiable as to its carcinogenicity to humans.'

The level of Patulin in food is regulated in many countries, including the European Union (EU) at the levels of 50 µg/kg in fruit juices and apples, 25 µg/kg in solid apple products and 10 µg/kg in apple-based products intended for infants (EU, 2003). Its provisional maximum tolerable daily intake (PMTDI) has been set to 0.4 µg/kg/day by Joint FAO/WHO Food Standard Program, CODEX Committee on Contaminants in Food (Alimentarius, 2017).

1.2. Patulin producers

Penicillium expansum is a common spoilage mold in apple and other fruits. But some other molds from the genus *Aspergillus* and *Byssoschlamys* e.g., *Byssoschlamys nivea* (Dombrink-Kurtzman et al., 2006; Roland et al., 1984), *Aspergillus clavatus* (Lovett et al., 1978) have been found to produce patulin in varieties of fruits, also. *Penicillium expansum* is capable of producing patulin in a variety of fruits including apple, apricot, kiwi, peaches, and plum (K. R. Reddy et al., 2010). Chunmei et al. (2013) reported that the *Aspergillus* and *Penicillium* molds (*Aspergillus sydowii*, *A. oryzae*, *Penicillium expansum*, *P. purpurogenum*, *P. chrysogenum*, *P. purpurogenum*, *P. griseofulvum*, *P. roqueforti*, *P. miczynskii*) in grapes can produce the patulin in Potato Dextrose Broth (PDB).

Fruits are liable to spoilage and patulin contamination by

¹ Corresponding Author: Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, Gıda Kalite Kontrol ve Analizi Programı, Erzurum, Türkiye, alper.baran@atauni.edu.tr

toxigenic fungi (Chunmei et al., 2013). The internal (seed cavity) and external parts (surface) of fruits are host for a variety of molds. In apple, *P. expansum*, *A. flavus*, *A. Pullulans*, *Botrytis cinerea*, *Byssosclamys nivea*, *Cladosporidium spp.*, *Mucor spp.*, *Alternaria spp.*,

Rhizopus spp. etc. are the most encountered mold species (Cunha et al., 2014; Tournas et al., 2009). Among the many pathogenic fungi which are commonly associated with spoilage of fruits and fruit products, *Penicillium expansum* is in the center of research interests because of its ubiquitous nature within agricultural environments. And also, it's well known that it can be contaminate the various food products. It is a causative agent for a devastating fruit disease 'blue mold spoilage' and it has a high capability to produce patulin in spoiled fruits (Wright, 2015). Fruit and fruit products including apples, apricots, grapes, pears, peaches, sour cherry, black currant, orange, pineapple, strawberry, cranberry, and passion fruit etc. are susceptible to possibly contamination from this microorganism (Moake et al., 2005). In some particular cases, spoiled apples have been found to contain an extremely high level of patulin; concentrations ranging from 800–12.500 ppb (K. R. Reddy et al., 2010), 0.002-113.343 ppm (Beretta et al., 2000), 1.01-120.40 ppm (Celli et al., 2009) in rotten tissues.

Over the years, many studies have been carried out to understand the microbial community, their ability to produce patulin in fruits and derived products using a variety of models; mostly on apple and in vitro models. The level of mold growth and subsequent production of patulin can vary depending on the types of the fruit, toxigenic properties of mold caused the

contamination (Karina Juhnevic, 2011; Morales et al., 2008; Paster et al., 1995; K. R. Reddy et al., 2010; Salomao et al., 2009; Tournas et al., 2009) and environmental factors such as water activity, temperature nutrients, pH and acid contents, texture of the fruit, storage air composition etc. (McCallum et al., 2002; Salomao et al., 2009). However, as already discussed above, the type of invading fungi and level of patulin production in fruits are variable depending on environmental factors and physicochemical properties of the fruit (Cunha et al., 2014; S. Marín et al., 2006; Salomao et al., 2009; Sommer et al., 1974) and thus, the presence of patulin-producing fungi does not always ensure the presence of patulin in fruit and fruit products (Moss, 2008). Nevertheless, the interaction between the causative agents, the physicochemical properties of the host and external environment seems to play important role in patulin production by molds in the fruits/apple.

1.3. The occurrence of patulin in fruits and fruits derived products

The contamination of Patulin in fruit and fruit-derived products, especially in apple and derived products is very common worldwide. A list of Patulin level recorded in fruits and fruit products during 2000-2011 summarized by Sonia Marín et al. (2011). This list show that the few records from Turkey, Iran, and Italy, and one record from Spain. We've tried to give a summarized view on the status of Patulin contamination of fruit and derived products in the Table 1.

Table 1. Some selected records of incidence of patulin in fruits and derived products

Fruit Products	Country	Total positive samples	Range (ppb) ^a	>50 ppb ^b	Mean (ppb) ^c	References
Apple juices Nectars, jams, Baby foods Concentrates- Apple Pear peach	Spain	7.1%	6.0	0	ng	(Sonia Marín et al., 2011)
		0	-	0	ng	
		42.4%	74.4	5/34	ng	
		50.0%	126.9	5/10	ng	
		26.7%	21.3	0	ng	
Apple juice; Organic conventional	Belgium	12.3%	122.6	2/65	8.8±17.8	(K. Baert et al., 2006)
		13.3%	15.6	0/65	4.1±2.1	
Apple, orange and grape juice	South Korea	87.5%	30.9	0/65	ng	(Cho et al., 2010)
Fruit juices	Serbia	51.40%	65.4	1/142	4.3 ± 8.6	(Torovic et al., 2018)
Apple juice	Japan	2.1%	15.0	0/140	8±3	(Watanabe et al., 2005)
Apple based drinks	Brazil	3%	7.0	0	ng	(Iha et al., 2008)
Apple Juice	Tunisia	64.28%	122.3	12/42	45.71±6	(Zouaoui et al., 2015)
Apple juice	Quatar	100%	82.2	25%	35.37±1.6	(Hammami et al., 2017)

Baby apple juice	Quatar	100%	61.3	50%	30.67± 6.7	(Hammami et al., 2017)
Apple Juice	Turkey	25%	281.4	18.75 %	ng	(Oskay, 2012)
Apple Juice	China	87.4%	94.7	16%	20.4	(Yuan Yuan et al., 2010)
Commercial apple products	India	18%	112.2	ng	ng	(G. S. Chandra et al., 2016)
Apple Juice	China	100%	78	4/198	ng	(Y. GuoZhou et al., 2013)
Mixed Juice	Tunisia	50%	55.7	2	28.5±3.9	(Zouaoui et al., 2015)
Apple based beverages (retail)	USA	23%	2700	11.3%	226.0±85.4	(Harris et al., 2009)
Apple cider (from cider mills)	USA	18.7%	473	2.2%	36.9±7.2	(Harris et al., 2009)
Pear Juice	Tunisia	47.6%	231	9/42	62.5±12.3	(Zouaoui et al., 2015)
Apple Juice	Iran	100%	173	3/8	71.87±25.26	(Azizi et al., 2013)
Apple leather	Iran	100%	2559	32/35	620	(Montaseri et al., 2014)
Apple and pear product	Tunisia	22.4%	889	48/24	89 ± 13.6 ^d	(Zouaoui et al., 2015)
Apple juice	Portugal	44.4%	45.77	0/9	ng	(Cunha et al., 2014)
Tomato Products		35.7%	47.72	0/35		
Dried Fig	Turkey		151.6		ng	(Karaca et al., 2006)
Dried longans	China	90.4%	194.3	11/21	68.4	(Ji et al., 2017)
Dried figs	China	61.9%	278.9	12/21	87.6	
Concentrated juice	Tunisia	80%	889	12/30	158.1±46.5	(Zouaoui et al., 2015)
Pear Jam	Tunisia	43.7%	554	4/16	123.7±4	(Zouaoui et al., 2015)
Apple Jam	Tunisia	33.3%	554	4/15	302±9.6	(Zouaoui et al., 2015)

(^a) maximum concentration reported.

(^b) number or percentage of samples containing more than 50 ppb patulin.

(^c) patulin mean concentration in the total analyzed samples.

(^d) mean patulin concentration of the positive samples only.

ng- not given

2. Control of Patulin Contamination in Fruit and Fruit Products

Surface and cores of fruits indigenously contain a diversity of microorganisms including the patulin producing species. However, the infection by these microorganisms and patulin production occur only after the available molds find a way through the protective layer of skin or seed cavity to the soft tissue. The major causes of this type of infection are insect infestation, diseases, and physical hazards. Therefore, the best way to avoid the patulin contamination in fruit products is to avoid

www.ejosat.com ISSN:2148-2683

the pest infestations and physical hazards when in the orchard, during harvesting, transportation, and storage.

The utmost important way to avoid contamination of patulin in fruit and fruit-derived products is Good Agricultural Practices (GAPs) and Good Manufacturing Practices (GMPs) during processing and production. In the context of reducing the hazardous level of microorganisms and their toxins, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) has recommended a set of good agricultural and manufacturing practices. The measures start from implementing good commercial practice and disease control measures in the orchard. Precautions during harvesting and transportations such as handling the fruits carefully to minimize the physical damage and contamination by soil, carefully selecting the fruits intended for immediate marketing, processing, and long-term storage, careful monitoring of storage conditions such as humidity, temperature, gas composition and rot damage during storage are important. In the processing of plant, GMP such as quality inspection of the fruits before processing, sorting to remove damaged fruits, pressure washing the fruits are some of the practices which help

to minimize the contamination by the toxin (Alimentarius, 2003).

Storage parameters such as temperature, humidity, and air composition can affect the spoilage levels of stored fruit by *P. expansum* and subsequently the Patulin content of products as indicated in many studies. Controlled Atmospheric (CA) storage has been found to be effective in controlling the mold growth and patulin production; the low oxygen content (1.5-2.5%) and high carbon dioxide (up to 3%) has been seen to be a promising environment for long-term storage (Karina Juhnveica, 2011; Paster et al., 1995). Although CA storage gives the opportunity to store apples for long period, the risk of mold growth and patulin contamination also increases with increased storage time. CA stored apples have been found to increase patulin level in juice as compared to juice prepared from freshly harvested/picked apples and also, the increased deck storage time before processing causes a significant increase in patulin level in apple juice (Katleen Baert et al., 2012).

The major part of the patulin which is present in fruits is removed or degraded during processing (Bandoh et al., 2009; Gökmen et al., 2001; Moss et al., 2002; Sydenham et al., 1995). Processing steps such as sorting and grading, washing, depectinization, pasteurization, fermentation etc. can significantly remove the patulin from the juice. Acar reported that the patulin found in the fruit decreased by 54% using washing methods. Acar et al. (1998) reported that the level of patulin found in the fruits decreased by more than 54% using high-pressure water washing of the fruits, clarification, and filtration of the juice. It was demonstrated that removal of the decayed part and washing significantly reduces the patulin (Bandoh et al. (2009)). Also according to this study selecting spoiled fruits and removing spoiled parts could be a cumbersome work to perform in factory-scale processing. Alcoholic fermentation during cider processing has been shown to degrade the patulin completely. The efficiency of fermentation to remove patulin has been found to be affected by the yeast strain used and fermentation conditions (Moss et al., 2002; Stinson et al., 1978).

Apart from the above-mentioned methods which are the integral part of a fruit product production chain, there are many other methods which can control the growth of *P. expansum*, other toxigenic molds and subsequent patulin production as well as remove/degrade patulin which is already present in fruit juices. Some of the widely studied and promising methods are described below.

2.1. Biological Control measures

The biological control measures including both the prevention of growth and patulin production by fungi as well as removal of the patulin from products are using microorganisms and their enzymes. Several antagonist microorganisms and their extracts to inhibit mold growth and patulin production have been successfully tested in apples and laboratory culture media by many researchers. Successfully using of antagonist yeasts; *Pichia caribbica* (Cao et al., 2013), *Torulaspora delbrueckii* and *Candida membranifaciens* in combination with silicon (Ebrahimi et al., 2012), (Farahani et al., 2012), *Cryptococcus albidus* KKUY0017 and *Wickerhamomyces anomalus* KKUY0051 have been reported. Some Lactic Acid Bacteria (LAB) and their cell-free supernatants and peptides have also been found to inhibit *P. expansum* and other patulin producing molds (Gourama, 1997; Luz et al., 2017). Dip treatment of *Pseudomonas fluorescens* isolates cell suspension (1×10^8) on McIntosh and Spartan apples just before dip treatment with *P. expansum* spore suspension (1×10^4) have been shown to inhibit the mold growth on apples at

commercial cold storage. The inhibition obtained by these *P. fluorescens* isolates (isolate 1-112, 4-6 on McIntosh and 2-28 on Spartan) have been reported to be comparable with the commercial fungicides (BioSave and Scholar) tested in that study during commercial cold storage at 10C. The proposed mechanisms of inhibition are the competition for the nutrients and space and production of metabolites which inhibit the spore germination and mycelial growth (Wallace et al., 2017). Similarly, Zhou et al. (2001) have successfully achieved the control of *P. expansum* and *Botrytis cinerea* using *Pseudomonas syringae* (*P. syringae*) isolates (MA-4, MB-4, MD-3b, and NSA-6) during 28 days of storage at 40C. They have also reported that the efficiency of *P. syringae* MA-4 applied by dip treatment on 'Empire' and 'Delicious' apples was more pronounced than BioSave™ (a commercially available biofungicide) of under controlled atmospheric conditions. The concentrations used for this experiments were 1×10^7 cfu/ml *P. syringae* and 1×10^3 spores/mL of the molds spores suspension (Zhou et al., 2001). The combination of antagonists with physical and chemical control agents has been found to be more efficient than if the only a single agent is used (Ebrahimi et al., 2012; Hossein Ahari Mostafavi et al., 2011).

Efficient removal of patulin from fruit juices using yeasts, bacteria and their extracts or supernatants and molds have also been reported by some researchers (Hatab et al., 2012). Hatab et al. (2012) have reported that patulin is removed by both live and dead cells of the LAB and the removal of the patulin was dependent on specific temperatures for specific strains. The lower level of patulin in the medium has been found to increase the efficiency of removal. Yuan et al. (2014) reported that the patulin from juice containing 100 ppb decreased by 88% with the using of 49 g/L of inactivated *Alicyclobacillus* spp, And also, X. Zhang et al. (2016)) reported that they have removed of patulin from media containing as much as 500 ppb patulin by using a non-patulin-producing strain of *Byssoschlamys nivea* (FF1-2). In another study, caustic treatment of cider yeast biomass was also found to be effective in removing patulin from fruit juice. Immobilizing the biomass in Ca-Alginate was superior in removing patulin with optimal operating pH of 4.5 (Caixia GuoYue et al., 2013).

The mode of action for growth inhibition and patulin removal is not understood adequately, however, it has been given foresight by some researchers. Initially, the inhibition of patulin production might be due to competition for the space and nutrition available, production of biologically active compounds by antagonist rivals, direct predation of mold spores and hyphae by antagonists microorganism (Pimenta et al., 2008), induction of pathogenesis resistant protein accumulation in fruits (Quaglia et al., 2011) etc. Zheng et al. (2017) have reported that inhibition of toxin production by *P. expansum* co-inoculated with antagonist yeast is due to the inhibition of mycellial growth of *P. expansum* by the antagonist. The primary mechanisms of biological removal of patulin proposed are; the biosorption of patulin by microbial cells (C. Guo et al., 2012; Caixia GuoYue et al., 2013; Wang et al., 2015), degradation of patulin by microbial enzymes (R. Zhu et al., 2015), patulin-glutathione adducts or reaction of patulin with thiol group present in protein extracts and therefore destroying its functional properties (Folger, 2014; Luz et al., 2017). The presence of patulin in growth media induces the synthesis of patulin degrading enzymes in patulin resistant/degrading yeasts (Zheng et al., 2016; R. Zhu et al., 2015).

As like the mechanism of inhibition or degradation, degradation products are also not well understood. However, some degradation products have been characterized so far. Patulin

is degraded to E-ascladiol and Z-ascladiol by *Saccharomyces cerevisiae* (Y. Chen et al., 2017; Moss et al., 2002), to hydroascladiol by *L. plantarum* (Hawar et al., 2013; Zheng et al., 2016), desoxyapatulinic acid by *Rhodosporidium paludigenum* which is significantly less toxic than the parent molecule (R. Zhu et al., 2015).

2.2. Chemical Control Measures

Many chemical substances have been successfully tested for their antifungal properties against *P. expansum* and other patulin producing molds. Application of phenolic compounds like quercetin, umbelliferone, and ferolic acid on Granny Smith and Golden delicious apples by dip and wound application (Sanzani et al., 2009). Isothiocyanates bioactive packaging in the concentrations of 50, 100 and 200 ppb (Saladino et al., 2016) have been found to be effective in controlling *P. expansum* on apples. Monoterpenoids and essential oils from plants extracts (Kadoglidou et al., 2011), garlic extract on PDA and garlic vapor exposure on apples have shown significant inhibition of *P. expansum* growth (Ikeura et al., 2011). Significant inhibition in the rate of spore germination of *P. expansum* inoculated in apples and pears by exogenous potassium phosphite have been reported by Lai et al., 2017. β -aminobutyric acid (C. Zhang et al., 2011), gamma-aminobutyric acid and beta-aminobutyric acid (Fu et al., 2017) have also been reported. Boric acid (Lai et al., 2016), potassium sorbate, and sodium propionate have also been successfully applied to control *P. expansum* growth and patulin production (Lennox et al., 1984). Sodium hypochlorite and hydrogen peroxide have been found to inhibit the *P. expansum* spore germination and mycelia growth (Cerioni et al., 2013; L. Chen et al., 2004). Similarly, acetic acid wash treatment (2-5%) have been found to be effective against *P. expansum* growth in apples (L. Chen et al., 2004). Acetic acid vapor treatment (6 microliters/L) for 24 hours has also been effective against *Penicillium* sp. and *Botrytis cinerea* (Fotouh, 2009) in apples.

Ozone treatment of apple juice has also been found effective in removing patulin. Hakan Karaca (2009) have demonstrated that ozone treatment at the residual concentration of 0.19 mg/L is enough to remove more than 98% of patulin from media containing 250 ppb patulin. The effect of different metal ions on the efficiency of ozone to degrade patulin has also been reported in the same study. Manganese had been found to have inhibitory effect and aluminium, copper, zinc, and calcium, a promotive effect on the degradation of patulin. This indicates that the various metal ions juice samples could affect the efficiency of the degradation process (Hakan Karaca, 2009). Similarly, degradation of patulin by ozone treatment has been demonstrated in other studies, too (Cataldo, 2008; Julius, 2010). Ascorbic acid and ascorbate which are naturally present in apple have been found to reduce the patulin in the apple juice but the reduction has low without added ascorbic acid (Drusch et al., 2007; Fremy et al., 1995; Yun et al., 2008). However, the ascorbic acid in the presence of light and oxygen has been reported to cause rapid degradation of patulin. Free radicals produced by metal oxidation of ascorbic acid and free metal ascorbate complex has been attributed to the degradation of patulin (Drusch et al., 2007). Sulfur dioxide was also used in some studies and some contradictory results were reported. Burroughs (1977) reported that SO₂ at level of <200 ppm, which is the maximum permitted limit in use in food applications were not effective in degrading patulin. The researcher reported that 2000 ppm of SO₂ treatment for 2 days was able to degrade 90% of 15ppm patulin (Burroughs, 1977). However, Ough et al. (1980) have reported that adding 100 ppm of patulin in grape juice containing 25 ppm has caused 54%

reduction in patulin after only 15 minutes concentrations (Burroughs, 1977; Ough et al., 1980). Since the concentration of patulin used in these studies is so high which are unlikely to present in fruit juices in the market, the lower concentration of SO₂ might also be useful for patulin reduction in fruit juices.

2.3. Physical Control measures

Irradiation has widely been studied for its ability removal of patulin from in fruit juices. Gamma rays and UV-lights have been found to be effective as demonstrated in many studies (Assatarakul et al., 2012; S. Chandra et al.; Žegota et al., 1988; Y. Zhu et al., 2014). The efficiency of UV-radiation was negatively affected by suspended particles, tannic acids in juices and ciders and increased by fructose (Tikekar et al., 2014). Malic acid, lactic acid, and ascorbic acid, which are the organic acids predominantly present in apple, have been shown to inhibit the radio degradation of patulin in an aqueous medium. No information of degradation products could be found. Although, the degradation product is not well understood, G. S. Chandra et al. (2016) have reported that the UV-C irradiated apple juice which contained 200 ppb patulin had significantly lower toxic effect (cell viability 81.64%) on human peripheral blood cells as compared to the UV-C untreated juice (cell viability 43.6%) which indicates that the degradation products is less toxic than patulin.

Adsorption removal of patulin from apple juice has also been widely studied and shown a great potential for use in industrial scale. Adsorbent materials prepared from chitosan e.g., using magnetic chitosan (chitosan mixed with Fe₃O₄), adsorption of up to 19 mg patulin per gram of the adsorbent with recovery of adsorbent more than 99.5% have been reported by Luo et al. (2016). In an another study, inactivated *Candida utilis* CICC1769 strain immobilized in chitosan nanoparticles was able to remove 91.5% of patulin from juice containing 500 ppb at 200C during 15 hours of treatment and the amount of the adsorbent used was just 0.5g/L (Ge et al., 2017). In all the above-mentioned studies, no significant changes in quality parameters of juice have been observed.

Similarly, several reports are available on the use of activated carbon to remove patulin from apple juice. Some researchers have reported that the using of activated carbon has negative effects on quality of juice (Bahram Fathi-Achachlouei, 2007; C. Kadakal et al., 2002), but this is not always the case. The method of carbon activation has been found to significantly affect the quality of juice treated with activated carbon; the steam activation has been found to remove patulin more efficiently and without significant effect on quality parameters of juice with compared to acid wash activated carbon (Leggott et al., 2001). Another simple solution might the entrapping activated carbon in calcium-alginate beads. This method has been found to be efficient in removing patulin from apple juice and without significant effects on quality parameters (Yue et al., 2013). The mechanism of removal patulin was adsorption of patulin in micropores formed during the activation process and different activation process result in different pore sizes and their distribution in the material (Leggott et al., 2001).

High Hydrostatic Pressure, which is a non-thermal food processing method, has also been found to be effective in removing patulin from apple juice (Avsaroglu et al., 2015; Luo et al., 2016). But the knowledge of the degradation product is lacking.

3. Conclusions

Patulin contamination in fruit juices is a serious quality and consumer safety problem. Many plants, animal, and microbial study have concluded its adverse health effects and thus the suitable and adequate measures to control its presence in fruits' products are necessary.

To avoid the patulin contamination in fruit products, control measures should be implemented throughout the entire product chain, i.e. from the orchards itself to the processing and distribution. The physical damages caused by insect infestation and poor handling while in orchard, harvesting, transportation, storage etc. could allow the pathogenic molds to infect the fruit and start spoilage. Application of Good Pre-harvest and Post-harvest Practices could limit the physical damages and insect infestation, and subsequently infections by toxigenic fungi and patulin production. Good Commercial Practices (GCPs), Good Agricultural Practices (GAPs) in orchards, and Good Manufacturing Practices (GMP) during juice manufacturing are the most prominent solutions as suggested by FAO (Alimentarius, 2003) and is clearly evident in many studies. Carefully designing the storehouse parameters (temperature, humidity, CO₂ and O₂ level) could reduce the incidence and extent of molds in stored apples (Karina Juhnevcica, 2011; Morales et al., 2008; Paster et al., 1995; K. R. Reddy et al., 2010). Use of fungicides is also a good preventive measure but there are issues with chemical fungicides such as a residue and their toxicity, resistance development by the fungal strains, and impact on environment etc. However, this could be solved by the rotational use of fungicides or combination with another suitable fungicide or antagonist organisms (Errampalli et al., 2004; Zhou et al., 2002).

Different processing steps of apple juice production could significantly remove contaminants from fruit and the final product. Pressure washing, sorting, removing spoiled parts are the important steps of processing which could remove patulin from the spoiled fruits (Bandoh et al., 2009; Gokmen et al., 1998; Sydenham et al., 1995). However, some operations like sorting out the spoiled fruits and removing spoiled parts from the bulk might be labor intensive and might not be economically or technically feasible for all processors and may increase waste material. Clarification, centrifugation, and pasteurization also contribute significantly to the removal of patulin (Acar et al., 1998). But if the extent of spoilage and patulin content is high in raw materials, these processing steps might not be enough and further degradation and removal are required. However, whatever be the secondary measures to alleviate the problem, the primary step is to prevent the problem to occur in the first place i.e. the fruits to be used for juice and other product manufacturing should be free of spoilage.

Biological agents like live and dead microbial cells, enzyme, proteins and culture extracts of yeasts and LAB have been also shown to be a promising.

Enzymatic degradation, fermentation and adsorption by yeast, LAB and other microorganisms are the mechanisms involved in degradation or removal of patulin from fruit juices by biological agents (Hatab et al., 2012; Hawar et al., 2013; Moss et al., 2002; Y. Yuan et al., 2014; Zhou et al., 2001). The use of biological agents does not impart significant changes in quality too. However, the mechanisms of patulin removal have been illucidated to some extent, a thorough knowledge of the process is lacking. Further, an ideal condition for the efficient use of biological agents is difficult to obtain because the factors like pH of the medium, temperature, incubation time, microbial strain and concentration (Hatab et al., 2012), pre culture conditions (R. Zhu et al., 2015) affect the efficiency of removal or degradation. Also,

the breakdown products and their toxicity are poorly known although some progress has been made in recent years in understanding the process. So, further work is required to fully understand the mechanisms and safety of these methods as well as to develop an optimal set of parameters to use in fruit juice industry.

Use of adsorbents like activated carbon and chitosan resins are other promising solutions. Adsorbent materials like activated carbons (C. Kadakal et al., 2002) and modified chitosan resins have been found efficient in removing patulin from fruit juices in laboratory conditions. The use of modified chitosan resins like thiouria modified chitosan resin, magnetic chitosan have shown good efficiency of patulin removal and these adsorbents seem to have no significant effects on juice quality too (Anene et al., 2016; Ge et al., 2017; Leggott et al., 2001; Liu et al., 2015; Luo et al., 2016). The mechanism of removal is also quite clearer compared to other methods and there is no risks of degradation products' toxicity if the adsorbent is selected carefully and sufficiently recovered from the juice (Luo et al., 2017).

Thermal pasteurization, which is a processing step of apple juice production could reduce patulin from fruit juices to some extent. But, given the stable nature of the patulin at lower pH, thermal pasteurization alone could not be considered effective in removing patulin from fruit juices (Acar et al., 1998; Ç. Kadakal et al., 2003). However, non-thermal processing such as Irradiation (UV, Pulsed light, and gamma irradiation) and high hydrostatic pressure could be effective in removing patulin from apple juices (Assatarakul et al., 2012; Avsaroglu et al., 2015; G. S. Chandra et al., 2016; S. Chandra et al.; Funes et al., 2013; Y. Zhu et al., 2014). In fact, UV-pasteurization is already in use for apple cider pasteurization. It has been have reported that UV pasteurized cider had lower patulin content compared to conventional heat pasteurized ciders (Harris et al., 2009). The feasibility of the application, importantly the cost factor; as these methods require highly specialized equipment, may be the limiting factor for small-scale juice processors and again, the breakdown products and their toxicity are poorly known.

Use of chemical substances to control the patulin in fruit products has also been studied widely. Using of fungicides is already a commonly used method to prevent fungal growth and subsequent patulin production on fruit commodities. Substances like plant extracts and volatiles, phenolic compounds like isothiocyanates that are natural components of plants and apples are itself are also effective in controlling the growth of toxigenic molds in fruits and their uses are safe. Many of the chemicals which are allowed in food processing like ascorbic acid, SO₂, hydrogen peroxide and others like ammonia and potassium permanganate also degrade the patulin (Drusch et al., 2007; Fremy et al., 1995; Hakan Karaca, 2009). But there is an inherent problem with chemical substances; there use in food processing is vigorously controlled and attracts too much attention. Also, the use of the chemicals only for reducing mycotoxin in juices might not be allowed in food laws. In addition, the degradation products and their toxicity are poorly understood. So, further studies are required to understand the mechanism and degradation products, optimal conditions and feasibility of application in industrial scale.

In conclusion, there are numerous substances and methods which can inhibit the growth of patulin producing fungi in fruits and remove patulin from fruit juices. Some of them have potential for wide application too, however, they could not be applied in all scale and types of processing as an ideal solution because the factors such as, variations in the microbial strains,

physicochemical properties of the fruits and juice matrices, concentration of patulin in juice, environmental conditions etc. affect the efficiency of any method to inhibit the mold growth or remove patulin from juices. This is rather a multifaced problem and should be addressed by all the stakeholders of the apple juice production chain; from the apple farmers, transporters and storehouses to the processors, juice distributors, and quality control and health agencies too. Hurdle approach, GAPs, GMPs, regular monitoring, continuous research, and development to improve and understand the existing and emerging technologies could serve this purpose the best.

References

- Acar, J., Gökmen, V., Taydas, E. E. 1998. The effects of processing technology on the patulin content of juice during commercial apple juice concentrate production. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A* 207(4), 328-331.
- Anene, A., Hosni, K., Chevalier, Y., Kalfat, R.Hbaieb, S. 2016. Molecularly imprinted polymer for extraction of patulin in apple juice samples. *Food Control* 70(Supplement C), 90-95.
- Assatarakul, K., Churey, J. J., Manns, D. C., Worobo, R. W. 2012. Patulin reduction in apple juice from concentrate by UV radiation and comparison of kinetic degradation models between apple juice and apple cider. *Journal of Food Protection* 75(4), 717-724.
- Avsaroglu, M. D., Bozoglu, F., Alpas, H., Largeteau, A., Demazeau, G. 2015. Use of pulsed-high hydrostatic pressure treatment to decrease patulin in apple juice. *High Pressure Research* 35(2), 214-222.
- Azizi, I. G., Rouhi, S. 2013. Determination of patulin in fruit juices and compote of apple and pear. *Toxin Reviews* 32(3), 39-42.
- Baert, K., De Meulenaer, B., Kamala, A., Kasase, C., Devlieghere, F. 2006. Occurrence of patulin in organic, conventional, and handcrafted apple juices marketed in Belgium. *Journal of Food Protection* 69(6), 1371-1378.
- Baert, K., Devlieghere, F., Amiri, A., De Meulenaer, B. 2012. Evaluation of strategies for reducing patulin contamination of apple juice using a farm to fork risk assessment model. *International Journal of Food Microbiology* 154(3), 119-129.
- Bahram Fathi-Achachlouei, A. A.Z., Y. Assadi, Hesari J. 2007. Reduction of patulin content in apple juice concentrate using activated carbon and its effects on several chemical constituents. *Journal of Food, Agriculture & Environment* 5(1), 12-18.
- Bandoh, S., Takeuchi, M., Ohsawa, K., Higashihara, K., Kawamoto, Y., Goto, T. 2009. Patulin distribution in decayed apple and its reduction. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63(4), 379-382.
- Beretta, B., Gaiaschi, A., Galli, C. L., Restani, P. 2000. Patulin in apple-based foods: occurrence and safety evaluation. *Food Additives and Contaminants* 17(5), 399-406.
- Burroughs, L. F. 1977. Stability of patulin to sulfur dioxide and to yeast fermentation. *Journal - Association of Official Analytical Chemists* 60(1), 100-103.
- Cao, J., Zhang, H., Yang, Q., Ren, R. 2013. Efficacy of *Pichia caribbica* in controlling blue mold rot and patulin degradation in apples. *International Journal of Food Microbiology* 162(2), 167-173.
- Cataldo, F. 2008. Ozone Decomposition of Patulin—A Micotoxin and Food Contaminant. *Ozone: Science & Engineering* 30(3), 197-201.
- Celli, M., Coelho, A., Wosiacki, G., Boscolo, M., Cruz, C. G. 2009. Patulin determination in apples with rotten areas. *World Mycotoxin Journal* 2(3), 279-283.
- Cerioni, L., Lazarte, M. d. I. Á., Villegas, J. M., Rodríguez-Montelongo, L., Volentini, S. I. 2013. Inhibition of *Penicillium expansum* by an oxidative treatment. *Food Microbiology* 33(2), 298-301.
- Chandra, G. S., Baskaran, P. B. 2016. Patulin prevalence and detoxification profile in apple juices marketed in Chennai, India. *Toxicology Letters* 258(Supplement), 173.
- Chandra, S., Patras, A., Pokharel, B., Bansode, R. R., Begum, A., Sages, M. 2017. Patulin degradation and cytotoxicity evaluation of UV irradiated apple juice using human peripheral blood mononuclear cells. *Journal of Food Process Engineering* 40 (6), 1-9.
- Chen, L., Ingham, B. H., Ingham, S. C. 2004. Survival of *Penicillium expansum* and Patulin Production on Stored Apples after Wash Treatments. *Journal of Food Science* 69(8), C669-C675.
- Chen, Y., Peng, H.-M., Wang, X., Li, B.-Q., Long, M.-Y., Tian, S.-P. 2017. Biodegradation Mechanisms of Patulin in *Candida guilliermondii*: An iTRAQ-Based Proteomic Analysis. *Toxins* 9(2), 48.
- Cho, M. S., Kim, K., Seo, E., Kassim, N., Mtenga, A. B., Shim, W.-B., Lee, S.H., Chung, D.H. 2010. Occurrence of patulin in various fruit juices from South Korea: An exposure assessment. *Food Science and Biotechnology* 19(1), 1-5.
- Chunmei, J., Junling, S., Qi'an, H., Yanlin, L. 2013. Occurrence of toxin-producing fungi in intact and rotten table and wine grapes and related influencing factors. *Food Control* 31(1), 5-13.
- Codex Alimentarius, 2003. Code of Practice for the Prevention and Reduction of Patulin Contamination in Apple Juice and Apple Juice Ingredients in Other Beverages.
- Codex Alimentarius, 2017. General Standard For Contaminants and Toxins in Food and Feed (Vol. CXS 193-1995).
- Cunha, S. C., Faria, M. A., Pereira, V. L., Oliveira, T. M., Lima, A. C., Pinto, E. 2014. Patulin assessment and fungi identification in organic and conventional fruits and derived products. *Food Control* 44(Supplement C), 185-190.
- Dombrink-Kurtzman, M. A., Engberg, A. E. 2006. *Byssoschlamys nivea* with patulin-producing capability has an isoepoxydon dehydrogenase gene (*idh*) with sequence homology to *Penicillium expansum* and *P. griseofulvum*. *Mycological Research* 110(9), 1111-1118.
- Drusch, S., Kopka, S., Kaeding, J. 2007. Stability of patulin in a juice-like aqueous model system in the presence of ascorbic acid. *Food Chemistry* 100(1), 192-197.
- Ebrahimi, L., Aminian, H., Etebarian, H. R., Sahebani, N. 2012. Control of apple blue mould disease with *Torulaspora delbrueckii* in combination with Silicon. *Archives of Phytopathology and Plant Protection* 45(17), 2057-2065.

- Errampalli, D., Crnko, N. 2004. Control of blue mold caused by *Penicillium expansum* on apples 'Empire' with fludioxonil and cyprodinil. *Canadian Journal of Plant Pathology* 26(1), 70-75.
- European Union Commission Regulation. 2003. (EC) No 1425/2003 of 11 August 2003 amending Regulation (EC) No 466/2001 as regards patulin (Text with EEA relevance). In E. Union (Ed.), (Vol. (EC) No 466/2001, pp. 1-3): Official Journal of European Union.
- Farahani, L., Etebarian, H. R., Sahebani, N., Aminian, H. 2012. Biocontrol of blue mold of apple by *Candida membranifaciens* in combination with silicon. *Archives of Phytopathology and Plant Protection* 45(3), 310-317.
- Folger, B. C. 2014. Patulin degradation by yeast protein extract. University of Minosita, Master of Science Dissertation, pp. 83, Minosita.
- Fotouh, Y. O. 2009. Controlling grey and blue mould diseases of apple fruits using acetic acid vapours. *Archives of Phytopathology and Plant Protection* 42(8), 777-782.
- Fremy, J. M., Castegnaro, M. J., Gleizes, E., De Meo, M., Laget, M. 1995. Procedures for destruction of patulin in laboratory wastes. *Food Addit Contam* 12(3), 331-336.
- Fu, D., Sun, Y., Yu, C., Zheng, X., Yu, T., Lu, H. 2017. Comparison of the effects of three types of aminobutyric acids on the control of *Penicillium expansum* infection in pear fruit. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 97(5), 1497-1501.
- Funes, G. J., Gómez, P. L., Resnik, S. L., Alzamora, S. M. 2013. Application of pulsed light to patulin reduction in McIlvaine buffer and apple products. *Food Control* 30(2), 405-410.
- Ge, N., Xu, J., Li, F., Peng, B., Pan, S. 2017. Immobilization of inactivated microbial cells on magnetic Fe₃O₄@CTS nanoparticles for constructing a new biosorbent for removal of patulin in fruit juice. *Food Control* 82(Supplement C), 83-90.
- Gokmen, V., Acar, J. 1998. Incidence of patulin in apple juice concentrates produced in Turkey. *Journal of Chromatography A* 815(1), 99-102.
- Gourama, H. 1997. Inhibition of Growth and Mycotoxin Production of *Penicillium* by *Lactobacillus* Species. *Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie* 30(3), 279-283.
- Gökmen, V., Artık, N., Acar, J., Kahraman, N., Poyrazoğlu, E. 2001. Effects of various clarification treatments on patulin, phenolic compound and organic acid compositions of apple juice. *European Food Research and Technology* 213(3), 194-199.
- Guo, C., Yuan, Y., Yue, T., Hatab, S., Wang, Z. 2012. Binding mechanism of patulin to heat-treated yeast cell. *Letters in Applied Microbiology* 55(6), 453-459.
- Guo, C., Yue, T., Yuan, Y., Wang, Z., Guo, Y., Wang, L., Li, Z. 2013. Biosorption of patulin from apple juice by caustic treated waste cider yeast biomass. *Food Control* 32(1), 99-104.
- Guo, Y., Zhou, Z., Yuan, Y., Yue, T. 2013. Survey of patulin in apple juice concentrates in Shaanxi (China) and its dietary intake. *Food Control* 34(2), 570-573.
- Karaca, H., Velioglu, Y. S. 2009. Effects of Some Metals and Chelating Agents on Patulin Degradation by Ozone. *Ozone: Science & Engineering* 31(3), 224-231.
- Hammami, W., Al-Thani, R., Fiori, S., Al-Meer, S., Atia, F. A., Rabah, D., Migheli, Q., Jaoua, S. 2017. Patulin and patulin producing *Penicillium* spp. occurrence in apples and apple-based products including baby food. *Journal of Infection in Developing Countries* 11(4), 343-349.
- Harris, K. L., Bobe, G., Bourquin, L. D. 2009. Patulin surveillance in apple cider and juice marketed in Michigan. *Journal of Food Protection* 72(6), 1255-1261.
- Hatab, S., Yue, T., Mohamad, O. 2012. Reduction of patulin in aqueous solution by lactic acid bacteria. *Journal of Food Science* 77(4), M238-241.
- Hawar, S., Vevers, W., Kariieb, S., Ali, B. K., Billington, R., Beal, J. 2013. Biotransformation of patulin to hydroascladiol by *Lactobacillus plantarum*. *Food Control* 34(2), 502-508.
- Hayes, A. W., Phillips, T. D., Williams, W. L., Ciegler, A. 1979. Acute toxicity of patulin in mice and rats. *Toxicology* 13(Supplement C), 91-100.
- Mostafavi, H. A., Mirmajlessi, S. M., Fathollahi, H., Minassyan, V., Mirjalili, S. M. 2011. Evaluation of gamma irradiation effect and *Pseudomonas fluorescens* against *Penicillium expansum*. *African Journal of Biotechnology* 10(54), 11290-11293.
- Iha, M. H., Sabino, M. 2008. Incidence of patulin in Brazilian apple-based drinks. *Food Control* 19(4), 417-422.
- Ikeura, H., Somsak, N., Kobayashi, F., Kanlayanarat, S., Hayata, Y. 2011. Application of selected plant extracts to inhibit growth of *Penicillium expansum* on apple fruits. *Plant Pathology Journal* 10(2), 79-84.
- Jha, S. N. 2016. Rapid Detection of Food Adulterants and Contaminants. Academic Press, pp. 266, San Diego.
- Ji, X., Li, R., Yang, H., Qi, P., Xiao, Y., Qian, M. 2017. Occurrence of patulin in various fruit products and dietary exposure assessment for consumers in China. *Food Control* 78(Supplement C), 100-107.
- Julius, A. G. 2010. Kinetics and Predictive Modeling of Patulin Degradation by Ozone in Apple Juice and Apple Cider. Pennsylvania State University, Master Dissertation, pp. 175, Pennsylvania.
- Kadalkal, C., Nas, S. 2002. Effect of activated charcoal on patulin, fumaric acid and some other properties of apple juice. *Nahrung* 46(1), 31-33.
- Kadalkal, Ç., Nas, S. 2003. Effect of heat treatment and evaporation on patulin and some other properties of apple juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83(9), 987-990.
- Kadoglidou, K., Lagopodi, A., Karamanoli, K., Vokou, D., Bardas, G. A., Menexes, G., Constantinidou, H.I. A. 2011. Inhibitory and stimulatory effects of essential oils and individual monoterpenoids on growth and sporulation of four soil-borne fungal isolates of *Aspergillus terreus*, *Fusarium oxysporum*, *Penicillium expansum*, and *Verticillium dahliae*. *European Journal of Plant Pathology* 130(3), 297-309.

- Karaca, H., Nas, S. 2006. Aflatoxins, patulin and ergosterol contents of dried figs in Turkey. *Food Additives & Contaminants* 23(5), 502-508.
- Karina Juhnveica, G. S., Skudra, L. 2011. Evaluation of microbiological contamination of apple fruit stored in a modified atmosphere. *Environmental and Experimental Biology* 9, 53-59.
- Lai, T., Wang, Y., Bai, X., Qi, Q., Xu, M., Zhou, T. 2016. Dissecting inhibitory effect of boric acid on virulence and patulin production of *Penicillium expansum*. *Postharvest Biology and Technology* 117(Supplement C), 187-196.
- Lai, T., Wang, Y., Fan, Y., Zhou, Y., Bao, Y., Zhou, T. 2017. The response of growth and patulin production of postharvest pathogen *Penicillium expansum* to exogenous potassium phosphite treatment. *International Journal of Food Microbiology* 244(Supplement C), 1-10.
- Leggott, N. L., Shephard, G. S., Stockenström, S., Staal, E., Van Schalkwyk, D. J. 2001. The reduction of patulin in apple juice by three different types of activated carbon. *Food Additives & Contaminants* 18(9), 825-829.
- Lennox, J. E., McElroy, L. J. 1984. Inhibition of growth and patulin synthesis in *Penicillium expansum* by potassium sorbate and sodium propionate in culture. *Applied and Environmental Microbiology* 48(5), 1031-1033.
- Liu, B., Peng, X., Chen, W., Li, Y., Meng, X., Wang, D., Yu, G. 2015. Adsorptive removal of patulin from aqueous solution using thiourea modified chitosan resin. *International Journal of Biological Macromolecules* 80(Supplement C), 520-528.
- Lovett, J., Thompson, R. G. 1978. Patulin Production by Species of *Aspergillus* and *Penicillium* at 1.7, 7.2, and 12.8 C. *Journal of Food Protection* 41(3), 195-197.
- Luo, Y., Li, Z., Yuan, Y., Yue, T. 2016. Bioadsorption of patulin from kiwi fruit juice onto a superior magnetic chitosan. *Journal of Alloys and Compounds* 667(Supplement C), 101-108.
- Luo, Y., Zhou, Z., Yue, T. 2017. Synthesis and characterization of nontoxic chitosan-coated Fe₃O₄ particles for patulin adsorption in a juice-pH simulation aqueous. *Food Chemistry* 221(Supplement C), 317-323.
- Luz, C., Saladino, F., Luciano, F. B., Mañes, J., Meca, G. 2017. In vitro antifungal activity of bioactive peptides produced by *Lactobacillus plantarum* against *Aspergillus parasiticus* and *Penicillium expansum*. *LWT - Food Science and Technology* 81(Supplement C), 128-135.
- Marín, S., Mateo, E. M., Sanchis, V., Valle-Algarra, F. M., Ramos, A. J., Jiménez, M. 2011. Patulin contamination in fruit derivatives, including baby food, from the Spanish market. *Food Chemistry* 124(2), 563-568.
- Marín, S., Morales, H., Hasan, H. A. H., Ramos, A. J., Sanchis, V. 2006. Patulin distribution in Fuji and Golden apples contaminated with *Penicillium expansum*. *Food Additives & Contaminants* 23(12), 1316-1322.
- McCallum, J. L., Tsao, R., Zhou, T. 2002. Factors affecting patulin production by *Penicillium expansum*. *Journal of Food Protection* 65(12), 1937-1942.
- Moake, M. M., Padilla-Zakour, O. I., Worobo, R. W. 2005. *Comprehensive Review of Patulin Control Methods in Foods*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 4(1), 8-21.
- Montaseri, H., Eskandari, M. H., Yeganeh, A. T., Karami, S., Javidnia, K., Dehghanzadeh, G. R., Mesbahi, G. R., Niakousari, M. 2014. Patulin in apple leather in Iran. *Food Additives & Contaminants Part B-Surveillance* 7(2), 106-109.
- Morales, H., Barros, G., Marín, S., Chulze, S., Ramos, A. J., Sanchis, V. 2008. Effects of apple and pear varieties and pH on patulin accumulation by *Penicillium expansum*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 88(15), 2738-2743.
- Moss, M. O. 2008. Fungi, quality and safety issues in fresh fruits and vegetables. *Journal of Applied Microbiology* 104(5), 1239-1243.
- Moss, M. O., Long, M. T. 2002. Fate of patulin in the presence of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Additives & Contaminants* 19(4), 387-399.
- Oskay, N. 2012. *Survey of Patulin Occurrence in Fruit Juices and Detoxification of Patulin by Lactic Acid Bacteria* Anadolu University, Master of Science, pp. 107, Eskişehir.
- Ough, C. S., Corison, C. A. 1980. Measurement of patulin in grapes and wines. *Journal of Food Science* 45(3), 476-478.
- Paster, N., Huppert, D., Barkai-Golan, R. 1995. Production of patulin by different strains of *Penicillium expansum* in pear and apple cultivars stored at different temperatures and modified atmospheres. *Food Additives & Contaminants* 12(1), 51-58.
- Pimenta, R. S., Silva, F. L., Silva, J. F. M., Morais, P. B., Braga, D. T., Rosa, C. A., Corrêa Jr, A. 2008. Biological control of *Penicillium italicum*, *P. digitatum* and *P. expansum* by the predacious yeast *Saccharomycopsis schoenii* on oranges. *Brazilian Journal of Microbiology* 39(1), 85-90.
- Quaglia, M., Ederli, L., Pasqualini, S., Zizzerini, A. 2011. Biological control agents and chemical inducers of resistance for postharvest control of *Penicillium expansum* Link. on apple fruit. *Postharvest Biology and Technology* 59(3), 307-315.
- Reddy, C. S., Chan, P. K., Hayes, A. W., Williams, W. L., Ciegler, A. 1979. Acute toxicity of patulin and its interaction with penicillic acid in dogs. *Food and Cosmetics Toxicology* 17(6), 605-609.
- Reddy, K. R., Spadaro, D., Lore, A., Gullino, M., L. Garibaldi, A. 2010. Potential of patulin production by *Penicillium expansum* strains on various fruits. *Mycotoxin Research* 26(4), 257-265.
- Roland, J. O., Beuchat, L. R. 1984. Biomass and Patulin Production by *Byssoschlamys nivea* in Apple Juice as Affected by Sorbate, Benzoate, SO₂ and Temperature. *Journal of Food Science* 49(2), 402-406.
- Saladino, F., Manyes, L., Luciano, F. B., Mañes, J., Fernandez-Franzon, M., Meca, G. 2016. Bioactive compounds from mustard flours for the control of patulin production in wheat tortillas. *LWT - Food Science and Technology* 66(Supplement C), 101-107.
- Salomao, B. C., Aragao, G. M., Churey, J. J., Padilla-Zakour, O. I., Worobo, R. W. 2009. Influence of storage temperature and apple variety on patulin production by *Penicillium expansum*. *Journal of Food Protection* 72(5), 1030-1036.

- Sanzani, S. M., De Girolamo, A., Schena, L., Solfrizzo, M., Ippolito, A., Visconti, A. 2009. Control of *Penicillium expansum* and patulin accumulation on apples by quercetin and umbelliferone. *European Food Research and Technology* 228(3), 381-389.
- Selmanoğlu, G. 2006. Evaluation of the reproductive toxicity of patulin in growing male rats. *Food and Chemical Toxicology* 44(12), 2019-2024.
- Sommer, N. F., Buchanan, J. R., Fortlage, R. J. 1974. Production of Patulin by *Penicillium expansum*. *Applied Microbiology* 28(4), 589-593.
- Stinson, E. E., Osman, S. F., Huhtanen, C. N., Bills, D. D. 1978. Disappearance of Patulin During Alcoholic Fermentation of Apple Juice. *Applied and Environmental Microbiology* 36(4), 620-622.
- Sydenham, E. W., Vismer, H. F., Marasas, W. F. O., Brown, N., Schlechter, M., van der Westhuizen, L., Rheeder, J. P. 1995. Reduction of patulin in apple juice samples — influence of initial processing. *Food Control* 6(4), 195-200.
- Tikekar, R. V., Anantheswaran, R. C., LaBorde, L. F. 2014. Patulin Degradation in a Model Apple Juice System and in Apple Juice during Ultraviolet Processing. *Journal of Food Processing and Preservation* 38(3), 924-934.
- Torovic, L., Dimitrov, N., Lopes, A., Martins, C., Alvito, P., Assuncao, R. 2018. Patulin in fruit juices: occurrence, bioaccessibility, and risk assessment for Serbian population. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 1-11.
- Tournas, V. H., Uppal Memon, S. 2009. Internal contamination and spoilage of harvested apples by patulin-producing and other toxigenic fungi. *International Journal of Food Microbiology* 133(1), 206-209.
- Wallace, R. L., Hirkala, D. L., Nelson, L. M. 2017. Postharvest biological control of blue mold of apple by *Pseudomonas fluorescens* during commercial storage and potential modes of action. *Postharvest Biology and Technology* 133(Supplement C), 1-11.
- Wang, L., Wang, Z., Yuan, Y., Cai, R., Niu, C., Yue, T. 2015. Identification of Key Factors Involved in the Biosorption of Patulin by Inactivated Lactic Acid Bacteria (LAB) Cells. *PLoS One* 10(11), e0143431.
- Watanabe, M., Shimizu, H. 2005. Detection of patulin in apple juices marketed in the Tohoku district, Japan. *Journal of Food Protection* 68(3), 610-612.
- Wright, S. A. I. 2015. Patulin in food. *Current Opinion in Food Science* 5, 105-109.
- Yuan, Y., Wang, X., Hatab, S., Wang, Z., Wang, Y., Luo, Y., Yue, T. 2014. Patulin reduction in apple juice by inactivated *Alicyclobacillus* spp. *Letters in Applied Microbiology* 59(6), 604-609.
- Yuan, Y., Zhuang, H., Zhang, T., Liu, J. 2010. Patulin content in apple products marketed in Northeast China. *Food Control* 21(11), 1488-1491.
- Yue, T., Guo, C., Yuan, Y., Wang, Z., Luo, Y., Wang, L. 2013. Adsorptive removal of patulin from apple juice using Calcium-activated carbon beads. *Journal of Food Science* 78(10), T1629-1635.
- Yun, H., Lim, S., Jo, C., Chung, J., Kim, S., Kwon, J.H., Kim, D. 2008. Effects of organic acids, amino acids and ethanol on the radio-degradation of patulin in an aqueous model system. *Radiation Physics and Chemistry* 77(6), 830-834.
- Žegota, H., Žegota, A., Bachmann, S. 1988. Effect of irradiation and storage on patulin disappearance and some chemical constituents of apple juice concentrate. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* 187(4), 321-324.
- Zhang, C., Wang, J., Zhang, J., Hou, C., Wang, G. 2011. Effects of β -aminobutyric acid on control of postharvest blue mould of apple fruit and its possible mechanisms of action. *Postharvest Biology and Technology* 61(2), 145-151.
- Zhang, X., Guo, Y., Ma, Y., Chai, Y., Li, Y. 2016. Biodegradation of patulin by a *Byssoschlamys nivea* strain. *Food Control* 64(Supplement C), 142-150.
- Zheng, X., Yang, Q., Zhang, H., Cao, J., Zhang, X., Apaliya, M. T. 2016. The Possible Mechanisms Involved in Degradation of Patulin by *Pichia caribbica*. *Toxins* 8(10), 289.
- Zheng, X., Yang, Q., Zhang, X., Apaliya, M. T., Ianiri, G., Zhang, H., Castoria, R. 2017. Biocontrol Agents Increase the Specific Rate of Patulin Production by *Penicillium expansum* but Decrease the Disease and Total Patulin Contamination of Apples. *Frontiers in Microbiology* 8(1240).
- Zhou, T., Chu, C.-L., Liu, W. T., Schaneider, K. E. 2001. Postharvest control of blue mold and gray mold on apples using isolates of *Pseudomonas syringae*. *Canadian Journal of Plant Pathology* 23(3), 246-252.
- Zhou, T., Northover, J., Schneider, K. E., Lu, X. 2002. Interactions between *Pseudomonas syringae* MA-4 and cyprodinil in the control of blue mold and gray mold of apples. *Canadian Journal of Plant Pathology* 24(2), 154-161.
- Zhu, R., Feussner, K., Wu, T., Yan, F., Karlovsky, P., Zheng, X. 2015. Detoxification of mycotoxin patulin by the yeast *Rhodospodium paludigenum*. *Food Chemistry* 179(Supplement C), 1-5.
- Zhu, Y., Koutchma, T., Warriner, K., Zhou, T. 2014. Reduction of patulin in apple juice products by UV light of different wavelengths in the UVC range. *Journal of Food Protection* 77(6), 963-971.
- Zouaoui, N., Sbaili, N., Bacha, H., Abid-Essefi, S. 2015. Occurrence of patulin in various fruit juice marketed in Tunisia. *Food Control* 51(Supplement C), 356-360.



Evaluating R&D Projects Using Two Phases Fuzzy AHP and Fuzzy TOPSIS Methods

Alper Kiraz^{1*}, Onur Canpolat¹, Enes Furkan Erkan¹, Fatih Albayrak²

¹ Sakarya University / Industrial Engineering Department, Sakarya, Turkey

² Sakarya University / Vocational School of Adapazarı, Sakarya, Turkey

(This article is presented orally in ICCESSEN 2017)

(First received 29 May 2018 and in final form 23 October 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.428343)

Abstract

Technology provides important contributions to economic growth by increasing productivity in production. One of the most important indicators of technological innovation is research and development (R&D) activities. R&D studies have become necessary for companies to have a competitive advantage and to continue their operations more profitably. The decisions taken by companies and the investments they make have become more important than ever for their institutional future. In this sense, investments and projects in the R&D have become a decisive factor in the future of companies, moving companies away from traditional financial approaches that only aim at cost or profit. Decisions to be made in this issue have a more complex structure than ever, and their effectiveness has become critical for corporations. In this study, a two-stage model is proposed for the decision of an R&D project selection decision of an energy company. In the model, the weights of the criteria are determined using the Fuzzy AHP (Analytical Hierarchy Process) method and the most appropriate project is determined by the Fuzzy TOPSIS (Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solutions) method.

Keywords: R&D projects; project selection; fuzzy multi-criteria decision making methods.

1. Introduction

Technological innovations have reached the entire world to a new dimension called globalization by providing significant contributions to the economies of the countries. Especially with the rapid development of new technologies in recent years, the production and consumption of products and services have become easier and globalized all over the world. Research and development (R&D) activities are the leading activities of these technological innovations which are direct effects of increasing productivity in production. In the economic environment pioneered by science and technology, R&D has many advantages such as competitive advantage, more innovative approach to production, lower cost and higher quality (Polat, 2016). Therefore, in the new global world, R&D has become a necessary condition for businesses to continue their activities by continuing their profits. Reduce a business's production costs as a result of a new product or process development leads to a significant increase in their market share. Therefore, there is a great need for R&D activities for businesses to protect or increase profit sharing, which is the main objective of them and to use their existing resources effectively.

In the management activity, all of the choices in the subject such as which goals are to be taken the forefront, which opportunities are to be created, which resources are to be allocated within the framework of the principles, and who will execute the decisions taken are a decision (Onursal, 2009). The aim of the

decision-making is to choose the most effective alternatives available for a particular purpose. In the simplest terms, a decision problem is a selection process between alternatives according to a purpose or constraint. However, in some cases, decision problems may not be expressed mathematically or may need to be expressed linguistically. Fuzzy multi-criteria decision-making methods can be used in problems that need to be expressed in linguistic variables (Toklu, 2017).

Investments and projects in the R&D field have become more important than ever for the companies in order to be able to create and protect their corporate future. Hence, businesses have to decide the most appropriate project according to their needs and expectations between the many R&D investments or projects that can be done in the future. The accuracy of the decision is extremely important because of the benefits and advantages of R&D projects are understandable in the long term (Bilici, 2002). Thus, in this study, the criteria are selected from the criteria used by organizations that support R&D projects such as TUBITAK, the EU Framework Programme for Research and Innovation (HORIZON 2020) and KOSGEB and implemented in an energy company.

The aim of this study is to develop a two-stage systematic decision-making process for the evaluation of the projects considered to be implemented in the R&D department of a company operating in the energy sector. The reason for the implementation of this study to the energy sector is that the data of the projects can be obtained from a company operating in the

¹ Corresponding Author: Sakarya University / Industrial Engineering Department, Sakarya, Turkey, kiraz@sakarya.edu.tr, +90 264 295 5685

relevant energy sector. It is also possible to apply the model to other sectors. In the Method section, it is mentioned why these methods are preferred. In the first stage of the process, it is aimed to examine the competence of the projects according to their R&D content, and to examine the competence of the company for the projects that passed to the second stage.

In this context, it is aimed to rank R&D projects according to their importance, and it is planned to select the projects with the highest application potential in the firm. The proposed model consists of two stages. In the first stage, weights of criteria are determined using the Fuzzy AHP method. The importance degrees of the projects are determined by Fuzzy TOPSIS method in the second stage that the weights of the alternative projects are evaluated and ranked.

2. Method

2.1. Fuzzy Analytical Hierarchy Process

The fuzzy analytic hierarchy process (AHP) is an appropriate method to decide in case of ambiguity that the inter-criterion relations can only be expressed linguistically (Erdem, 2016). In this study, the Fuzzy AHP method proposed by Buckley (1985) is used to determine the weights of the criteria. This method is based on a fuzzy pairwise comparison matrix of all the criteria considered in a hierarchical structure.

2.2. Fuzzy TOPSIS

The Fuzzy TOPSIS method helps to decide on flexible fuzzy situations, which consist of values of both linguistic and numerically expressed decision criteria (Değermenci ve Ayvaz, 2016). It's frequently found in the literature that Fuzzy TOPSIS is suitable for use in solving problems that need to be decided by more than one person. One of the important reasons for choosing the fuzzy method is that it allows the decision makers to express criteria by using linguistic variables in situations where the criteria cannot be determined numerically. In this study, Fuzzy TOPSIS method developed by Chen (2000) is used.

3. Implementation

Within the scope of the study, the criteria used in the evaluation of the projects are decided first. Importance degrees between the main criteria and sub-criteria are determined by three experts using pairwise comparisons obtained by three questionnaires. A two-stage model is used in this study. The flow chart of the model used in the study is shown in Figure 1.

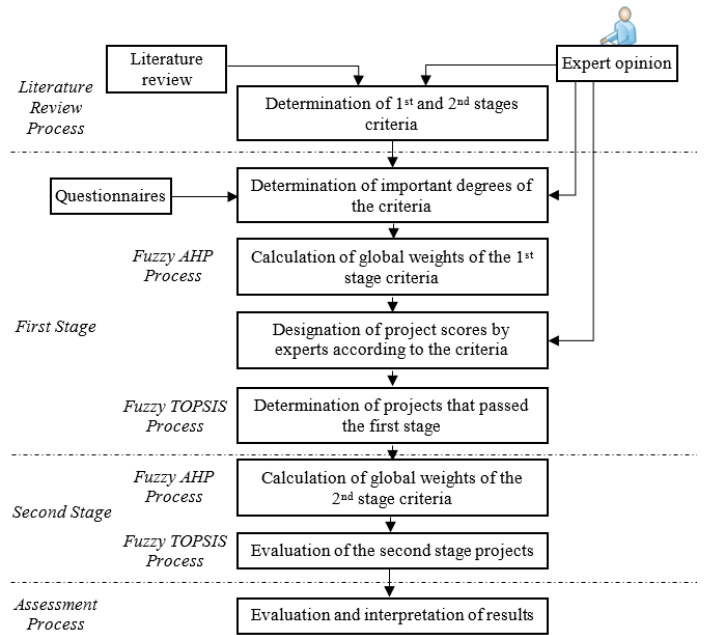


Figure 1. The flow chart of the model

At the first stage of the model, it is decided which projects will be passed to the second stage. In the second stage, only the projects passed the first stage are taken into consideration and the most appropriate one is selected from these projects. In both stages, the importance degrees of the projects are determined according to the scores they have received at the end of an integrated Fuzzy AHP - Fuzzy TOPSIS process. The weights of the criteria to be used in the Fuzzy TOPSIS method are determined by the Fuzzy AHP method. The main and sub-criteria used in both stages of the study are shown in Table 1 and Table 2.

Table 1. Main and Sub-Criteria of Stage 1.

Main Criteria
* Innovative Aspect
* R&D Content
* Technology Level
* Economic Benefits of the Project Outputs
Sub-Criteria
* Innovative Aspect (C1)
- Development of new models of an existing product in the company (C11)
- Developing a new product for the company (C12)
- Developing a new product platform for the company (C13)
- Developing a new product for the country (C14)
- Developing a new product for the world (C15)
* R&D Content (C2)
- Potential to conclude with fundamental intellectual and industrial property rights to protect (C21)
- Applying a known method, technique or technology to a new field, sector, product or process (C22)
- Implementation of a method, technique or process other than known (C23)
- Working in different technology areas (C24)
- The potential of the project launches new R&D projects (C25)
- Possible investments in establishing the production /laboratory / testing infrastructure of the project (C26)
* Technology Level (C3)
- Implementation and development of new techniques to obtain cost reduction results (C31)
- Development and application of new techniques to obtain standard/quality improvement results (C32)

- Development of a new method related to production (C33)	
- Development of a new technology related to production (C34)	
* Economic Benefits of the Project Outputs (C4)	
- The outputs of the project increase the competitiveness on the national scale (C41)	
- The outputs of the project increase the competitiveness on the international scale (C42)	
- The outputs of the project must have the qualification as a substitute for imported product (C43)	
- Project output has the possibility of export (C44)	

Table 2. Main and Sub-Criteria of Stage 2.

Main Criteria
* Organization Substructure
* Planning
* Budget
Sub-Criteria
* Organization Substructure (C1)
- The expertise and competencies of the staff are compatible with the project (C11)
- Laboratory possibilities (C12)
- Test environment possibilities (C13)
- Tool-and-equipment possibilities (C14)
- Software tools possibilities (C15)
* Planning (C2)
- Project plan is realistic and practicable (C21)
- Work packages are suitable for workflow and timeline (C22)
- The connections between business packages are defined (C23)
- The duration of the project is suitable for the scope of the project (C24)
* Budget (C3)
- Project expenditure items are suitable for the work to be done in quantity and quality (C31)
- Additional investment requirement of the project (C32)
- Academic consultancy requirement of the project (C33)

The data from the three questionnaires are used as input to implement the Fuzzy AHP method and a single pairwise comparison matrix for each table is obtained by taking the average of the answers given by the decision makers. In the Fuzzy AHP implementation, pairwise comparisons are made for all the main and sub-criteria and the global weight values are determined for all of the first and the second stage criteria with the help of the obtained matrices. Table 3 shows the results of the global weight calculated using the Fuzzy AHP, which will be used as input in the Fuzzy TOPSIS implementation at the second stage.

Table 3. Calculated Global Weight Values for All Criteria (Stage 1).

Main Criteria	Sub-Criteria	Importance Degrees (W*)		
		Sub-Criteria	Main Criteria	Global Weight
Innovative Aspect C1	C11	0.050		0.008
	C12	0.086		0.015
	C13	0.150	0.169	0.025
	C14	0.261		0.044
	C15	0.453		0.077
R&D Content C2	C21	0.398		0.087
	C22	0.081	0.219	0.018
	C23	0.214		0.047

	C24	0.115		0.025
	C25	0.152		0.033
	C26	0.040		0.009
Technology Level C3	C31	0.485		0.045
	C32	0.185	0.093	0.017
	C33	0.170		0.016
	C34	0.160		0.015
Economic Benefits of the Project Outputs C4	C41	0.276		0.143
	C42	0.500	0.519	0.259
	C43	0.126		0.065
	C44	0.099		0.051

In the Fuzzy TOPSIS implementation, three decision-makers who evaluated the importance degrees of selected criteria using linguistic variables for 15 alternative R&D projects assign scores. Criteria weights that are used in ranking the projects are taken from Table 3. Fuzzy TOPSIS steps are applied for 15 alternative projects and the closeness from the ideal solution for each alternative is determined. The rank of the alternative projects is as shown in Table 4.

Table 4. Evaluation Results of Stage 1.

Project	D ⁺	D ⁻	SC _i	Project Scores	Project Scores Passed the Stage 1
1	14.4	5.2	0.266	0.075	0.075
2	15.0	5.1	0.254	0.071	0.071
3	16.4	4.8	0.225	0.063	-
4	16.2	5.5	0.253	0.071	0.071
5	15.5	6.9	0.306	0.086	0.086
6	14.9	5.0	0.252	0.071	0.071
7	13.5	7.0	0.341	0.096	0.096
8	16.8	4.4	0.208	0.059	-
9	16.1	3.7	0.187	0.053	-
10	15.6	3.9	0.201	0.057	-
11	15.8	3.6	0.184	0.052	-
12	14.9	4.6	0.236	0.067	0.067
13	16.2	3.8	0.191	0.054	-
14	17.0	4.6	0.214	0.060	-
15	15.0	4.5	0.231	0.065	-

Table 4 shows that the projects are evaluated based on the innovative aspect of the project, the R&D content, the technology level and the economic benefits of the project outputs and the projects above the average value (0.067) are selected as projects that will pass to the second stage. This value is chosen as the common idea of the experts. In the second stage of the implementation, the projects numbered 1, 2, 4, 5, 6, 7 and 12 successfully passed from the first stage are evaluated. In the second stage, the criteria weights are calculated with Fuzzy AHP, and the rank of the alternatives is determined by the Fuzzy TOPSIS method. Table 5 shows the results of the global weight calculated using the Fuzzy AHP, which will be used as input in the Fuzzy TOPSIS implementation at the second stage.

Table 5. Calculated Global Weight Values for All Criteria (Stage 2).

Main Criteria	Sub-Criteria	Importance Degrees (W)		
		Main Criteria	Sub-Criteria	Global Weight
Organization Substructure C1	C11	0.495		0.263
	C12	0.124	0.532	0.066
	C13	0.124		0.066
	C14	0.154		0.082

	C15	0.102		0.054
Planning C2	C21	0.250		0.078
	C22	0.250	0.313	0.078
	C23	0.250		0.078
	C24	0.250		0.078
C31	0.349			0.054
Budget C3	C32	0.145	0.155	0.022
	C33	0.507		0.078

In the Fuzzy TOPSIS implementation, scores of 7 alternative R&D projects passed from the first stage are assigned by three decision makers. Criteria weights that are used in ranking the projects are taken from Table 5. The choice of the best one among the 7 alternative projects is determined by the Fuzzy TOPSIS method and the evaluation results are shown in Table 6.

Table 6. Evaluation Results of Stage 2.

Project	D ⁺	D ⁻	SC _i	Project Scores	Priority Projects
1	13.9	21.9	0.39	0.065	-
2	14.3	21.5	0.40	0.067	-
4	13.8	22.6	0.38	0.063	-
5	18.2	25.3	0.42	0.070	0.070
6	14.1	22.9	0.38	0.064	-
7	14.7	20.8	0.42	0.069	0.069
12	14.8	21.4	0.41	0.068	0.068

4. Conclusion

In this study, a two-stage decision-making model is established based on the selection of the best value-added projects which are both compatible with the strategic goals and organizational expectations of the company and have the potential to provide maximum profit for the R&D projects of an energy company. In the first stage of the developed model, relations between R&D projects are analyzed using integrated Fuzzy AHP and Fuzzy TOPSIS methods. 15 projects are evaluated and 7 projects passed the second stage with a score above the threshold value. In the second stage, 7 projects that passed the first stage are ranked using Fuzzy AHP and Fuzzy TOPSIS methods, and the best 3 applicable projects are determined.

When looking at the global weights of the first stage criteria (Table 3), it is seen that “economic benefits of the project outputs” is the most important criterion according to Fuzzy AHP results. Generally, the criteria are sorted from greater to smaller according to importance ratings as Economic Benefits of the Project Outputs, R&D Content, Innovative Aspect and Technology Level, respectively.

When looking at the global weights of the second stage criteria (Table 5), it is seen that “organization substructure” is the most important criterion and the ranking among the criterion weights is Organization Substructure, Planning and Budget.

In future works, it is planned that the evaluation of important projects in different fields will be realized by using different alternative techniques such as MOORA, WASPAS, VIKOR etc..

References

Amiri, M.P., 2010. Project selection for oil-fields development by using the AHP and fuzzy TOPSIS methods. *Expert Syst. Appl.* 37, 6218–6224. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2010.02.103>

Bakshi, T., Sarkar, B., 2011. MCA Based Performance Evaluation of Project Selection. *Int. J. Softw. Eng. Appl.* 2, 14–22. <https://doi.org/10.5121/ijsea.2011.2202>

Bakshi, T., Sinharay, A., Sarkar, B., 2011. Exploratory Analysis of Project Selection through MCDM 7.

Bilici, M.S.U. 2002. Ülkemizin Teknolojik Gelişiminde Ar-Ge'nin Önemi. *TMMOB Madencilik Bülteni*.

Buckley, J.J. 1985. Fuzzy hierarchical analysis. *Fuzzy Sets and Systems* 34, 187-195.

Chen, C.T. 2000. Extensions of the TOPSIS for group decision-making under fuzzy environment. *Fuzzy Sets and Systems* 114(1), 1-9.

Değermenci, A., Ayvaz, B. 2016. Bulanık Ortamda Çok Kriterli Karar Verme Teknikleri ile Personel Seçimi: Katılım Bankacılığı Sektöründe Bir Uygulama. *Journal of Science* 15(30), 77-93.

Ebrahimnejad, S., Mousavi, S.M., Tavakkoli-Moghaddam, R., Hashemi, H., Vahdani, B., 2012. A novel two-phase group decision making approach for construction project selection in a fuzzy environment. *Appl. Math. Model.* 36, 4197–4217. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2011.11.050>

Enea, M., Piazza, T., 2004. Project Selection by Constrained Fuzzy AHP. *Fuzzy Optim. Decis. Mak.* 3, 39–62. <https://doi.org/10.1023/B:FODM.0000013071.63614.3d>

Erdem, M.B. 2016. A fuzzy analytical hierarchy process application on personnel selection in IT companies: A case study in a spin-off company. *Acta Physica Polonica A* 130(1), 331-334.

Ghorabae, M.K., Amiri, M., Sadaghiani, J.S., Zavadskas, E.K., 2015. Multi-Criteria Project Selection Using an Extended VIKOR Method with Interval Type-2 Fuzzy Sets. *Int. J. Inf. Technol. Decis. Mak.* 14, 993–1016. <https://doi.org/10.1142/S0219622015500212>

Halouani, N., Chabchoub, H., Martel, J.-M., 2009. PROMETHEE-MD-2T method for project selection. *Eur. J. Oper. Res.* 195, 841–849. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2007.11.016>

Huang, C.-C., Chu, P.-Y., Chiang, Y.-H., 2008. A fuzzy AHP application in government-sponsored R&D project selection. *Omega, A Special Issue Dedicated to the 2008 Beijing Olympic Games* 36, 1038–1052. <https://doi.org/10.1016/j.omega.2006.05.003>

Liberatore, M.J., 1987. An extension of the analytic hierarchy process for industrial R&D project selection and resource allocation. *IEEE Trans. Eng. Manag.* EM-34, 12–18. <https://doi.org/10.1109/TEM.1987.6498854>

Mahmoodzadeh, S., Shahrabi, J., Pariazar, M., Zaeri, M.S., 2007. Project Selection by Using Fuzzy AHP and TOPSIS Technique 1, 6.

- Meade, L.M., Presley, A., 2002. R&D project selection using the analytic network process. *IEEE Trans. Eng. Manag.* 49, 59–66. <https://doi.org/10.1109/17.985748>
- Mohanty, R.P., Agarwal, R., Choudhury, A.K., Tiwari, M.K., 2005. A fuzzy ANP-based approach to R&D project selection: A case study. *Int. J. Prod. Res.* 43, 5199–5216. <https://doi.org/10.1080/00207540500219031>
- Muralidhar, K., Santhanam, R., Wilson, R.L., 1990. Using the analytic hierarchy process for information system project selection. *Inf. Manage.* 18, 87–95. [https://doi.org/10.1016/0378-7206\(90\)90055-M](https://doi.org/10.1016/0378-7206(90)90055-M)
- Onursal, B. 2009. Proje Seçiminde Bulanık Topsis Yöntemi ile Bir Model Önerisi: İnşaat Sektörü Uygulaması. Istanbul Technical University, Master's Thesis, 32-34, Istanbul.
- Polat, M. 2016. Ar-Ge Yatırımlarının Firmaların Finansal Performansına Etkisi: Bist'te İşlem Gören İmalat Şirketleri Üzerine Bir Uygulama. Atatürk University, PhD Thesis, 61, Erzurum.
- Salehi, K., 2015. A hybrid fuzzy MCDM approach for project selection problem. *Decis. Sci. Lett.* 4, 109–116.
- Salehi, M., Tavakkoli-Moghaddam, R., 2008. Project Selection by Using a Fuzzy TOPSIS Technique 2, 6.
- Tan, Y., Shen, L., Langston, C., Liu, Y., 2010. Construction project selection using fuzzy TOPSIS approach. *J. Model. Manag.* 5, 302–315. <https://doi.org/10.1108/17465661011092669>
- Toklu, M.C. 2017. Determination of customer loyalty levels by using fuzzy MCDM approaches. *Acta Physica Polonica A* 132(3), 650-654.
- Yusuff, R. b, Dodangeh, J., Mojahed, M., 2009. Best Project Selection by Using of Group TOPSIS Method, in: *Computer Science and Information Technology, International Association of (IACSIT-SC)*. pp. 50–53. <https://doi.org/10.1109/IACSIT-SC.2009.119>



İstanbul Boğazı'nın Anadolu yakasında ¹³⁷Cs Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Osman Günay^{1*}, Serpil Aközcan²

¹İstanbul Okan Üniversitesi SHMYO İSTANBUL
²Kırklareli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi KIRKLARELİ

(İlk Geliş Tarihi 7 Ağustos 2018 ve Kabul Tarihi 5 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.451649)

Özet

Tıbbi atıklar, endüstriyel faaliyetler, nükleer testler ve nükleer reaktörlerde meydana gelen kazalardan kaynaklanan antropojenik radyonüklidler, çevre üzerinde ciddi etkilere neden olabilecek kirlilik kaynaklarıdır. Çernobil kazasından sonra birçok antropojenik radyonüklidin Karadeniz'e girdiği bilinmektedir. Türkiye'nin kuzey kesimindeki topraklar 1986'daki Çernobil serpinisi ile kirlenmiştir. Bu çalışmada, toprak örneklerinde ¹³⁷Cs aktivite konsantrasyonları ölçülmüştür. İstanbul Boğazı Anadolu yakasının farklı lokasyonlarından toplanan yüzey toprağındaki antropojenik (¹³⁷Cs) radyonüklid aktivitesinin konsantrasyonları, HPGe dedektörlü yüksek çözünürlüklü gama spektrometresi ile analiz edilmiştir. ¹³⁷Cs aktivite konsantrasyonları 0.74±0.31 - 6.21±0.16 Bqkg⁻¹ arasında değişmektedir.

Anahtar kelimeler: Toprak, ¹³⁷Cs, İstanbul Boğazı, Gama

Determination of ¹³⁷Cs Concentration in Anatolian side of the Bosphorus

Abstract

Anthropogenic radionuclides resulting from accidents in nuclear reactors, nuclear tests, industrial activities and medical wastes are sources of pollution that can cause serious impacts on environment. It is well known that many anthropogenic radionuclides entered the Black Sea after the Chernobyl power plant accident. Soil in especially the northern part of Turkey were contaminated by the Chernobyl fallout of 1986. In the present study, the activity concentrations of ¹³⁷Cs in the soil samples measured. The activity concentrations of the anthropogenic (¹³⁷Cs) radionuclide in surface soil samples collected from different locations in Anatolian Side (Bosphorus) were analyzed by the high-resolution gamma spectrometer with HPGe detector. The activity concentrations of ¹³⁷Cs ranged from 0.74±0.31 - 6.21±0.16 Bqkg⁻¹.

Key words: Soil, ¹³⁷Cs, Bosphorus, Gamma

¹ Sorumlu Yazar: İstanbul Okan Üniversitesi SHMYO İSTANBUL osman.gunay@okan.edu.tr

1. Giriş

Dünya üzerindeki tüm canlılar yaşamları süresince sürekli olarak radyasyona maruz kalmaktadırlar. Bu radyasyon doğal yollardan kaynaklanacağı gibi yapay yollardan da üretilebilmektedir. Doğal radyasyon, karasal kaynaklardan ve kozmik ışınlardan meydana gelmektedir (Aközcan S., 2014; Günay, 2018; Seçkiner vd., 2017; Mavi ve Akkurt, 2010; Uyanık vd., 2010; Günay vd. 2018b; Uyanık vd.,2013). İnsanlar tarafından üretilen yapay radyasyon kaynaklarının çeşidi ise oldukça fazladır.

Toprak hem doğal hem de yapay radyasyon kaynağı olarak davranabilmektedir. Ayrıca toprakta bulunan radyoaktif çekirdekler havaya, suya ve biyolojik bazı sistemlere geçebilmektedir. Bu sebeple toprakta bulunan radyoaktivite miktarının bilinmesi ve değerlendirilmesi önem arz etmektedir (Aközcan vd., 2014; Aközcan vd., 2018; Çetin vd., 2016; Günay vd., 2018a).

Dünya'da çevreyi kirleten birçok kirletici unsur vardır (Yarar vd., 2018). Bunlardan bazıları görünürken bazıları ise görünmez. Görünmeyen çevreyi kirletici unsurlardan bir tanesi radyoaktif kirliliktir. Radyoaktif kirliliğin etkisi oldukça uzun olup ekosisteme zarar vermektedir. Nükleer teknolojinin Dünya'da kullanılmaya başlandığı yıl 1940'a dayanmaktadır. O yıllardan günümüze kadar dünyanın her yerinde nükleer teknoloji sebebiyle, çevreye yapay radyonüklidler yayılmıştır.

Nükleer tıp uygulamalarından, nükleer reaktörlerden, parçacık hızlandırıcılardan, nükleer silah denemelerinden, nükleer denizaltı kazalarından çevreye oldukça fazla radyonüklid yayılmıştır. Ayrıca 26 Nisan 1986 yılında meydana gelen Çernobil nükleer kazasından ortaya çıkan radyoaktif çekirdekler Dünya genelinde ve Türkiye'de radyonüklid konsantrasyonlarında bir artış meydana getirmiştir (Akram vd., 2004; Noureddine vd., 2007; Rantavaara, 2008; Florou, vd., 2010).

Çernobil nükleer kazasının Türkiye'ye yakın bir bölgede meydana gelmesinden dolayı, bazı uzun ömürlü radyoaktif çekirdekler hem denizel hem de karasal ortama girmiştir. Bu sebepten dolayı 1986 yılından günümüze kadar yapay radyoaktif düzeyinin belirlenmesine yönelik çalışmalar büyük oranda artmıştır (Topçuoğlu, 2001).

Sezyum (^{137}Cs) uzun sayılabilecek 30 yıllık bir yarı ömre sahiptir. Bundan dolayı ortamdaki radyonüklidlerin davranışını belirleyebilen iyi bir göstergedir (Yii vd., 2007).

Bu çalışmada İstanbul boğazının Anadolu yakasında Üsküdar ve Beykoz ilçe sınırları içerisinde ^{137}Cs konsantrasyonlarının HPGe (hyperpuregermanium) detektörü kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonucu hem ulusal hem de uluslararası düzeyde yapılan benzer çalışmalarda karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Çalışma Bölgesi

Çevre kirliliğine neden olan maddelerin etkileri doğrudan veya dolaylı olabilir. Bu etki kirliliğe neden olan maddenin konsantrasyonuna bağlı olduğu kadar nüfus yoğunluğuna da

bağlıdır. İstanbul'un nüfusu yaklaşık olarak 15.000.000 olup Türkiye'nin en kalabalık şehridir. Türkiye'de kilometrekareye düşen kişi sayısı yaklaşık 97 dir (Toros vd., 2014). Fakat bu değer İstanbul da yaklaşık olarak 2829 dir. Dolayısıyla İstanbul, Türkiye'nin nüfus yoğunluğu açısından da en büyük şehridir (TÜİK 2012). Nüfus yoğunluğunun çok fazla olması sebebiyle İstanbul'daki doğal ve yapay radyasyondan etkilenecek kişi sayısı da oldukça fazla olacağı düşüncesiyle çalışma bölgesi İstanbul seçilmiştir. İstanbul Boğazı, gerek tarihi gerekse turistik anlamda en çok ziyaret edilen bölgelerinden bir tanesidir.

İstanbul (Şekil1) Boğazı'nın Anadolu yakasında 2 ilçesi vardır. Bunlar Üsküdar ve Beykoz ilçeleridir. Üsküdar'ın nüfusu yaklaşık olarak 533.000, Beykoz'un nüfusu yaklaşık olarak 251.000 dir. Bu çalışma İstanbul boğazının Anadolu yakasında Üsküdar ve Beykoz sınırları içerisinde yapılmıştır (Şekil 2).



Şekil1: Çalışma Bölgesinin Türkiye'deki yeri (İstanbul)



Şekil 2: Çalışma Bölgesi (Üsküdar ve Beykoz)

2.2 Örneklerin Toplanması ve Hazırlanması

Bu çalışmada Üsküdar ilçe sınırları içerisinde 6, Beykoz ilçe sınırları içerisinde 7 olmak üzere toplamda belirlenen 13 farklı noktadan toprak örneği alınmıştır. Boğaziçi bölgesinin sezyum konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlandığı için bu ilçelerin İstanbul boğazına yakın olan bölgeleri tercih edilmiştir (Şekil 3).

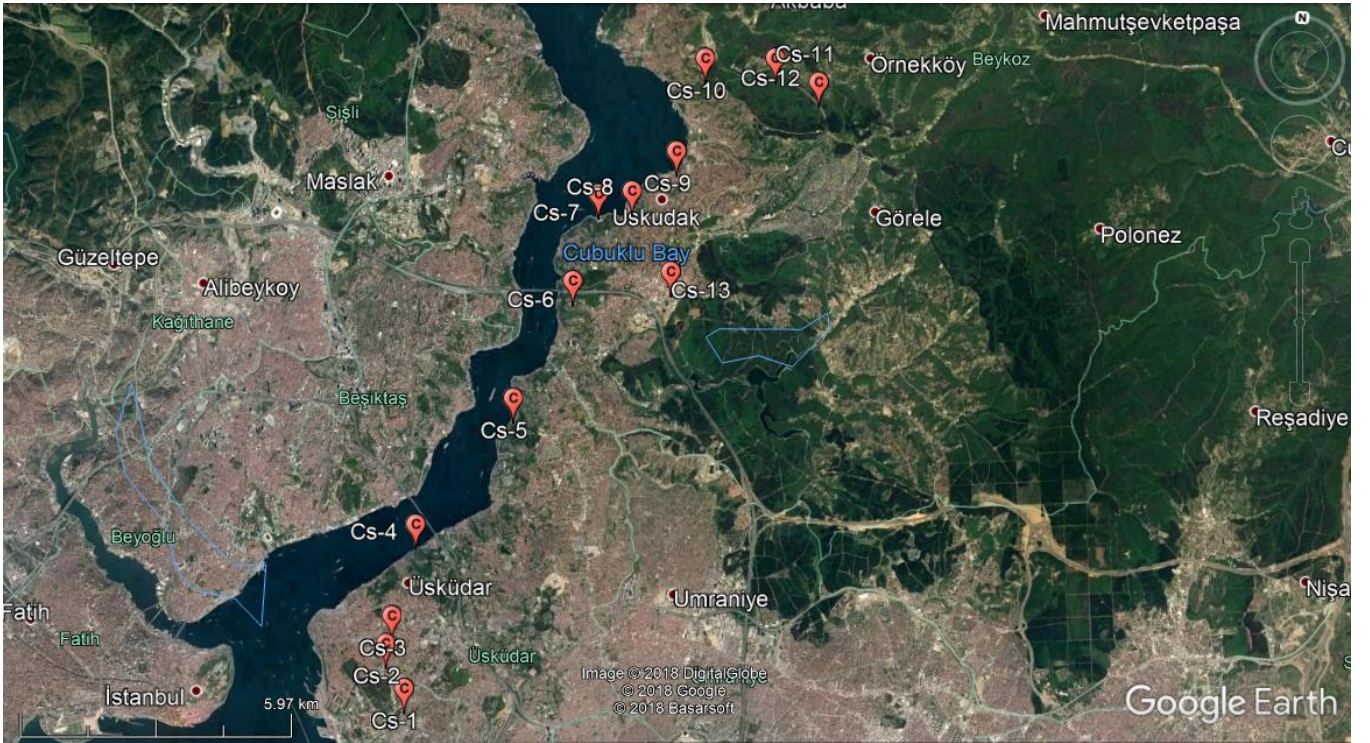
Toprak örnekleri 1 m² metoduyla toplanmıştır. Bu metotta 1 m²lik bir alan belirlenerek alan içerisinde 4 ayrı noktadan toprak yüzeyinin yaklaşık 5 cm derinliğinden 250'şer gram toprak örneği (toplam 1000 gram) alınıp homojen olarak karıştırılmıştır.

Bu toprak örnekleri Kırklareli Üniversitesi merkez laboratuvarına götürülmüştür. Laboratuvarında öncelikle toprak örnekleri 105 °C' da 2 gün süreyle etüvde kurutulmuştur. Tamamen kuruyan toprak örnekleri 1 mm'lik elekten geçirilmiştir. Taş, çakıl ve makro kirlilikten arındırılmış hale gelmiştir ve kurumuş toprak örnekleri 250ml'lik polietilenden üretilmiş silindirik kaplara konulmuştur (Şekil4).



Şekil 4: Hazırlanmış toprak örnekleri

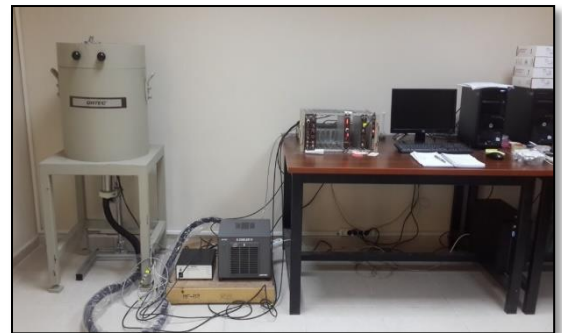
Kapların ağız kısımları hiç hava girişi olmayacak biçimde sıkıca kapatılmıştır. Böylelikle dış ortamla bağlantısı kesilmiş olup gaz girişi engellenmiş kaplar, radon ve bozunum ürünleriyle denge haline gelmesi için yaklaşık 40 gün bekletilmiştir. 40 günün sonunda gama spektroskopik ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3: Örnekleme noktalarının harita üzerindeki yerleri

2.3 Radyasyon Ölçüm Sistemi

Çalışmada toprak örneklerinin gama spektrometrik analizleri, yüksek saflıkta germanyum dedektörü HpGe (Hyper Pure Germanium Detector) kullanılarak yapılmıştır. İncelenen toprak örneklerinin aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılan gamma spektrometre sistemi % 70 relatif verime sahip Ortec GEM 70P4-95 HPG ekoaksiyel detektör (^{60}Co ' ın 1332 keV gamma enerjisi için FWHM değeri 2.0keV ve pik/compton oranı 75:1), kurşun zırh, Gamma Vision-32 spektrum analiz yazılımı ve bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 5). Örneklerde ^{137}Cs 'nin aktivitesi kendi karakteristik gaması olan 661.7keV gamma piki kullanılarak doğrudan tayin edilmiştir.



Şekil 5: Gama Spektrometre Sistemi

3. Bulgular

Çalışmadaki örnekleme noktalarının koordinatları ve bu noktalardaki ^{137}Cs konsantrasyonları Tablo 1’de gösterilmiştir. Tabloda Cs-1 örnekleme noktasından Cs-6 örnekleme noktasına kadar olan bölge Üsküdar ilçe sınırlarında iken Cs-7 den Cs-13 örnekleme noktasına kadar olan kısım ise Beykoz ilçe sınırlarındadır.

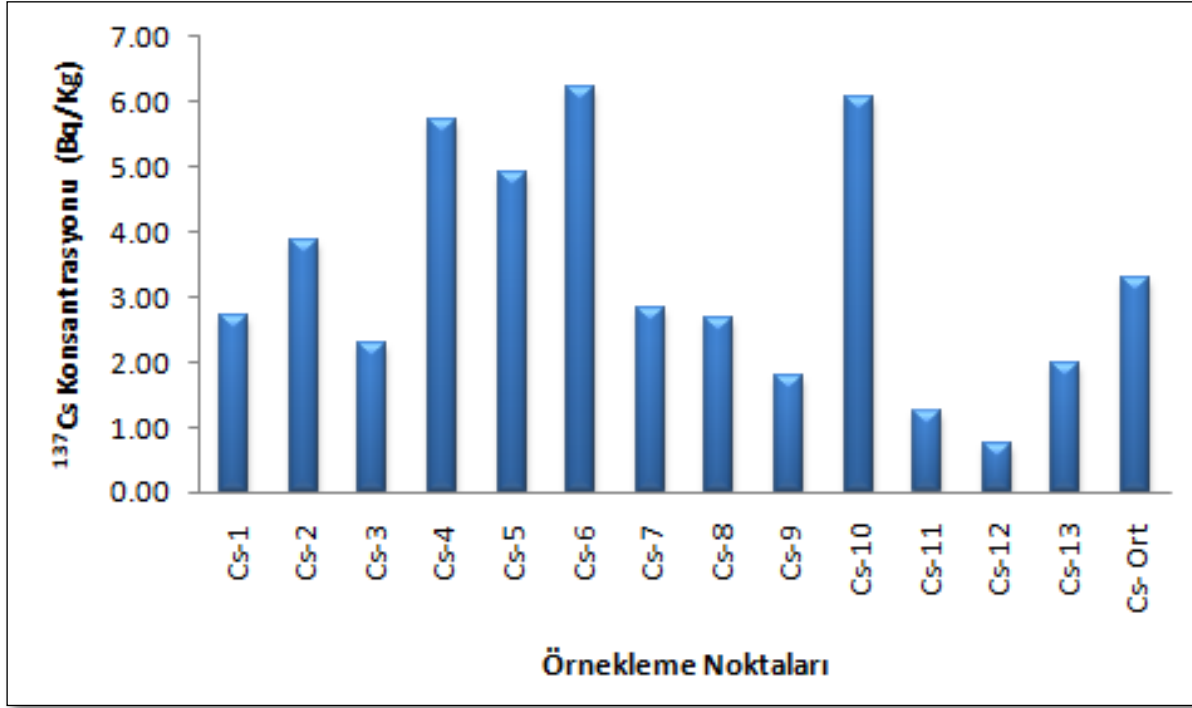
Üsküdar ilçe sınırlarındaki en düşük ^{137}Cs konsantrasyonu $2.28 \pm 0.18 \text{ Bqkg}^{-1}$ olup Cs-3 örnekleme noktasına aittir. En yüksek radon konsantrasyonu ise $6.21 \pm 0.16 \text{ Bqkg}^{-1}$ olup Cs-6 örnekleme noktasına aittir. Üsküdar’ın ortalama ^{137}Cs konsantrasyonu $4.28 \pm 0.28 \text{ Bqkg}^{-1}$ ’dır (Şekil 6).

Beykoz ilçe sınırlarındaki en düşük ^{137}Cs konsantrasyonu $0.74 \pm 0.31 \text{ Bqkg}^{-1}$ olup Cs-12 örnekleme noktasına aittir. En yüksek ^{137}Cs konsantrasyonu ise $6.05 \pm 0.30 \text{ Bqkg}^{-1}$ olup Cs-10 örnekleme noktasına aittir. Beykoz ilçesinin ortalama ^{137}Cs konsantrasyonu ise $2.4 \pm 0.34 \text{ Bqkg}^{-1}$ ’dır (Şekil 6).

Tüm örnekleme noktaları göz önünde bulundurulduğunda İstanbul Boğazi’ının Anadolu yakasındaki ortalama ^{137}Cs konsantrasyonu ise $3.30 \pm 0.31 \text{ Bqkg}^{-1}$ ’dır.

Tablo1: Örnekleme noktalarının koordinatları ve ^{137}Cs konsantrasyonları

Örnekleme Noktaları	GPS Koordinatlar		^{137}Cs (Bq kg ⁻¹)
	Kuzey	Doğu	
Cs-1	41° 0 ' 23 "	29° 1 ' 59 "	2.71±0.19
Cs-2	41° 0 ' 54 "	29° 1 ' 39 "	3.87±0.46
Cs-3	41° 1 ' 14 "	29° 1 ' 43 "	2.28±0.18
Cs-4	41° 2 ' 20 "	29° 2 ' 10 "	5.70±0.40
Cs-5	41° 3 ' 54 "	29° 3 ' 24 "	4.90±0.28
Cs-6	41° 5 ' 20 "	29° 4 ' 13 "	6.21±0.16
Cs-7	41° 6 ' 26 "	29° 4 ' 19 "	2.82±0.32
Cs-8	41° 6 ' 27 "	29° 4 ' 59 "	2.65±0.25
Cs-9	41° 7 ' 38 "	29° 5 ' 48 "	1.77±0.29
Cs-10	41° 8 ' 16 "	29° 6 ' 16 "	6.05±0.30
Cs-11	41° 8 ' 19 "	29° 7 ' 12 "	1.22±0.53
Cs-12	41° 7 ' 52 "	29° 7 ' 53 "	0.74±0.31
Cs-13	41° 5 ' 48 "	29° 5 ' 33 "	1.99±0.39
Cs- Ort			3.30±0.31

Şekil 6: Örneklem noktalarına göre ¹³⁷Cs konsantrasyonları

¹³⁷Cs konsantrasyonu Dünya genelinde ve Türkiye'nin değişik bölgelerinde oldukça farklı değerlere sahiptir. Dünya genelinde ve ülkemizde yapılan çeşitli çalışmalar incelendiğinde ¹³⁷Cs konsantrasyonları 0.45 Bqkg⁻¹ den 236 Bqkg⁻¹ arasında değiştiği görülmektedir (Tablo2).

Çanakkale	0.6-5.9	Örgün vd., 2007
Türkiye	11.6	TAEA
İstanbul Boğazı (Anadolu Yakası)	3.3	Bu Çalışma

Tablo2: Bu çalışmada elde edilen ¹³⁷Cs sonuçlarının ile Türkiye' de ve Dünya' da yapılan çalışmalarla karşılaştırılması

Çalışma Bölgesi	¹³⁷ Cs(Bqkg ⁻¹)	Referans
Mersin	18.6	Karataşlı vd., 2016
Rize	236	Dizman vd., 2016
Filistin	2.8	Abu Samreh et al.,2014
Pakistan	15.04	Rafique vd.,2014
Kars	18	Cengiz vd., 2014
Kocaeli	0.56-5.43	Korkulu ve Özkan, 2013
Yalova	2.53	Kapdan vd., 2011
Kırklareli	8	Taşkın vd.,2009
Mısır	0.45-2.3	Harb, 2008
Adana	6.8	Değerlier vd., 2008

4. Sonuç

Bu çalışmada İstanbul Boğazı'nın Anadolu yakasında Üsküdar ve Beykoz sınırları içerisinde toplamda 13 örneklem noktası belirlenerek toplanan toprak örneklerinde HPGe (hyperpuregermanium) spektroskopi sistemi kullanılarak ¹³⁷Cs konsantrasyonları tayin edilmiştir. Çalışma sonucunda ¹³⁷Cs konsantrasyonları 0.74±0.31 Bqkg⁻¹ ile 6.21±0.16 Bqkg⁻¹ arasında bulunmuştur. Ortalama ¹³⁷Cs konsantrasyonu ise 3.30±0.31 Bqkg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Çalışma sonucu Dünya genelinde ve Türkiye' de yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların bazı bölgelerden büyük olduğu fakat genellikle diğer çalışmaların sonuçlarından düşük olduğu görülmüştür. Türkiye ortalamasına göre karşılaştırıldığında ise bu çalışma sonucunda ortaya çıkan İstanbul Boğazı'nın Anadolu yakasındaki ortalama ¹³⁷Cs konsantrasyonunun düşük olduğu görülmüştür. Bu tür çalışmalar Dünya'da oldukça önemli çalışmalar olarak kabul edilmekte olup, ülkemiz açısından veri arşivi elde edilmesinde yardımcı olacağı düşünülmektedir. Çalışmalarımız rutin olarak devam edecek olup ülkemiz için radyasyon haritası oluşturulması hedeflenmektedir.

Teşekkür

Gama spektroskopik ölçümlerin yapılmasında Kırklareli Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında ölçümlerimizi yapma aşamasında desteklerini esirgemeyen Kırklareli

Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR'e teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

Abu Samreh M.M., Thabayneh K.M., KhraisF.W., 2014, Measurement of activity concentration levels of radionuclides in soil samples collected from Bethlehem Province, West Bank, Palestine, *Turkish JEngEnvSci*, 38: 113-125.

Aközcan S., 2014, Annual effective dose of naturally occurring radionuclides in soil and sediment, *Toxicological and Environmental Chemistry*
<http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2014.939177>

Aközcan S., Yılmaz M., Külahcı F., 2014, Dose rate and seasonal variations of ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K and ^{137}Cs radionuclides in soils along Thrace, Turkey, *J Radional Nucl Chem* 299:95-101 Doi 10.1007/s10967-013-2730-5

Aközcan S., Külahcı F., Mercan Y., 2018, A Suggestion to Radiological Hazards Characterization of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K and ^{137}Cs : Spatial Distribution Modelling, *Journal of Hazardous Materials* PII: S0304-3894(18)30274-7 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.042>

Akram, M., R.M. Qureshi, N. Ahmad, T.J. Solaija, A. Mashiatullah, M.A. Ayub, and S. Irshad. 2004. "Determination of Natural and Artificial Radionuclides in Sea Water and Sediments Off Gwadar Coast, Arabian Sea." *The Nucleus* 41: 19_25.

Cengiz, B. G., Reşitoğlu S. 2014, Determination of natural radioactivity levels in Kars City center, Turkey. *Journal of Nuclear Sciences*, 1, 32-37.

Çetin B., Öner F. and Akkurt I., 2016, Determination of Natural Radioactivity and Associated Radiological Hazard in Excavation Field in Turkey (Oluz Höyük), *Acta Physica Polonica A Vol A Vol 130* (2016), DOI:10.12693/APhysPolA.130.475

Değerlier M., Karahan G., Ozger G., 2008, Radioactivity concentrations and dose assessment for soil samples around Adana, Turkey. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(7), 1018–1025.

Dizman S., Görür F.K., Keser R., 2016, Determination of radioactivity levels of soil samples and the excess of lifetime cancer risk in Rize province, Turkey. *International Journal of Radiation Research*, 14(3): 237-244.

Florou, H., G. Nicolaou, and N. Evangeliou. 2010, "The Concentration of ^{137}Cs in the Surface of the Greek Marine Environmen." *Journal of Environmental Radioactivity* 101: 654_657.

Günay O., 2018, Determination of Natural Radioactivity and Radiological Effects in some Soil Samples in Beykoz-Istanbul, *European Journal of Science and Technology* No. 12, pp. 9-14, April 2018 ISSN:2148-2683

Günay, O., Saç, M.M., İçedef, M. Taşköprü, C., 2018a, Natural radioactivity analysis of soil samples from Ganos fault (GF), *Int. J. Environ. Sci. Technol. Print ISSN: 1735-1472, Online ISSN, 1735-2630*

Günay, O., Saç, M.M., İçedef, M. Taşköprü, C., 2018b, Soil gas radon concentrations along the Ganos Fault (GF)", *Arabian Journal of Geoscience* 11:213. Print ISSN: 1866-7538, <https://doi.org/10.1007/s12517-018-3542-2>

Harb, S., 2008. Natural radioactivity and external gamma radiation exposure at the coastal Red Seain Egypt. *Radiat. Prot. Dosimetry*130,376–384.

Karataslı M., Turhan S., Varinlioglu A., Yegingil Z., 2016, Natural and fallout radioactivity levels and radiation hazard evaluation in soil samples. *Environ Earth Sci*, 75:424. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5414-y>

Kapdan E., Varinlioglu A., Karahan G., 2011, Radioactivity Levels and Health Risks due to Radionuclides in the Soil of Yalova, Northwestern Turkey *Int. J. Environ. Res.*, 5(4):837-846. DOI: 10.22059/IJER.2011.441

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*, Volume 88, 2013, Pages 27-31, ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.03.022>.

Mavi B., Akkurt I., 2010, "Natural radioactivity and radiation hazards in some building materials used in Isparta, Turkey" *Rad. Phys. Chem.* 79-9(2010)933-9doi: 10.1016/j.radphyschem.2010.03.019

Noureddine, A., M. Benkrid, R. Maoui, M. Menacer, and R. Boudjenoun, 2007, *Distribution of Natural Radioactivity, ^{137}Cs , ^{90}Sr , and Plutonium Isotopes in a Water Column and Sediment Core along the Algerian Coast.* New York, NY: Hindawi Publishing Corporation Science and Technology of Nuclear Installations. Project Report.

Örgün, Y., Altınsoy, N., Şahin, S.Y., Güngör, Y., Gültekin, A.H., Karahan, G., Karacık, Z., 2007, Natural and antropogenic radionuclides in rocks and beach sands from Ezine region (Çanakkale) Western Anatolia, Turkey. *Appl. Radiat. Isot.* 65, 739–747.

Rafique M., Ur Rahman S., Basharat M., Aziz W., Ahmad I., Lone K.A., Ahmad K., Matiullah M., 2014, Evaluation of excess life time cancer risk from gamma dose rates in Jhelum valley. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7 29-35.

Rantavaara, A., 2008, Ingestion Doses in Finland Due to ^{90}Sr , ^{134}Cs and ^{137}Cs from Nuclear Weapons Testing and the Chernobyl Accident." *Applied Radiation and Isotopes* 66: 1768_1774.

Seçkiner S., Akkurt, I., Günoglu K., 2017, Determination of ^{40}K concentration in gravel samples from Konyaaltı Beach, Antalya. *Acta Phys. Pol. A.*, Vol 132 (3-II), 1095-1097, doi: 10.12693/APhysPolA.132.1095.

TAEA (2010). Environmental Radioactivity Monitoring in Turkey, Technique Report, Ankara 9-14.

Taskin H., Karavus M., Ay P., Topuzoglu A., Hidiroglu S., Karahan G., 2009, Radionuclide concentrations in soil and lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in Kirklareli, Turkey. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 49- 53.

TUIK, 2012, Address Based Population Registration System, Turkish Statistical Institute, <http://www.tuik.gov.tr> (accessed 26 December 2012).

Toros H., Erdun H., Capraz O, Ozer B., BozyazıDaylan E., Oztürk A.I. , 2014, Air Pollution and Quality Levels in Metropolitans of Turkey for Sustainable life, *European Journal of Science and Technology* Vol. 1, No. 2, pp. 28-38, June 2014

Topçuoğlu, S., 2001, "Sources and Distribution of Anthropogenic Radionuclides in Marmara Sea Environment." *Turkish Journal of Marine Sciences* 7: 143_152.

Uyanık N.A., Akkurt I., Uyanık O., 2010 , A ground radiometric study of uranium, thorium and potassium in Isparta, Turkey, *Ann.ofGeophys.* 53, 5-6(2010)25-30
DOI: <https://doi.org/10.4401/ag-4726>

Uyanık N.A., Uyanık O., Akkurt I., 2013, Micro-zoning of the natural radioactivity levels and seismic velocities of potential residential areas in volcanic fields: The case of Isparta (Turkey), *Journal of Applied Geophysics*, Volume 98,2013,Pages 191-204,ISSN 0926-9851, <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2013.08.020>.

Yarar, O., Temizsoy, E., Günay, O., 2018, Noise pollution level in a pediatric hospital, *International Journal of Environmental Science and Technology*", issn="1735-2630", doi="10.1007/s13762-018-1831-7",
url="https://doi.org/10.1007/s13762-018-1831-7"

Yii, M.W., A. Zaharudin, and M. Norfaizal. 2007, Concentration of Radiocaesium 137Cs and 134Cs in Sediments of the Malaysian Marine Environment." *Applied Radiation and Isotopes* 65: 1389_1395.



Yeşil Kimya Ölçümleri: Katalizörlü ve Katalizörsüz Reaksiyon Şartlarında Sentezlenmiş Biginelli Bileşiklerinin Yeşil Kimya Ölçümlerinin Hesaplanması

Şirin Gülten^{1*}

¹ Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale, Turkey

(İlk Geliş Tarihi 26 Nisan 2018 ve Kabul Tarihi 5 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.418791)

Özet

Bu çalışmada, MgBr₂ veya MgCl₂·6H₂O katalizlenmiş, çözücüsüz ve katalizörsüz, çözücülü (EtOH) reaksiyon şartlarında sentezlenmiş oniki adet Biginelli bileşiğinin atom ekonomisi, çevresel etki faktörü (E-faktör), karbon etkinliği, reaksiyon kütle etkinliği ve kütle yoğunluğu gibi yeşil kimya ölçümleri hesaplanmıştır. Tüm yeşil kimya ölçüm sonuçları karşılaştırılmış ve oniki Biginelli bileşiği için en iyi yeşil kimya reaksiyon şartları ve yeşil ölçümler belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yeşil Kimya Ölçümleri, Atom Ekonomisi, Çevresel Etki Faktörü, Karbon Etkinliği, Reaksiyon Kütle etkinliği, Biginelli Reaksiyonu.

Green Chemistry Metrics: Calculation of Green Chemistry Metrics of Biginelli Compounds Synthesized Under the Catalyst and Catalyst-Free Reaction Conditions

Abstract

In this study, green chemistry metrics such as atom economy, environmental factor (E-factor), carbon efficiency, reaction mass efficiency and mass intensity of synthesized twelve Biginelli compounds under MgBr₂ or MgCl₂·6H₂O catalysed, solvent-free and catalyst-free with solvent (EtOH) conditions were calculated. All green chemistry metrics results were compared and the best green chemistry reaction conditions and green metrics for twelve Biginelli compounds were determined.

Key words: Green metrics, Atom economy, Environmental factor (E-factor), Carbon efficiency, Reaction mass efficiency, Biginelli Reaction

¹ Sorumlu Yazar: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale, Turkey, siringulten@hotmail.com

1. Giriş

1891'de İtalyan kimyacı Pietro Biginelli, çok fonksiyonlu dihidropirimidin bileşiklerini veren tek basamaklı üç bileşenli reaksiyon gerçekleştirmiştir (Biginelli, 1891a-d). Daha sonraki yıllarda bulucusunun adıyla anılmaya başlayan bu ilk reaksiyon, tek basamakta, etil asetoasetat, süstitüe aromatik/alifatik aldehit ve ürenin, HCl katalizörlüğünde siklokonensasyonunu içerir (Biginelli, 1893). Geleneksel Biginelli reaksiyonu, bir güçlü asit katalizörlüğünde, çözücülü ortamda ve düşük verimlerle gerçekleştirilirken, son zamanlarda çeşitli biyolojik etkileri sebebiyle araştırmacıların bu senteze artan ilgisiyle beraber çevreyle dost Biginelli reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Figure 1) (Dallinger ve ark., 2007; Jain ve ark., 2007; Oliverio ve ark., 2014; Polshettiwar ve ark., 2007; Wang ve Liu., 2012).

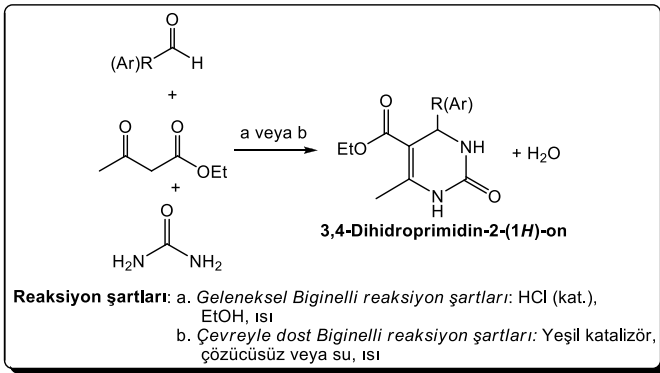


Figure 1. Biginelli reaksiyonu

Çok fonksiyonlu dihidropirimidin bileşikleri (Biginelli bileşikleri veya 3,4-dihidropirimidin-2-(1H)-on/tiyon) farmakolojik etkiye sahip heterohalkalı bir farmakofor yapıyı içerir. Yapılan araştırmalarla bu bileşik grubunun, kalsiyum kanal blokleri, antiviral, antifungal, antibakteriyel, antitümör, antihipertansiyon ve antiinflamatuvar gibi aktiviteleri içeren çok geniş spektrumlu farmakolojik ve iyileştirici özellikler gösterdiği bulunmuştur (Atwal ve ark., 1989, 1990; Kappe ve ark., 1997; Rovnyak ve ark., 1995). Antihipertansiyon ajanı A ve B, α 1a adrenoseptör seçici antagonist C, kanser tedavisinde kullanılan monastrol D birer Biginelli bileşiği olarak dikkat çekmektedir (Figure 2) (Bose ve ark., 2005; Sandhu, 2012). Bu farmakolojik etkiler nedeniyle sentetik organik kimya ve ilaç kimyasında bu bileşik sınıfına olan ilgi her geçen gün artarak devam etmektedir.

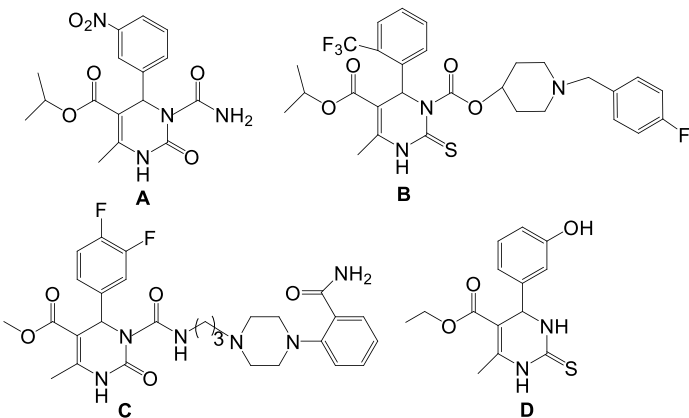


Figure 2. Biyolojik etkinliğe sahip bazı Biginelli bileşikleri

Yeşil kimya, çevreyle dost sentezlerin tasarımı, atık oluşumunun azaltılması ve toksik reaktiflerin kullanımından

sakınmayı içerir. Yeşil kimyanın temel hedefi, etkili alternatifler ve emniyetli yöntemlerle toksik ve korozif kimyasalların kullanımını azaltarak veya kullanmayarak çok daha güvenli sentezler gerçekleştirmektir. Kimyacılar ve diğer bilim insanları, yeşil kimya prensiplerini takip ederek insan sağlığı ve çevre kirliliğindeki riski azaltabilirler. Mükemmel bir reaksiyon tamamıyla seçici, yüksek verimli, emniyetli, çözücüsüz ve fazla enerji ihtiyacı olmadan gerçekleşen reaksiyondur. Kimyasal işlemlerin hangilerinin daha yeşil ve çevre için kabul edilebilir olduğunu değerlendirmek amacıyla Paul Anastas ve John C. Warner tarafından önerilen ve günümüzde üniversiteler ve endüstri tarafından kabul edilen 12 temel ilke (Anastas ve Warner, 1998) ve yeşil kimya ölçümleri (Constable ve ark., 2002; Sheldon, 2007, 2008; Trost, 1991, 1995) mevcuttur.

1.1. Yeşil Kimyanın temel ilkeleri

Atık oluşumunun önlenmesi: Atık çevre için önemli bir sorun olup uzaklaştırılması, ortamın temizlenmesi, çevre kirliliğine ve enerji kaybına yol açan ekonomik olmayan bir uygulamadır. Kimyasal işlemlerin başlangıcında atık oluşturmayacak planlamanın yapılması temel amaç olmalıdır.

Atom ekonomisi: Reaksiyona giren tüm maddelerin, ürün içindeki miktarını artıracak reaksiyon adımları, atık ve yan ürünü olmayan ya da en az yan ürünle atığın oluştuğu reaksiyonların planlanmasıdır.

Tehlikesiz kimyasalların tasarlanması: Çevreye ve insan sağlığına zararlı etkisi olmayan veya kabul edilebilir oranlarda etkilere sahip kimyasalların kullanımını ve üretilmesini içeren metodlar geliştirilmelidir.

Güvenli kimyasalların tasarlanması: Reaksiyonlar, reaktifler ve ürünlerdeki toksik etkileri en aza düşürecek, ürün verimini koruyacak veya verimi arttıracak şekilde tasarlanmalıdır.

Güvenli çözücülerin ve yardımcı maddelerin kullanımı: Reaksiyonda ve reaksiyon tamamlandıktan sonraki aşamalarda çözücü ve ayırma reaktifleri kullanılmaması, ürünün saflaştırmasında mümkünse çözücü kullanılmaması veya kullanmak zorunda kalınırsa en tehlikesiz olanından az miktarda kullanılması tercih edilmelidir.

Enerji tasarrufu yapılması: Kimyasal işlemler için gereken enerjinin çevresel ve ekonomik etkileri belirlenerek en aza indirilmeli, düşük sıcaklık ve basınçta sentetik metodlar tercih edilerek üretim aşamasında daha az enerji harcanmalıdır.

Yenilenebilir madde kullanımı: Ham madde miktarının yeterli, kullanılabilir ve ekonomik olması durumunda tükenen kaynaklar yerine yenilenebilir madde ve besin kaynakları tercih edilmelidir.

Yan ürünlerin azaltılması: Atık oluşumuna ve enerji harcanmasına neden olabilecek fiziksel ve kimyasal işlemlerin geçici olarak değiştirilmesi, gereksiz grup veya koruma gruplarının kullanılması ve koruma gruplarının kaldırılması gibi işlemler azaltılmalı veya kullanılmamalıdır.

Katalizör kullanımı: Reaksiyona özgü seçilen katalizörler, stokiyometrik kimyasallardan daha iyi sonuç verirler. Katalizör kullanımıyla daha ekonomik reaksiyonlar gerçekleştirilebilir.

Bozunmanın tasarlanması: Bir kimyasal, kullanım süresi bittikten sonra doğaya zarar verebilecek atıklar oluşturmamalı ve kimyasallar, çevreye zararlı ve toksik olmayan bozunma ürünleri vererek parçalanabilecek şekilde tasarlanmalıdır.

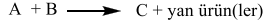
Kirliliğin takip edilerek engellenmesi ve çözümlenmesi: Tehlikeli kimyasalların oluşumundan önce üretim aşamalarının

takip edilerek kontrol altına alınmasına olanak sağlayacak ileri tekniklerin geliştirilmesine çalışılmalıdır.

Kazaların önlenmesi için daha güvenli kimya: Kimyasal işlemlerde kullanılacak maddeler, maddelerin fiziksel formu, yangın, patlama veya sızıntı gibi kaza risklerini en aza indirecek şekilde seçilmelidir.

1.2. Yeşil Kimya Ölçümleri

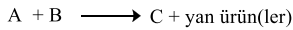
Atom Ekonomisi: İlk defa Barry Trost tarafından 1991 yılında kullanılmaya başlanan atom ekonomisi kavramı, başlangıç maddelerindeki atomların üründe en yüksek oranda yer almasıdır (Trost, 1991). Atom ekonomisine göre ideal bir reaksiyonda, oluşan ürün başlangıç maddelerindeki tüm atomları içermelidir. Fakat her reaksiyon, ideal reaksiyon olamaz. Bu durumda yan ürünlerin miktarlarının çok az olacağı, çok fazla reaksiyon adımı içermeyen ve çevreye zarar vermeyen reaksiyon şartlarının olduğu reaksiyonlar tasarlanmalıdır. Atom ekonomisi hesaplanmasında, stokiyometrik reaktifler dikkate alınırken, çözücüler, reaktifler, reaksiyon verimleri, katalizörler ve fazla miktarda reaktant kullanımı dikkate alınmaz. Atom ekonomisi %0-100 arasında değerler alabilir. Atom ekonomisinin yüksek bir değerde olması, reaktantlardaki atomların yüksek oranda ürün içinde bulunduğunu ve reaksiyonun sentetik etkinliğinin yüksek olduğu anlamına gelir. Teorik ve deneysel atom ekonomisi olmak üzere iki adet atom ekonomisi hesaplanabilir. Deneysel atom ekonomisi ölçüm sonuçları, teorik atom ekonomisi ölçüm sonuçlarına kıyasla daha kesindir. Çünkü deneysel atom ekonomisi ölçümünde her reaktantın kütlesi kullanılırken teorik atom ekonomisinde her reaktantın molekül kütlesi kullanılmaktadır.



$$\text{Teorik Atom Ekonomisi (\%)} = \frac{C' \text{ nin mol kütlesi (g/mol)}}{A' \text{ nin mol kütlesi (g/mol)} + B' \text{ nin mol kütlesi (g/mol)}} \times 100$$

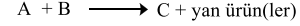
$$\text{Deneysel Atom Ekonomisi (\%)} = \frac{C' \text{ nin teorik verimi (g)}}{A' \text{ nin kütlesi (g)} + B' \text{ nin kütlesi (g)}} \times 100$$

Karbon Etkinliği: Başlangıç maddelerinde bulunan karbonun ne kadarının üründe yer aldığı yüzde (%) oranla gösteren daha çok karbon salımı ve sera gazları ile alakalı bir terimdir. Karbon etkinliği, %0-100 arasında değerler alabilir. Karbon etkinliğinin %100'e yakın değerlerde olması tercih edilir.



$$\text{Karbon etkinliği (\%)} = \frac{C' \text{ nin mol sayısı} \times C' \text{ deki karbon atomu sayısı}}{(A' \text{ nin mol sayısı} \times A' \text{ daki karbon atomu sayısı}) + (B' \text{ nin mol sayısı} \times B' \text{ deki karbon atomu sayısı})} \times 100$$

Reaksiyon Kütle Etkinliği: Reaksiyon verimi, atom ekonomisi ve reaktantların stokiyometrisine bağlıken, çözücü, katalizör, reaksiyon sonrası saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasallardan bağımsız bir kavramdır. Reaksiyon kütle etkinliğinin %100'e yakın değerlerde olması tercih edilir.



$$\text{Reaksiyon kütle etkinliği (\%)} = \frac{C' \text{ nin kütlesi}}{A' \text{ nin kütlesi} + B' \text{ nin kütlesi}} \times 100$$

$$\text{Reaksiyon Kütle Etkinliği (\%)} = [\text{Reaksiyon verimi (\%)} \times \text{Deneysel atom ekonomisi (\%)}] / 100$$

Kütle Yoğunluğu: Su hariç reaksiyonda kullanılan çözücü, katalizör, reaktantlar, reaktifler gibi bütün maddeleri kapsayan kavramdır. Su, proseslerin çoğunda toplam kütle verilerinde karışıklığa neden olduğu için kütle hesaplamalarının dışında tutulur. Kütle yoğunluğu değerinin ideal durumda 1 olması beklenir.

$$\text{Kütle Yoğunluğu} = \frac{\text{Proseste kullanılan toplam kütle}}{\text{Ürünün kütlesi}}$$

$$\text{Kütle Yoğunluğu} = \text{Çevresel etki faktörü} + 1$$

Çevresel Etki Faktörü: İlk defa Roger Sheldon (Sheldon, 2007, 2008) tarafından önerilen çevresel etki faktörü, ürün oluşumu sırasında kullanılan ve açığa çıkan atığın miktarını gösteren faktördür. Özellikle endüstri için çok kullanışlı ve yararlı bir ölçümdür. Hesaplanan çevresel etki faktörünün büyük değere sahip olması çok atığın oluştuğu anlamına gelir. İdeal bir çevresel etki faktörü değerinin sıfır olması gerekir fakat bu değere ulaşmak oldukça zordur. Çevresel etki faktörü, yağ rafinasyonu için <0,1 iken, fazla reaksiyon adımı ve saflaştırma işlemleri gerektiren farmasötikler için çok daha büyük değerdedir (25-100). Bir deneydeki tüm atıkların tamamının doğru belirlenmesi kolay bir işlem olmadığı için çevresel etki faktörünün hesaplanması zordur. Çevresel etki faktörünün hesaplanmasında su, buz, kuru buz, süzgeç kağıdı, pH kağıdı, tek kullanımlık cam malzemeler, kırılan cam malzemeler, ince tabaka kromatografi plakası, NMR çözücülerini dikkate alınmazken, sulu çözeltilerde veya reaktiflerdeki çözünmüş madde miktarı, eğer kuru buz bir reaktif gibi kullanılıyorsa kuru buz, su haricindeki bütün çözücüler, başlangıç reaktifleri, diğer reaktifler ve saflaştırma amacıyla kullanılan silika jel dikkate alınır.

$$\text{Çevresel etki faktörü} = \frac{\text{Atıkların tamamının kütlesi}}{\text{Ürünün kütlesi}}$$

2. Materyal ve Metod

Bu çalışmada, daha önceki bir araştırmamızda MgBr₂, MgCl₂·6H₂O katalizörlü ve katalizörsüz olarak, aromatik aldehit (5-metil-2-tiyofenkarbaldehit ve 2-kloro-5-nitrobenzaldehit), β-keto ester (etilasetoasetat, allilasetoasetat, t-bütillasetoasetat) ve üre/tiyoure ile sentezlenen ve biyolojik aktivitesi henüz araştırılmamış olan oniki adet 3,4-dihidropirimidin-2-(1H)-on/tiyon türevlerinden (Gülten, 2013) elde edilen veriler yardımıyla yeşil kimya ölçümleri hesaplanmıştır.

Bu moleküllerin katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon şartlarında sentez yöntemleri aşağıda verildiği şekilde uygulanmıştır (Figure 3) (Gülten, 2013).

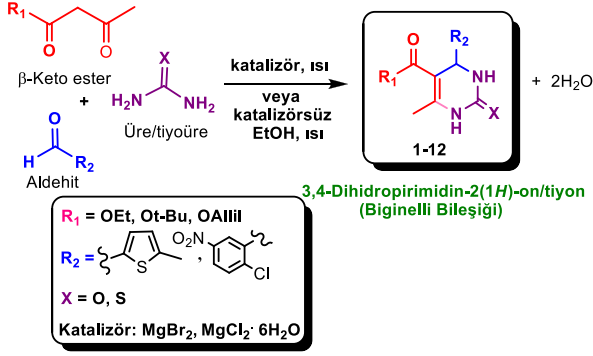


Figure 3. 3,4-Dihidropirimidin-2-(1H)-on/tyion bileşiklerinin sentezi

1. Yöntem (MgBr₂ katalizörlü): Aldehit (1,99 mmol), β-keto ester (1,99 mmol), üre/tyioure (2,99 mmol) ve MgBr₂ (0,2 mmol) içeren karışım katı oluşuncaya kadar 100oC’ de karıştırılarak ısıtıldı. Oluşan katı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, buz parçaları (20 g) ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülde. Ham ürün soğuk su (2x10 mL) ile yıkandı ve etanol (10 mL) ile kristallendirildi.

2. Yöntem (MgCl₂·6H₂O katalizörlü): Aldehit (1,99 mmol), β-keto ester (1,99 mmol), üre/tyioure (2,99 mmol) ve MgCl₂·6H₂O (0,2 mmol) içeren karışım katı oluşuncaya kadar 80oC’ de karıştırılarak ısıtıldı. Oluşan katı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, buz parçaları (20 g) ilave edildi ve 10

dakika karıştırıldıktan sonra süzülde. Ham ürün soğuk su (2x10 mL) ile yıkandı ve etanol (10 mL) ile kristallendirildi.

3. Yöntem (katalizörsüz): Aldehit (1,99 mmol), β-keto ester (1,99 mmol), üre/tyioure (2,99 mmol) ve EtOH (2 mL) içeren karışım katı oluşuncaya kadar 100oC’ de karıştırılarak ısıtıldı. Oluşan katı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, buz parçaları (20 g) ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülde. Ham ürün soğuk su (2x10 mL) ile yıkandı ve etanol (10 mL) ile kristallendirildi.

Biginelli bileşiği 1’ in katalizörlü ve katalizörsüz ortamda sentezinden elde edilen veriler yardımıyla (Tablo 1 ve Tablo 2) tüm reaksiyon şartlarına ait yeşil kimya ölçümleri örnek olarak ayrıntılı şekilde hesaplanmıştır. Benzer şekilde, diğer 11 adet Biginelli bileşiği için tüm reaksiyon şartlarına ait atom ekonomisi, çevresel etki faktörü, atom etkinliği, karbon etkinliği, reaksiyon kütle etkinliği ve karbon yoğunluğu tablo 1 ve tablo 2’deki veriler kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen tüm sonuçlar tablolarda gösterilmiştir (Tablo 3-5).

12 Adet 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-on/tyion (1-12) moleküllerinin sentezlerine ait reaksiyon şartları, stokiyometrik hesaplamalar ve yeşil ölçüm sonuçlarını içeren tablolar aşağıda gösterilmiştir.

3,4-dihidropirimidin-2(1H)-on örneği 1 üzerinde yeşil kimya ölçümlerinin hesaplanması:

Teorik Atom Ekonomisi (katalizörlü ve katalizörsüz): $[280,34\text{g/mol}-1/(130,14\text{g/mol}-1+126,18\text{g/mol}-1+60,06\text{g/mol}-1)] \times 100 = \%88,61$

Deneysel Atom Ekonomisi (katalizörlü ve katalizörsüz): $[0,560 \text{ g}/(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g})] \times 100 = \%80,92$

Çevresel Etki Faktörü:

MgBr₂ ile: $[(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g}+0,037\text{g}+7,90\text{g})-0,494\text{g}]/0,494\text{g} = 16,47$

MgCl₂·6H₂O ile: $[(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g}+0,081\text{g}+7,90\text{g})-0,476\text{g}]/0,476\text{g} = 17,22$

Katalizörsüz: $[(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g}+1,60\text{g}+7,90\text{g})-0,308\text{g}]/0,308\text{g} = 32,09$

Karbon Etkinliği:

MgBr₂ ile: $[(13 \times 1,76 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (6 \times 1,99 \times 10^{-3} \text{ mol}) + (6 \times 1,99 \times 10^{-3} \text{ mol}) + (1 \times 2,99 \times 10^{-3} \text{ mol})] \times 100 = \%85,15$

MgCl₂·6H₂O ile: $[(13 \times 1,69 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (6 \times 1,99 \times 10^{-3} \text{ mol}) + (6 \times 1,99 \times 10^{-3} \text{ mol}) + (1 \times 2,99 \times 10^{-3} \text{ mol})] \times 100 = \%81,76$

Katalizörsüz: $[(13 \times 1,10 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (6 \times 1,99 \times 10^{-3} \text{ mol}) + (6 \times 1,99 \times 10^{-3} \text{ mol}) + (1 \times 2,99 \times 10^{-3} \text{ mol})] \times 100 = \%53,22$

Reaksiyon Kütle Etkinliği:

MgBr₂ ile: $[0,494\text{g}/(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g})] \times 100 = \%71,38$

MgCl₂·6H₂O ile: $[0,476\text{g}/(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g})] \times 100 = \%68,79$

Katalizörsüz: $[0,308\text{g}/(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g})] \times 100 = \%44,51$

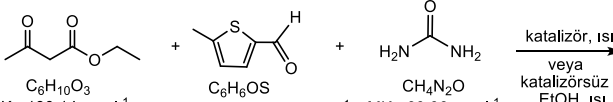
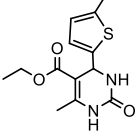
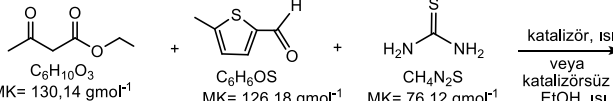
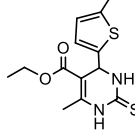
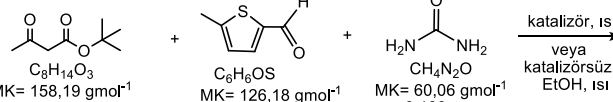
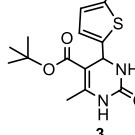
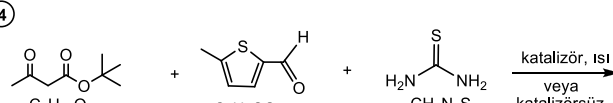
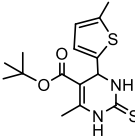
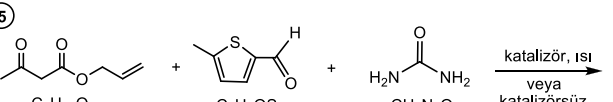
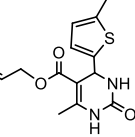
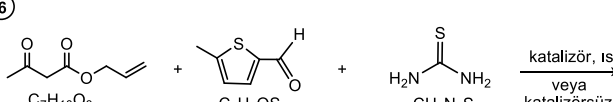
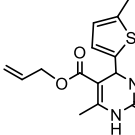
Kütle Yoğunluğu:

MgBr₂ ile: $(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g}+0,037\text{g}+7,90\text{g})/0,494\text{g} = 17,47$

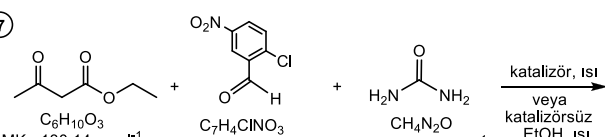
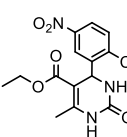
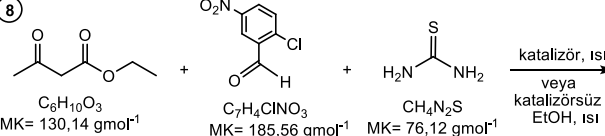
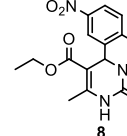
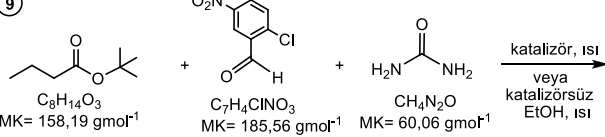
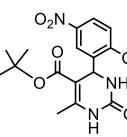
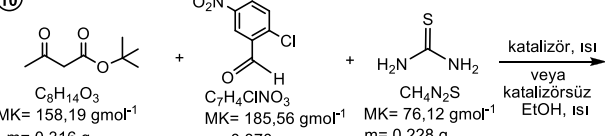
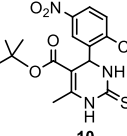
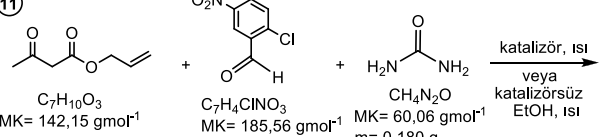
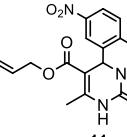
MgCl₂·6H₂O ile: $(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g}+0,081\text{g}+7,90\text{g})/0,476\text{g} = 18,22$

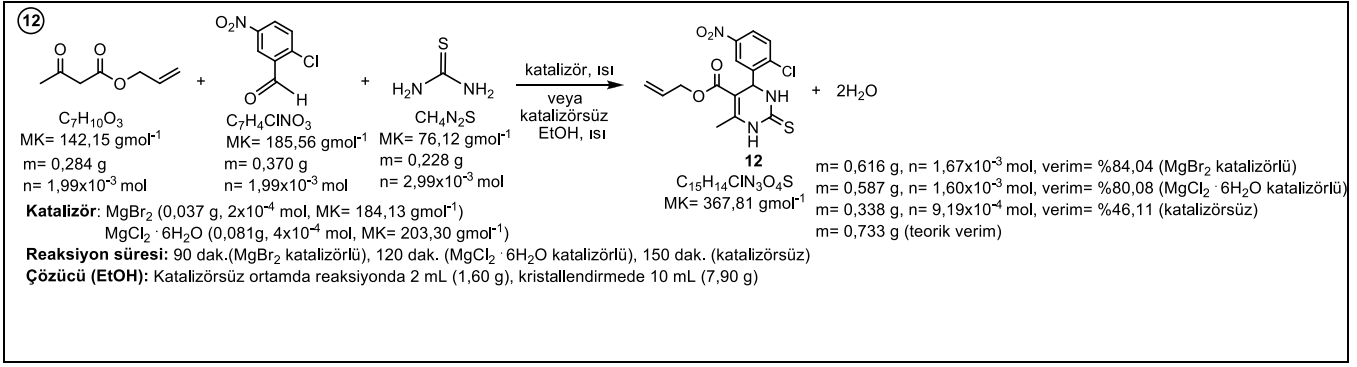
Katalizörsüz: $(0,260\text{g}+0,252\text{g}+0,180\text{g}+1,60\text{g}+7,90\text{g})/0,308\text{g} = 33,09$

Tablo 1. Biginelli bileşikleri (1-6) nin sentezinde kullanılan reaksiyon şartları ve stokiyometrik hesaplamalar

<p>①</p>  <p>$C_6H_{10}O_3$ MK= 130,14 gmol⁻¹ m= 0,260 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>C_6H_6OS MK= 126,18 gmol⁻¹ m= 0,252 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>CH_4N_2O MK= 60,06 gmol⁻¹ m= 0,180 g n= 2,99x10⁻³ mol</p> <p>Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2x10⁻⁴ mol, MK= 184,13 gmol⁻¹) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4x10⁻⁴ mol, MK= 203,30 gmol⁻¹)</p> <p>Reaksiyon süresi: 45 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 90 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) 200 dak. (katalizörsüz)</p> <p>Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g)</p>	<p>katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı</p>  <p>1 $C_{13}H_{16}N_2O_3S$ MK= 280,34 gmol⁻¹</p> <p>m= 0,494 g, n= 1,76x10⁻³ mol, verim= %88,21 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,476 g, n= 1,69x10⁻³ mol, verim= %85 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,308 g, n= 1,10x10⁻³ mol, verim= %55 (katalizörsüz) m= 0,560 g (teorik verim)</p>
<p>②</p>  <p>$C_6H_{10}O_3$ MK= 130,14 gmol⁻¹ m= 0,260 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>C_6H_6OS MK= 126,18 gmol⁻¹ m= 0,252 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>CH_4N_2S MK= 76,12 gmol⁻¹ m= 0,228 g n= 2,99x10⁻³ mol</p> <p>Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2x10⁻⁴ mol, MK= 184,13 gmol⁻¹) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4x10⁻⁴ mol, MK= 203,30 gmol⁻¹)</p> <p>Reaksiyon süresi: 95 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 90 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 210 dak. (katalizörsüz)</p> <p>Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g)</p>	<p>katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı</p>  <p>2 $C_{13}H_{16}N_2O_2S_2$ MK= 296,41 gmol⁻¹</p> <p>m= 0,539 g, n= 1,82x10⁻³ mol, verim= %91,04 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,527 g, n= 1,77x10⁻³ mol, verim= %89,02 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,308 g, n= 1,04x10⁻³ mol, verim= %52,03 (katalizörsüz) m= 0,592 g (teorik verim)</p>
<p>③</p>  <p>$C_8H_{14}O_3$ MK= 158,19 gmol⁻¹ m= 0,316 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>C_6H_6OS MK= 126,18 gmol⁻¹ m= 0,252 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>CH_4N_2O MK= 60,06 gmol⁻¹ m= 0,180 g n= 2,99x10⁻³ mol</p> <p>Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2x10⁻⁴ mol, MK= 184,13 gmol⁻¹) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4x10⁻⁴ mol, MK= 203,30 gmol⁻¹)</p> <p>Reaksiyon süresi: 90 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 100 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 210 dak. (katalizörsüz)</p> <p>Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g)</p>	<p>katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı</p>  <p>3 $C_{15}H_{20}N_2O_3S$ MK= 308,40 gmol⁻¹</p> <p>m= 0,480 g, n= 1,56x10⁻³ mol, verim= %77,92 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,464 g, n= 1,50x10⁻³ mol, verim= %75,32 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,272 g, n= 8,82x10⁻⁴ mol, verim= %44,15 (katalizörsüz) m= 0,616 g (teorik verim)</p>
<p>④</p>  <p>$C_8H_{14}O_3$ MK= 158,19 gmol⁻¹ m= 0,316 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>C_6H_6OS MK= 126,18 gmol⁻¹ m= 0,252 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>CH_4N_2S MK= 76,12 gmol⁻¹ m= 0,228 g n= 2,99x10⁻³ mol</p> <p>Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2x10⁻⁴ mol, MK= 184,13 gmol⁻¹) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4x10⁻⁴ mol, MK= 203,30 gmol⁻¹)</p> <p>Reaksiyon süresi: 60 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 90 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 220 dak. (katalizörsüz)</p> <p>Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g)</p>	<p>katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı</p>  <p>4 $C_{15}H_{20}N_2O_2S_2$ MK= 324,46 gmol⁻¹</p> <p>m= 0,500 g, n= 1,54x10⁻³ mol, verim= %77,16 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,486 g, n= 1,49x10⁻³ mol, verim= %75 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,280 g, n= 8,63x10⁻⁴ mol, verim= %43,21 (katalizörsüz) m= 0,648 g (teorik verim)</p>
<p>⑤</p>  <p>$C_7H_{10}O_3$ MK= 142,15 gmol⁻¹ m= 0,284 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>C_6H_6OS MK= 126,18 gmol⁻¹ m= 0,252 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>CH_4N_2O MK= 60,06 gmol⁻¹ m= 0,180 g n= 2,99x10⁻³ mol</p> <p>Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2x10⁻⁴ mol, MK= 184,13 gmol⁻¹) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4x10⁻⁴ mol, MK= 203,30 gmol⁻¹)</p> <p>Reaksiyon süresi: 45 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 100 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 210 dak. (katalizörsüz)</p> <p>Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g)</p>	<p>katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı</p>  <p>5 $C_{14}H_{16}N_2O_3S$ MK= 292,35 gmol⁻¹</p> <p>m= 0,497 g, n= 1,70x10⁻³ mol, verim= %85,10 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,479 g, n= 1,64x10⁻³ mol, verim= %82,02 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,292 g, n= 9,99x10⁻⁴ mol, verim= %50 (katalizörsüz) m= 0,584 g (teorik verim)</p>
<p>⑥</p>  <p>$C_7H_{10}O_3$ MK= 142,15 gmol⁻¹ m= 0,284 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>C_6H_6OS MK= 126,18 gmol⁻¹ m= 0,252 g n= 1,99x10⁻³ mol</p> <p>CH_4N_2S MK= 76,12 gmol⁻¹ m= 0,228 g n= 2,99x10⁻³ mol</p> <p>Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 1,2x10⁻⁴ mol, MK= 184,13 gmol⁻¹) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4x10⁻⁴ mol, MK= 203,30 gmol⁻¹)</p> <p>Reaksiyon süresi: 45 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 100 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 220 dak. (katalizörsüz)</p> <p>Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g)</p>	<p>katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı</p>  <p>6 $C_{14}H_{16}N_2O_2S_2$ MK= 308,42 gmol⁻¹</p> <p>m= 0,499 g, n= 1,61x10⁻³ mol, verim= %81 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,493 g, n= 1,59x10⁻³ mol, verim= %80 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,302 g, n= 9,79x10⁻⁴ mol, verim= %49,02 (katalizörsüz) m= 0,616 g (teorik verim)</p>

Tablo 2. Biginelli bileşikleri (7-12) nin sentezinde kullanılan reaksiyon şartları ve stokiyometrik hesaplamalar

<p>7</p>  <p> $C_6H_{10}O_3$ MK= 130,14 $g\ mol^{-1}$ m= 0,260 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> $C_7H_4ClNO_3$ MK= 185,56 $g\ mol^{-1}$ m= 0,370 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> CH_4N_2O MK= 60,06 $g\ mol^{-1}$ m= 0,180 g n= $2,99 \times 10^{-3}$ mol </p>	<p> katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı </p>  <p> $C_{14}H_{14}ClN_3O_5$ MK= 339,73 $g\ mol^{-1}$ </p>	<p>+ 2H₂O</p> <p> m= 0,617 g, n= $1,81 \times 10^{-3}$ mol, verim= %91 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,597 g, n= $1,76 \times 10^{-3}$ mol, verim= %88,05 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,394 g, n= $1,16 \times 10^{-3}$ mol, verim= %58,11 (katalizörsüz) m= 0,678 g (teorik verim) </p> <p> Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2×10^{-4} mol, MK= 184,13 $g\ mol^{-1}$) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4×10^{-4} mol, MK= 203,30 $g\ mol^{-1}$) </p> <p> Reaksiyon süresi: 60 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 90 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 130 dak. (katalizörsüz) </p> <p> Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g) </p>
<p>8</p>  <p> $C_6H_{10}O_3$ MK= 130,14 $g\ mol^{-1}$ m= 0,260 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> $C_7H_4ClNO_3$ MK= 185,56 $g\ mol^{-1}$ m= 0,370 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> CH_4N_2S MK= 76,12 $g\ mol^{-1}$ m= 0,228 g n= $2,99 \times 10^{-3}$ mol </p>	<p> katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı </p>  <p> $C_{14}H_{14}ClN_3O_4S$ MK= 355,80 $g\ mol^{-1}$ </p>	<p>+ 2H₂O</p> <p> m= 0,630 g, n= $1,79 \times 10^{-3}$ mol, verim= %90 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,605 g, n= $1,70 \times 10^{-3}$ mol, verim= %85,21 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,391 g, n= $1,10 \times 10^{-3}$ mol, verim= %55,07 (katalizörsüz) m= 0,710 g (teorik verim) </p> <p> Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2×10^{-4} mol, MK= 184,13 $g\ mol^{-1}$) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4×10^{-4} mol, MK= 203,30 $g\ mol^{-1}$) </p> <p> Reaksiyon süresi: 80 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 90 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 160 dak. (katalizörsüz) </p> <p> Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g) </p>
<p>9</p>  <p> $C_8H_{14}O_3$ MK= 158,19 $g\ mol^{-1}$ m= 0,316 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> $C_7H_4ClNO_3$ MK= 185,56 $g\ mol^{-1}$ m= 0,370 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> CH_4N_2O MK= 60,06 $g\ mol^{-1}$ m= 0,180 g n= $2,99 \times 10^{-3}$ mol </p>	<p> katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı </p>  <p> $C_{16}H_{18}ClN_3O_5$ MK= 367,78 $g\ mol^{-1}$ </p>	<p>+ 2H₂O</p> <p> m= 0,632 g, n= $1,72 \times 10^{-3}$ mol, verim= %86,10 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,609 g, n= $1,65 \times 10^{-3}$ mol, verim= %82,97 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,330 g, n= $8,97 \times 10^{-4}$ mol, verim= %44,96 (katalizörsüz) m= 0,734 g (teorik verim) </p> <p> Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2×10^{-4} mol, MK= 184,13 $g\ mol^{-1}$) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4×10^{-4} mol, MK= 203,30 $g\ mol^{-1}$) </p> <p> Reaksiyon süresi: 45 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 60 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 130 dak. (katalizörsüz) </p> <p> Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g) </p>
<p>10</p>  <p> $C_8H_{14}O_3$ MK= 158,19 $g\ mol^{-1}$ m= 0,316 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> $C_7H_4ClNO_3$ MK= 185,56 $g\ mol^{-1}$ m= 0,370 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> CH_4N_2S MK= 76,12 $g\ mol^{-1}$ m= 0,228 g n= $2,99 \times 10^{-3}$ mol </p>	<p> katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı </p>  <p> $C_{16}H_{18}ClN_3O_4S$ MK= 383,85 $g\ mol^{-1}$ </p>	<p>+ 2H₂O</p> <p> m= 0,652 g, n= $1,70 \times 10^{-3}$ mol, verim= %85,12 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,621 g, n= $1,62 \times 10^{-3}$ mol, verim= %81,07 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,338 g, n= $8,80 \times 10^{-4}$ mol, verim= %44,12 (katalizörsüz) m= 0,766 g (teorik verim) </p> <p> Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2×10^{-4} mol, MK= 184,13 $g\ mol^{-1}$) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4×10^{-4} mol, MK= 203,30 $g\ mol^{-1}$) </p> <p> Reaksiyon süresi: 60 dak. (MgBr₂ katalizörlü), 90 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 140 dak. (katalizörsüz) </p> <p> Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g) </p>
<p>11</p>  <p> $C_7H_{10}O_3$ MK= 142,15 $g\ mol^{-1}$ m= 0,284 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> $C_7H_4ClNO_3$ MK= 185,56 $g\ mol^{-1}$ m= 0,370 g n= $1,99 \times 10^{-3}$ mol </p> <p> CH_4N_2O MK= 60,06 $g\ mol^{-1}$ m= 0,180 g n= $2,99 \times 10^{-3}$ mol </p>	<p> katalizör, ısı veya katalizörsüz EtOH, ısı </p>  <p> $C_{15}H_{14}ClN_3O_5$ MK= 351,74 $g\ mol^{-1}$ </p>	<p>+ 2H₂O</p> <p> m= 0,602 g, n= $1,71 \times 10^{-3}$ mol, verim= %86 (MgBr₂ katalizörlü) m= 0,574 g, n= $1,63 \times 10^{-3}$ mol, verim= %82 (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü) m= 0,329 g, n= $9,35 \times 10^{-4}$ mol, verim= %47 (katalizörsüz) m= 0,700 g (teorik verim) </p> <p> Katalizör: MgBr₂ (0,037 g, 2×10^{-4} mol, MK= 184,13 $g\ mol^{-1}$) MgCl₂ · 6H₂O (0,081g, 4×10^{-4} mol, MK= 203,30 $g\ mol^{-1}$) </p> <p> Reaksiyon süresi: 60 dak.(MgBr₂ katalizörlü), 90 dak. (MgCl₂ · 6H₂O katalizörlü), 130 dak. (katalizörsüz) </p> <p> Çözücü (EtOH): Katalizörsüz ortamda reaksiyonda 2 mL (1,60 g), kristallendirmede 10 mL (7,90 g) </p>



Tablo 3. Biginelli bileşiklerinin (1-12) reaksiyon verimi (%) ve reaksiyon süresi (dak.)

1. Bileşik No	Reaksiyon verimi (%)			Reaksiyon süresi (dak.)		
	MgBr ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Katalizörsüz	MgBr ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Katalizörsüz
1	88,21	85,00	55,00	45	90	200
2	91,04	89,02	52,03	95	90	210
3	77,92	75,32	44,15	90	100	210
4	77,16	75,00	43,21	60	90	220
5	85,10	82,02	50,00	45	100	210
6	81,00	80,00	49,02	45	100	220
7	91,00	88,05	58,11	60	90	130
8	90,00	85,21	55,07	80	90	160
9	86,10	82,97	44,96	45	60	130
10	85,12	81,07	44,12	60	90	140
11	86,00	82,00	47,00	60	90	130
12	84,04	80,08	46,11	90	120	150

Tablo 4. Biginelli bileşiklerinin (1-12) Çevresel Etki Faktörü, Teorik Atom Ekonomisi ve Deneysel Atom Ekonomisi

2. Bileşik No	Çevresel Etki Faktörü			Teorik Atom Ekonomisi (%) / Deneysel Atom Ekonomisi (%) Katalizörlü ve katalizörsüz
	MgBr ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Katalizörsüz	
1	16,47	17,22	32,09	88,61/80,92
2	15,10	15,55	32,25	89,16/80,00
3	17,09	17,81	36,68	89,54/82,35
4	16,47	17,06	35,77	90,00/81,40
5	16,41	17,16	33,99	89,02/81,56
6	16,44	16,74	32,99	89,54/80,63
7	13,18	13,72	25,17	90,41/83,70
8	12,76	13,61	25,49	90,81/82,75
9	12,93	13,53	30,41	91,08/84,76
10	12,57	13,32	29,81	91,42/83,81
11	13,57	14,35	30,41	90,71/83,93
12	13,32	14,10	29,71	91,08/83,11

Tablo 5. Biginelli bileşiklerinin (1-12) Karbon Etkinliği, Reaksiyon Kütle Etkinliği ve Kütle Yoğunluğu

3. Bileşik No	Karbon Etkinliği (%)			Reaksiyon Kütle Etkinliği (%)			Kütle Yoğunluğu		
	MgBr ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Katalizörsüz	MgBr ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Katalizörsüz	MgBr ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Katalizörsüz
1	85,15	81,76	53,22	71,38	68,79	44,51	17,47	18,22	33,09
2	88,05	85,63	50,32	72,84	71,32	41,62	16,10	16,55	33,25
3	75,85	72,93	42,88	64,17	62,03	36,36	18,09	18,81	37,68
4	74,88	72,45	41,96	62,81	61,05	35,17	17,47	18,06	36,77
5	82,47	79,56	48,46	69,41	66,90	40,78	17,41	18,16	34,99
6	78,10	77,13	47,49	65,31	64,53	39,53	17,44	17,74	33,99
7	87,80	85,38	56,27	76,17	73,70	48,64	14,18	14,72	26,17
8	86,83	82,47	53,36	74,47	70,51	45,57	13,76	14,61	26,49
9	83,80	80,39	43,71	72,98	70,32	38,11	13,93	14,53	31,41
10	82,73	78,78	42,87	71,33	67,94	36,98	13,57	14,32	30,81
11	83,19	79,30	30,32	72,18	68,82	39,45	14,57	15,35	31,41
12	81,39	77,60	44,68	69,84	66,55	38,32	14,32	15,10	30,71

3. Bulgular ve Tartışma

Etkili ve sürdürülebilir organik sentez kimyasal tarafından en çok araştırma yapılan konulardan biridir. Bu amaçla en çok kullanılan reaksiyon çok bileşenli reaksiyondur. Çeşitli amaçlar için kullanılan sentezlerde tercih edilen çok bileşenli reaksiyonlar, ürün çeşitliliği, yüksek atom ekonomisi, sınırlı sayıda sentetik adımlar kullanılması, saflaştırma yöntemlerinin basit olması, çözücüsüz veya çok az çözücü kullanılması nedeniyle güncelliğini korumaktadır. Çözücüsüz reaksiyon şartlarına olan ilgi çözücünün zararlı ve toksik etkisinin olmayışı, saflaştırma işlemlerindeki aşamaların azalması, çevreyle dost reaksiyon şartları, çözücünün insan sağlığı üzerindeki kötü etkisinin olmayışı ve çözücü kaynaklı işlemlerden enerji kaybı olmaması gibi nedenlerle her geçen gün artmaktadır.

Geleneksel Biginelli reaksiyonunda 3,4-dihidropirimidin-2-(1H)-on, aromatik aldehit, β-keto ester ve ürenin HCl gibi kuvvetli asit katalizörlüğünde EtOH içinde ısıtılarak uzun sürede (reaksiyon süresi ≥ 3 saat) sentezlenmiştir. Çok bileşenli çevre dostu reaksiyon şartlarının kullanılmasıyla reaksiyon süresi kısalmıştır. Bu çalışmada kullandığımız MgBr₂ ve MgCl₂·6H₂O katalizörleri zehirli değildir, kanserojen etkisi yoktur, ucuz ve kolaylıkla satın alınabilirler. Suda çözünür olması nedeniyle ürünlerin saflaştırılması ve katalizörlerin geri kazanılması kolaydır. Saflaştırma aşamasında kullanılan su ve EtOH toksik olmayıp birer yeşil çözücüdür.

12 Adet 3,4-dihidropirimidin-2-(1H)-on/tiyon türevlerinin reaksiyon verimleri ve reaksiyon süreleri kıyaslandığında MgBr₂ katalizörlüğünde 5-metil-2-tiyofenkarbaldehit kullanarak elde edilen 2 (%91,04 verim, 95 dak.) ve 1 (%88,21 verim, 45 dak.), 2-kloro-5-nitrobenzaldehit kullanarak elde edilen 7 (%91 verim, 60 dak.) ve 8 (%90 verim, 80 dak.) sentezlerinin daha yeşil olduğu görülmektedir (Tablo 3). MgBr₂ katalizörlü reaksiyonların verimleri, MgCl₂·6H₂O katalizörlü reaksiyonların verimlerinden nispeten daha yüksektir (Tablo 3). Yeşil reaksiyon şartları olan katalizörlü ortamda reaksiyon verimleri katalizörsüz ortamda gerçekleşen reaksiyon verimlerinden daha yüksek ve reaksiyon süreleri daha kısadır (Tablo 3).

12 Adet 3,4-dihidropirimidin-2-(1H)-on/tiyon türevlerinin yeşil kimya ölçüm sonuçlarına ait veriler incelendiğinde (Tablo 4 ve 5); çevresel etki faktörü en düşük olan bileşikler, MgBr₂

katalizörlüğünde 5-metil-2-tiyofenkarbaldehit kullanarak sentezlenen Biginelli bileşiklerinden 2 (15,10) ve 2-kloro-5-nitrobenzaldehit kullanarak sentezlenen Biginelli bileşiklerinden 10 (12,57) dur. Çevresel etki faktörünün düşük değerlerde olması az atığın olduğu anlamına gelir. Farmasötikler için çevre etkinlik faktörü değerinin (25-100) olduğu dikkate alındığında, katalizörsüz reaksiyon şartlarında elde edilen çevre etkinlik faktörlerinin (25,17-36,68) (Tablo 4) bu değerler aralığında kaldığı görülürken, katalizörlü reaksiyon şartlarında ise çevre etkinlik faktörlerinin [MgBr₂ ile (12,57-17,09); MgCl₂·6H₂O ile (13,32-17,81)] (Tablo 4) bu aralığın altında kalarak daha iyi çevre etkinlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

Teorik atom ekonomisi ve deneysel atom ekonomisi katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon şartlarından bağımsız olduğu için katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon şartlarında her bir bileşik için aynı sonucu verecektir. Bu durumda teorik atom ekonomileri yüksek olan bileşikler sırasıyla, 10 (%91,42), 9 ve 12 (%91,08), 8 (%90,81), 11 (%90,71), 7 (%90,41) ve 4 (%90,00) tür. Deneysel atom ekonomileri yüksek olan bileşikler sırasıyla, 9 (%84,76), 11 (%83,93), 10 (%83,81), 7 (%83,70) ve 12 (%83,11) dir. Atom ekonomisinin %100' e yakın değerde olması reaksiyona giren reaktiflerdeki atomların yüksek oranda ürün içinde bulunduğunu ve yüksek atom ekonomisine sahip olduğunu gösterir (Tablo 4).

Karbon etkinliği yüksek olan bileşikler MgBr₂ katalizörlüğünde 5-metil-2-tiyofenkarbaldehit kullanarak sentezlenen Biginelli bileşiklerinden 2 (%88,05) ve 2-kloro-5-nitrobenzaldehit kullanarak sentezlenen Biginelli bileşiklerinden 7 (%87,80) dir (Tablo 5). Karbon etkinliği, reaksiyona giren reaktiflerdeki karbon atomlarının ne kadarının üründe yer aldığını gösterir. Karbon etkinliğinin %100' e yakın değerde olması reaksiyonun yeşil reaksiyon olduğunu gösterir.

Reaksiyon kütle etkinliği yüksek olan bileşikler MgBr₂ katalizörlüğünde 2-kloro-5-nitrobenzaldehit kullanarak sentezlenen Biginelli bileşiklerinden 2 (%72,84) ve 2-kloro-5-nitrobenzaldehit kullanarak sentezlenen Biginelli bileşiklerinden 7 (%76,17) ve 8 (%74,47) dir. Reaksiyon kütle etkinliğinin %100' e yakın değerde olması reaksiyonun yeşil reaksiyon olduğunu gösterir.

Kütle yoğunluğu düşük olan bileşikler MgBr₂ katalizörlüğünde 5-metil-2-tiyofenkarbaldehit kullanarak sentezlenen Biginelli bileşiklerinden 2 (16,10) ve 2-kloro-5-

nitrobenzaldehit kullanarak sentezlenen Biginelli bileşiklerinden 10 (13,57), 8 (13,76) ve 9 (13,93) dur. İdeal durumda, kütle yoğunluğu değerinin 1 olması beklenir.

4. Sonuçlar

Katalizörlü ve çözücüsüz, katalizörsüz ve çözücülü ortamda gerçekleştirilen tek-kap üç bileşenli Biginelli reaksiyonları, klasik Biginelli reaksiyonundan daha ekonomik enerji kullanımı, toksik olmayan maddelerin kullanılması, seçilen yöntemin ve saflaştırma işlemlerinin basitliği bakımından avantaj sağlar. Çözücüsüz ortamda MgBr₂ ve MgCl₂·6H₂O katalizörlerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilen Biginelli reaksiyonlarıyla, katalizörlü ve çözücülü ortamda gerçekleştirilen Biginelli reaksiyonları kıyaslandığında katalizörlü ve çözücüsüz şartlarda reaksiyon sürelerinin daha kısa, reaksiyon verimlerinin ise daha yüksek olduğu görülmüştür. MgBr₂ katalizörünün kullanılmasıyla elde edilen Biginelli bileşiklerinin daha kısa reaksiyon sürelerinde (45-90 dak.) ve daha yüksek verimlerle (%77,16-%91,04) sentezlendiği görülmektedir. 12 Adet Biginelli bileşiğinin yeşil kimya ölçüm sonuçları kıyaslandığında MgBr₂ katalizörlüğünde 5-metil-2-tiyofenkarbaldehit kullanarak sentezlenen 2 ve 2-kloro-5-nitrobenzaldehit kullanarak sentezlenen 7 bileşikler diğer bileşiklere oranla nispeten daha yeşil Biginelli bileşiklerindedir.

Teşekkür

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenen BAP 2008/28 numaralı proje kapsamında elde edilen veriler kullanılarak hazırlanmıştır.

Kaynaklar

- Anastas, P. T., Warner, J. C. (1998). Green chemistry: Theory and practice, Oxford University Press: New York, 30.
- Atwal, K. S., Rovnyak, G. C., O'Reilly, B. C., Schwartz, J. (1989). Substituted 1,4-dihydropyrimidines. 3. Synthesis of selectively functionalized 2-hetero-1,4-dihydropyrimidines. *Journal of Organic Chemistry*, 54, 5898-5907. doi: 10.1021/jo00286a020
- Atwal, K.S., Rovnyak, G. C., Kimball, D., Floyd, D. M., Moreland, S., Swanson, B. N., Gougoutas, J. Z., Schwartz J., Smillie, K. M., Malley, M. F. (1990). Dihydropyrimidine calcium channel blockers. II. 3-Substituted-4-aryl-1,4-dihydro-6-methyl-5-pyrimidinecarboxylic acid esters as potent mimics of dihydropyridines. *Journal of Medicinal Chemistry*, 33, 2629-2635. doi: 10.1021/jm00167a035
- Biginelli, P. (1891a). Intorno ad uramidi aldeidiche dell'etere acetilacetico. *Gazzetta chimica Italiana*, 21, 337-340.
- Biginelli, P. (1891b). Intorno ad uramidi aldeidiche dell'etere acetilacetico. *Gazzetta chimica Italiana*, 21, 455-461.
- Biginelli, P. (1891c). Ueber aldehyduramide des acetessigäthers. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 24, 1317-1319.
- Biginelli, P. (1891d). Ueber aldehyduramide des acetessigäthers. II. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 24, 2962-2967.
- Biginelli, P. (1893). Aldehyde-urea derivatives of aceto- and oxaloacetic acids. *Gazzetta chimica Italiana*, 23, 360-413.

- Bose, D. S., Sudharshan M., Chavhan S.W. (2005). New protocol for Biginelli reaction-a practical synthesis of Monastrol. *Arkivoc*, (iii), 228-236.
- Constable, D. J. C., Curzons, A. D., Cunningham V.L. (2002). Metrics to 'green' chemistry-which are the best? *Green Chemistry*, 4, 521-527. doi: 10.1039/b206169b
- Dallinger, D., Kappe, C. O. (2007). Rapid preparation of the mitotic kinesin Eg5 inhibitor Monastrol using controlled microwave-assisted synthesis. *Nature Protocols*, 2, 317-321. doi: 10.1038/nprot.2006.436
- Gülten. S. (2013). Magnesium bromide and magnesium chloride hexahydrate catalyzed one-pot synthesis of dihydropyrimidines via Biginelli reaction under solvent-free conditions. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 50, 391-395. doi: 10.1002/jhet.980
- Jain, S. L., Singhal, S., Sain, B. (2007). PEG-assisted solvent and catalyst free synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones under mild reaction conditions. *Green Chemistry*, 9, 740-741. doi: 10.1039/B702311A
- Kappe, C. O., Fabian, W. M. F., Semones, M. A. (1997). Conformational analysis of 4-aryl-dihydropyrimidine calcium channel modulators. A comparison of ab initio, semiempirical and X-ray crystallographic studies. *Tetrahedron*, 53, 2803-2816. doi: 10.1016/S0040-4020(97)00022-7
- Oliverio, M., Costanzo, P., Nardi, M., Rivalta, I., Procopio, A., (2014). Facile ecofriendly synthesis of Monastrol and its structural isomers via Biginelli reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 1228-1233. doi: 10.1021/sc5000682
- Polshettiwar, V., Varma, R. S. (2007). Biginelli reaction in aqueous medium: A greener and sustainable approach to substituted 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones. *Tetrahedron Letters*, 48, 7343-7346. doi: 10.1016/j.tetlet.2007.08.031
- Rovnyak, G. C., Kimball S. D., Beyer B., Cucinotta G., DiMarco J. D., Gougoutas J., Hedberg A., Malley M., McCarthy J. P. (1995). Calcium entry blockers and activators: conformational and structural determinants of dihydropyrimidine calcium channel modulators. *Journal of Medicinal Chemistry*, 38, 119-129. doi: 10.1021/jm00001a017
- Sandhu, J. S., Sandhu, S. (2012) Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective. *Arkivoc*, (i), 66-133. doi: 10.3998/ark.5550190.0013.103
- Sheldon R. A. (2007). The E Factor: fifteen years on. *Green Chemistry*, 9, 1273-1283. doi: 10.1039/B713736M
- Sheldon R. A. (2008). E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey. *Chemical Communications*, 3352-3365. doi: 10.1039/B803584A
- Trost, B. M. (1991). The atom economy-a search for synthetic efficiency. *Science*, 254, 1471-1477.
- Trost, B. M. (1995). Atom economy-A challenge for organic synthesis: Homogeneous catalysis leads the way. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 259-281. doi: 10.1002/anie.199502591
- Wang, R., Liu, Z.-Q. (2012). Solvent-free and catalyst-free Biginelli reaction to synthesize ferrocenoyl dihydropyrimidine and kinetic method to express radical-scavenging ability. *Journal of Organic Chemistry*, 77, 39520-3958. doi: 10.1021/jo300282y

Negligence Minimum Spanning Tree Algorithm

Jumana H.S. Alkhalissi¹, Ayla Saylı^{1*}

¹ Yildiz Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Department of Mathematical Engineering, Istanbul, Turkey

(First received 30 January 2018 and in final form 23 October 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.386716)

Abstract

In the life, we always aim to do anything with the less cost considering time and distance. In graph theory, finding a minimum weight (cost or path) is a well-known problem. A minimum spanning tree is one of the methods brought for this purpose. In this work, we consider a negligence algorithm to find a minimum spanning tree in another way. We report a comparison between our algorithm and Kruskal's MST algorithm. We implemented some examples of the graphs to get the results in less time and more effectively.

Keywords: Minimum Spanning Tree, Kruskal's, Prim's and Reverse Delete Algorithm, Running Time.

1. Introduction

A special type of tree that connected between edges to minimize the lengths or "weights can be called as a Minimum Spanning Tree (MST) graph. It is useful for many applications like taxonomy, cluster analysis, data dissemination, routing and coordinator election etc. The aim of the MST construction is used to minimize the weight (cost) in objects of a graph. For instance, a salesman who needs to travel between different places with less distance or less time. There are different types of algorithms for the MST such as Kruskal's, Prim's, Reverse Delete, Borøuvka's algorithms. Where V. Loncar and others studied serial variants of Prim's and Kruskal's algorithms and presented their parallelization targeting message passing parallel machines with distributed memory [1]. S. Dutta and others developed a new GIS tool using Prim's algorithm to construct the MST of a connected, undirected and weighted road network [2]. While S. Mohanram and T. D. Sudhakar used the reverse delete algorithm to find the optimal path of a power flow for a given network [3]. There are a lot of applications of the MST studied by different researchers depending on the specific field that he/she wants to employ them. We consider some of these applications as the following list [4]:

- In approximation algorithms, the MST represents an essential part of these algorithms as Steiner tree and the Christofede's algorithm for the traveling salesman.
- In image processing, the arrangement of the image cells can be formed in the MST graph.
- In single-linkage clustering, the MST represents the basis for single-linkage clustering. At each step, two clusters are separated by the shortest distance which is combined.
- In road or telephone networks, places/houses are in the need of a connection path with the minimum length of road/wire

possible.

In this work, we shed light on the MST and some of MSTs algorithms and then we propose our new algorithm called as "A Negligence Minimum Spanning Tree Algorithm (NMST)". In addition, we implement one of a classical algorithm to find the MST of a graph which is Kruskal's algorithm. Our goal is to develop this algorithm to compare the performance of our NMST algorithm with minimized costs. The following section is given to explain what the minimum spanning tree is and how it can be constructed.

In graph theory, a connected graph G with n vertices and $n - 1$ edges, and not having any loop among the vertices that can be called as a tree. A tree consisting of all vertices of the graph is called a spanning tree. Thus the MST of a graph in Figure 1 is a spanning tree containing all vertices of the graph with the minimum sum of the weights of all edges [2].

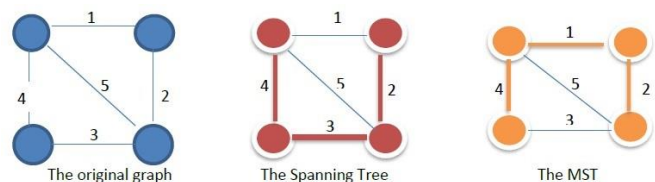


Figure 1. Minimum Spanning Tree

2. Kruskal's, Prim's and Reverse Delete Algorithms

In this section, two most popular algorithms for MSTs will be given in detail, which are Kruskal's and Prim's algorithms.

¹ Corresponding Author: Yildiz Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Department of Mathematical Engineering, Istanbul, Turkey, sayli@yildiz.edu.tr

2.1. Kruskal's Algorithm

Kruskal discovered this algorithm in 1956 [5]. The procedures of this algorithm start with a sorted list of edges and add each edge to the tree if it does not form a cycle. Since we examine the edges in order from lightest "in value of lengths or weights" to heaviest, any edge we examine is safe if and only if its endpoints are in different components of the partial MST. To be clear about its procedures, an example is given in Figure 2.

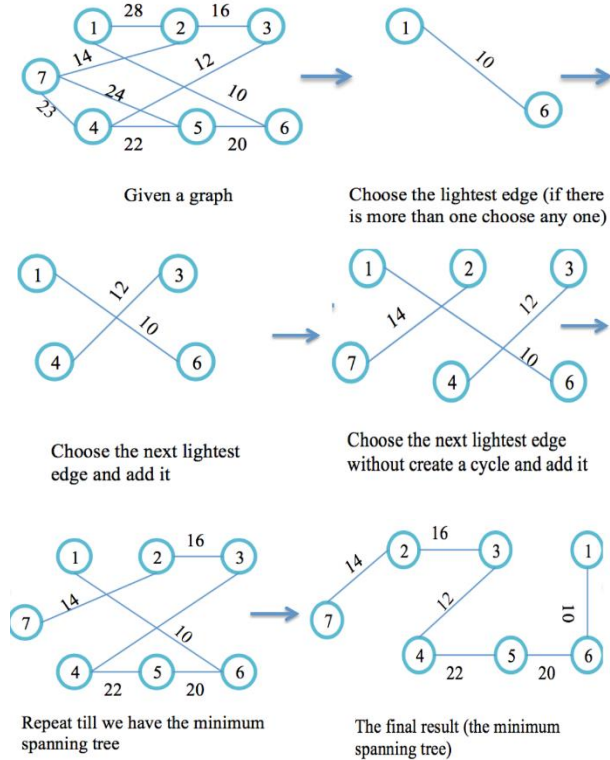


Figure 2. Procedures of Kruskal's Algorithm

2.2. Prim's Algorithm

Rebort Prim developed Prim's algorithm in 1957 [5]. The procedures of this algorithm start from an arbitrary vertex in the graph as a single partial MST, at each step add an edge of the light (lowest) weight connecting the vertex nearest to but not already in the current partial minimum spanning tree with a condition that the properties of a tree should be passing through all vertices (n) of the graph with (n-1) edges. Figure 3 represents the procedures of Prim's algorithm.

2.3. Reverse Delete Algorithm

This is known as a Greedy Algorithm. It is the reverse of Kruskal's algorithm to find a minimum spanning tree.

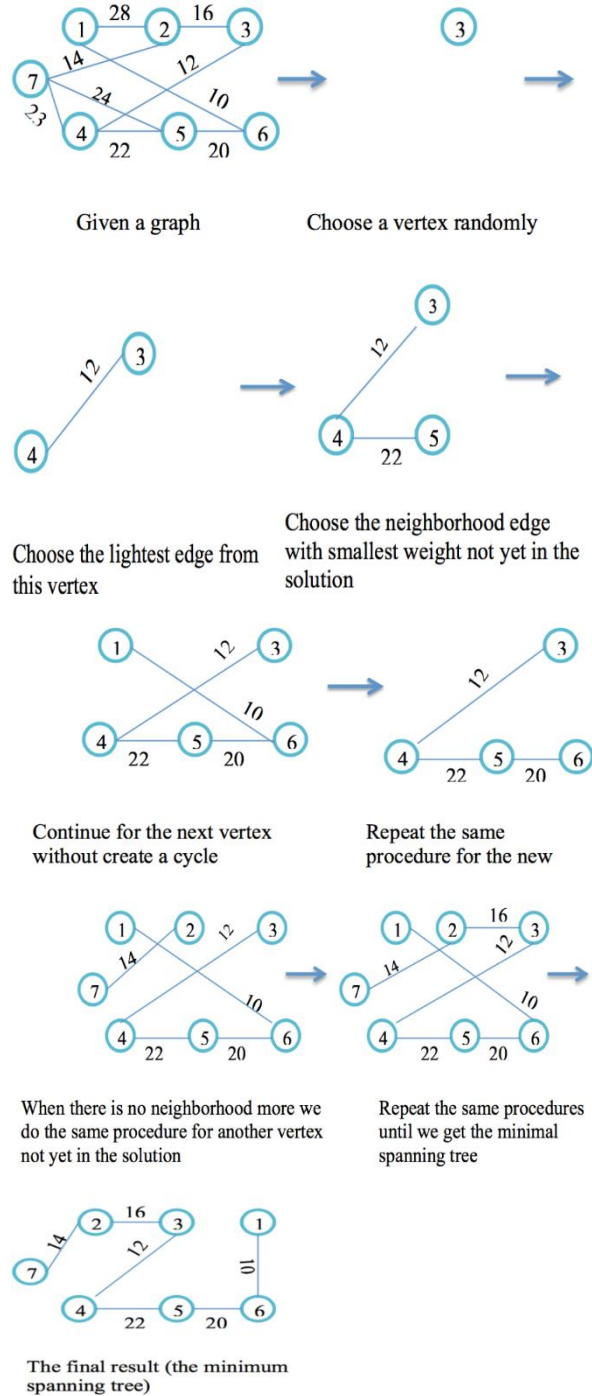


Figure 3. Procedures of Prim's Algorithm

The algorithm works as follows:

Step 1: Start with graph G, which contains a list of edges E.

Step 2: Go through E in decreasing order of edge weights.

Step 3: Check if deleting current edge will further disconnect graph.

Step 5: If G is not further disconnected, delete the edge.

We can see its procedures of the same example in Figure (4).

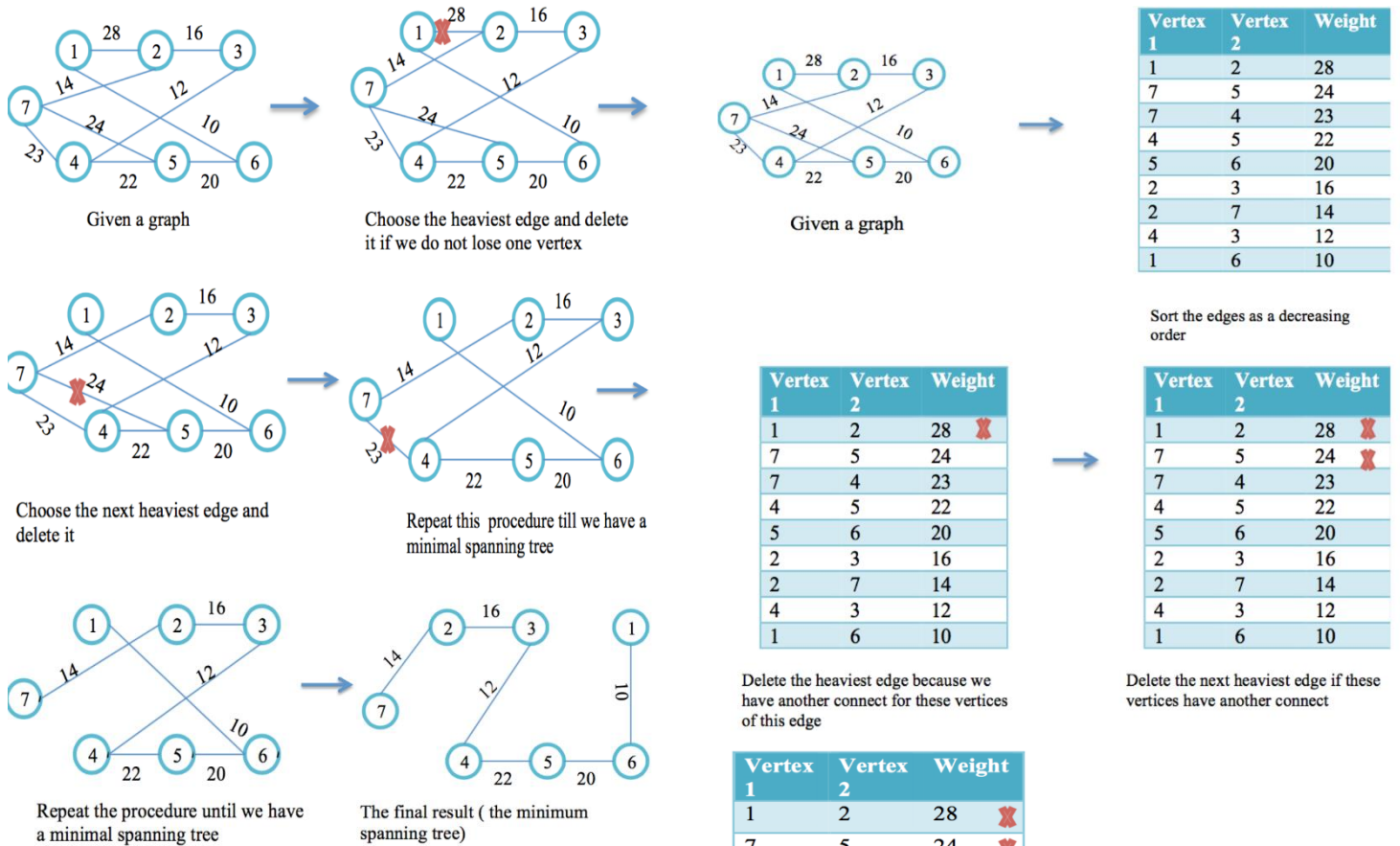


Figure 4. Procedures of Reverse Delete Algorithm

Now, we will introduce our NMST algorithm in Section 4.

3. Negligence Minimum Spanning Tree Algorithm

The procedures of the NMST algorithm can be described as follows:

Step 1: Sort of max weight to minimum weight (ordered the graph decreasingly).

Step 2: Make an array with the number of vertices to record the last visit to each vertex.

Step 3: Remove the heaviest weighted edge if this edge makes no loss of one of the vertices.

Step 4: Repeat the removing producer till reaching the condition that will be sure the number of edges less than of vertices minus one.

Step 5: Resort the reminder edges.

Step 6: Build the MST.

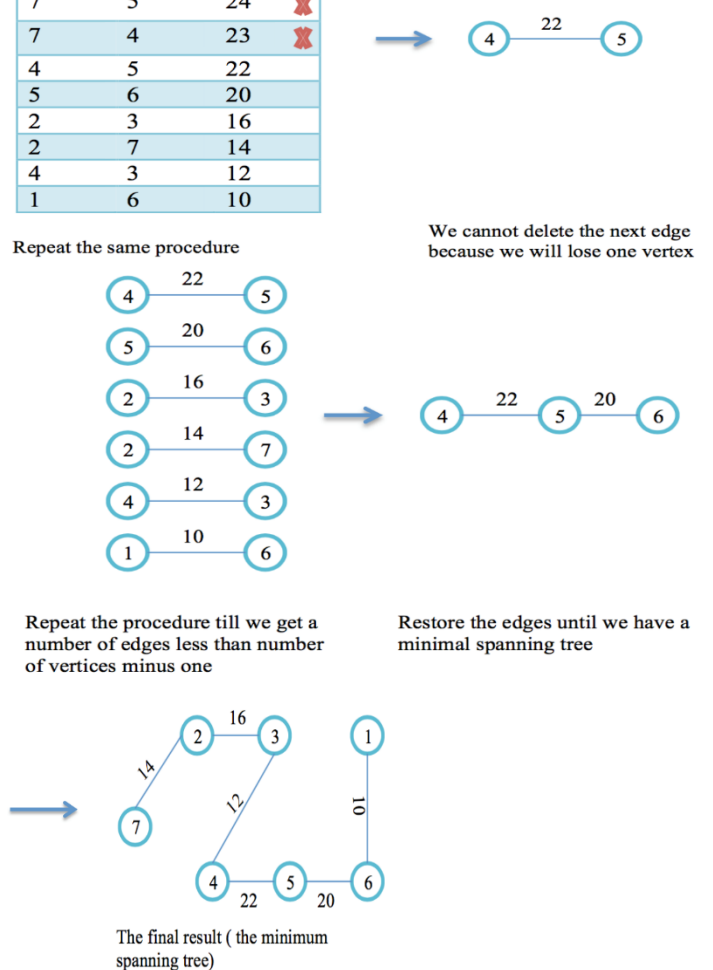


Figure 5. Procedures of NMST Algorithm

Figure 5 shows the NMST algorithm procedures for the same given example. In mathematical terms, let G represents the given

graph with n vertices and E edges. Ordered E in decreasing order, put the vertices in a sequence set. Delete the edge e which is the edge with the biggest weight if this edge does not affect the number of vertices. Continue of deleting the next bigger weight till we satisfy the condition number of E equal to $(n - 1)$. The reminder edges connected to be minimum spanning tree.

The difference between the reverse delete algorithm and the NMST is that the reverse delete algorithm starts with the original graph and eliminates the expensive weights that did not make the graph disconnected, while the NMST starts with the sort of the weight by descending order, then creates another graph which contains the result of edges with the less weight. Also, the NMST has two sorts: one at the beginning and the other at the end is resorting the result to generate the MST which is not like the reverse delete algorithm.

In the other hand, the similarities between the Kruskal's algorithm and the NMST are sorting the edges, choosing the wanted edges and building the MST. While the difference between the Kruskal's algorithm and the NMST is the way of sorting. Kruskal's algorithm is using sorting increasingly and the NMST algorithm is using sorting decreasingly and also the NMST

algorithm has two sortings one at the beginning and one at the end which is not like Kruskal's algorithm.

4. MATLAB Application of Kruskal' and NMST Algorithms

In MATLAB (version R2015b), we have implemented our application for the algorithms and its interface is given in Figure 6-10. From the interface, the first procedure is to define the graph, then select one of the algorithms (Kruskal's or NMST), after that the procedures of the chosen algorithms are executed up to the final MST is reached.

In order to show the procedures, we implemented two more examples using Kruskal's and NMST algorithms and executed them in our application to estimate the execution times and the final MSTs.

Example 4.1: At the beginning, we implemented the Kruskal's algorithm on the graph with 7 vertices and 9 edges. Figure 6 shows how we select the data for Example 4.1, which is inserted before and click draw to appear the original graph.

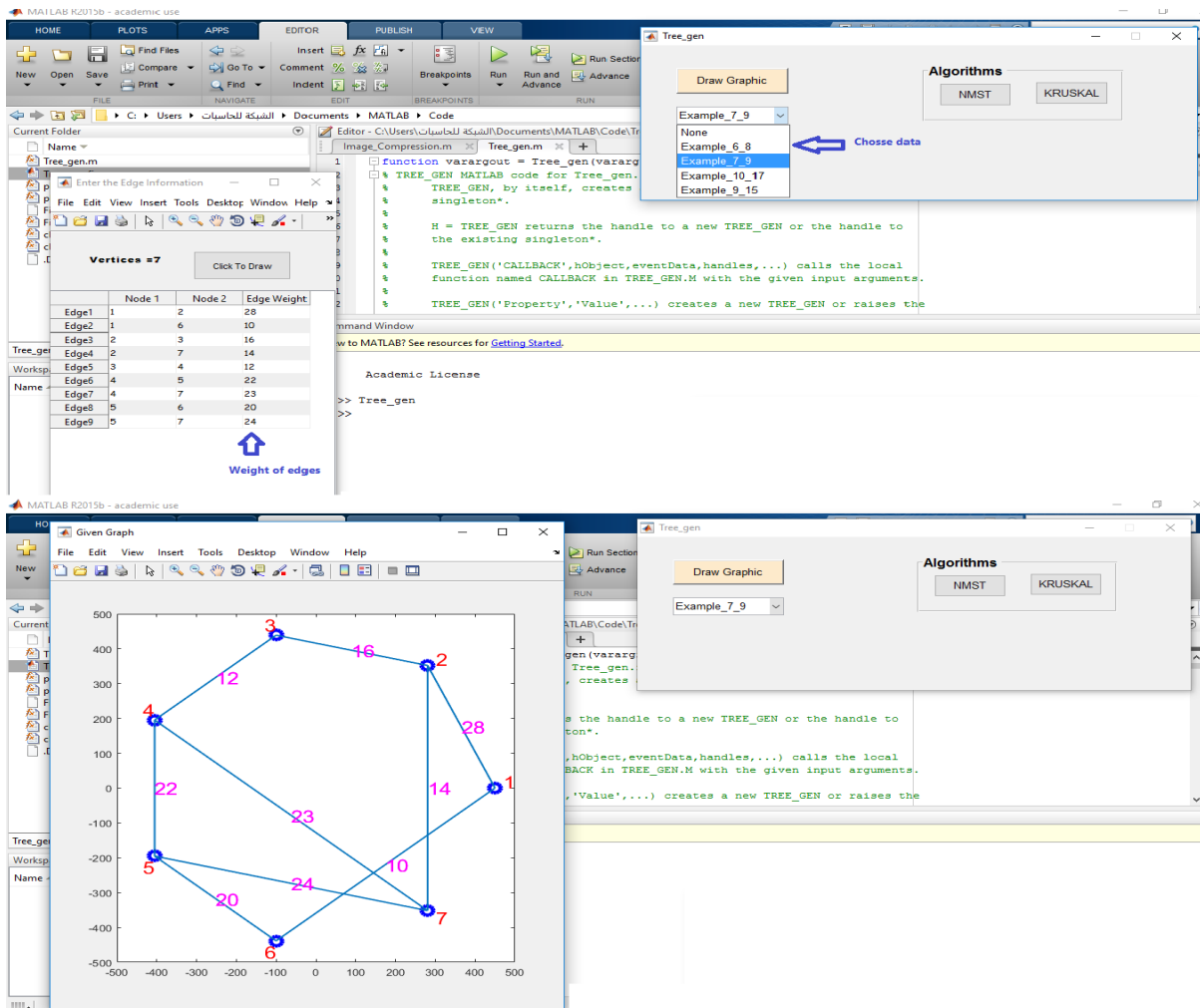


Figure 6. Procedure 1 for Example 4.1's Implementation

In Figure 7, we choose Kruskal's algorithm to find the MST and shows the final MST.

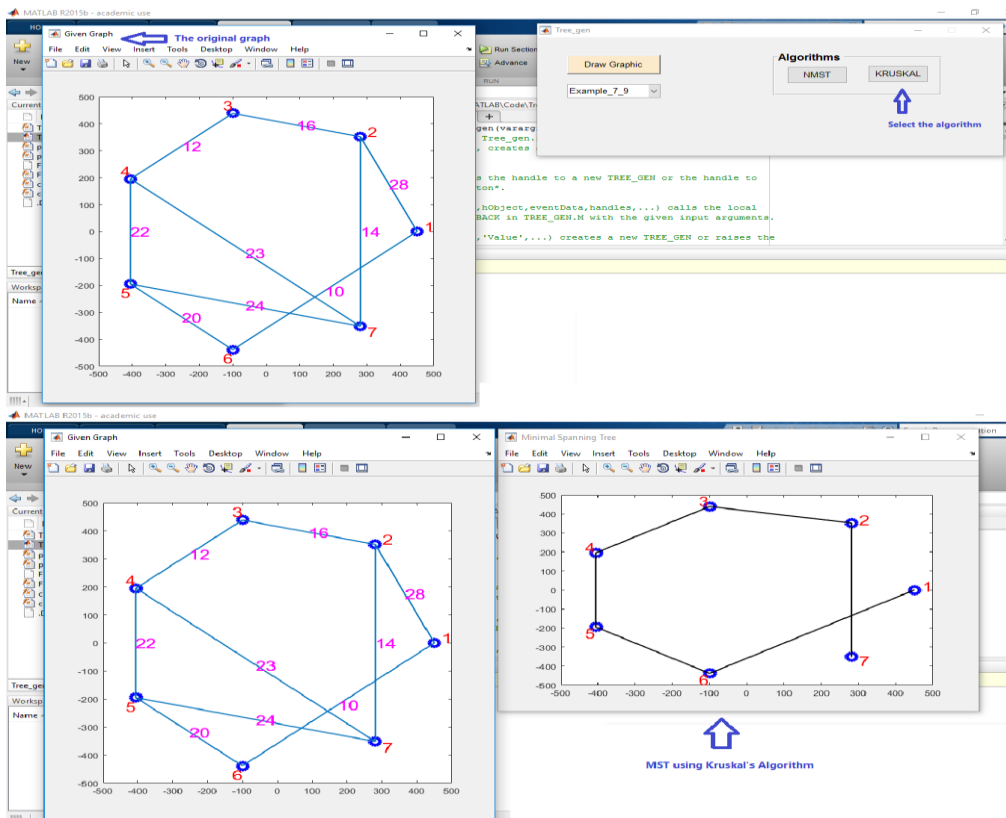


Figure 7. Procedure 2 for Example 4.1's Implementation

In Figure 8, procedure 3 of Example 4.1's implementation is given to select the NMST algorithm to get the MST.

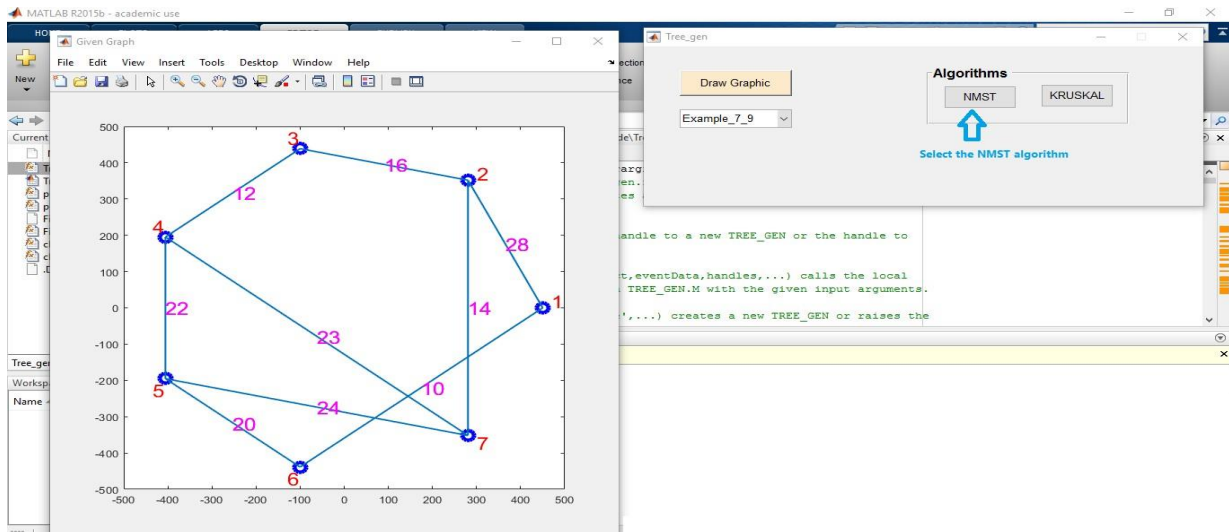


Figure 8. Procedure 3 for Example 4.1's Implementation

The final result is given in Figure 9.

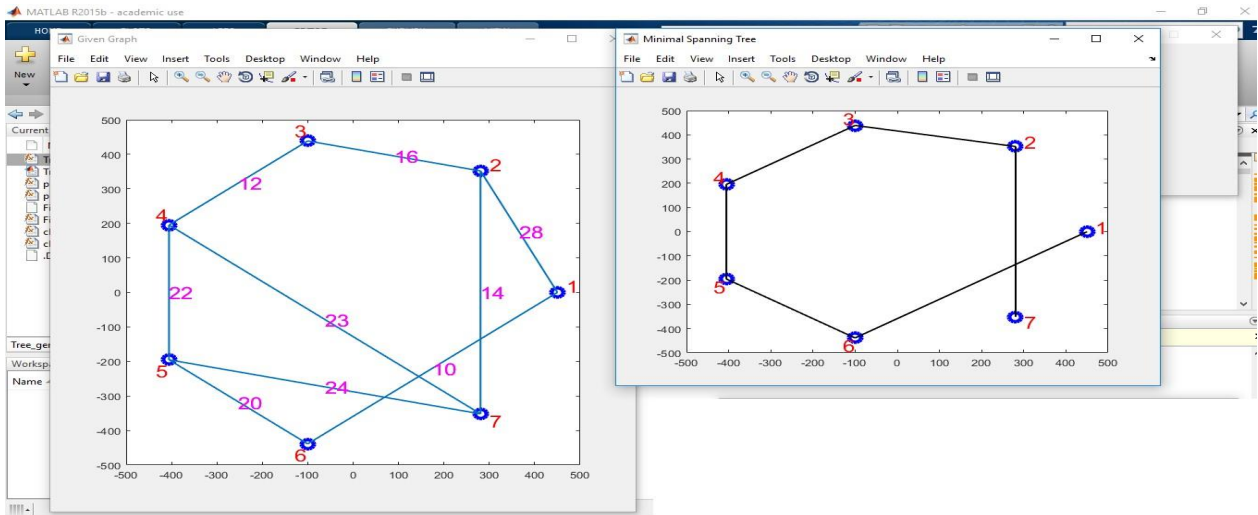


Figure 9. Procedure 4 for Example 4.1's Implementation

Example 4.2 In this example, we will consider a graph with 10 vertices and 17 edges. The original graphs and the final MSTs are given in Figure 10.

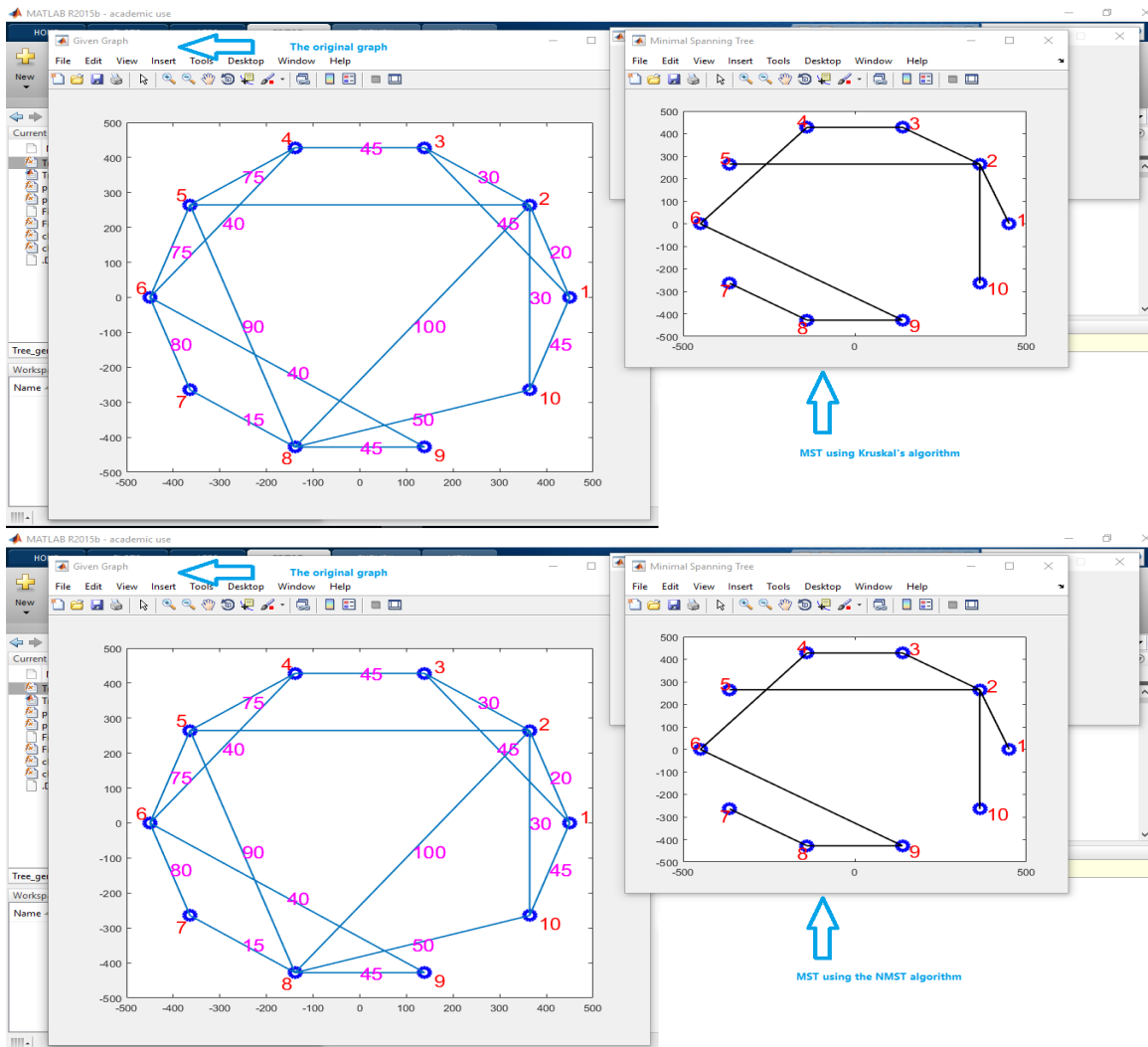


Figure 10. MSTs using Kruskal's and the NMST algorithms of Example 4.2's Implementations

5. Experimental Results

To make the above analysis more clearly, we show the execution time of Kruskal's and the NMST algorithms for Example 4.1 and 4.2 in Table 1.

Table 1. Execution Times of Kruskal and NMST Algorithms for Example 4.1 and 4.2

Number Of Examples	Kruskal's Sorting Time	NMST's Sorting Time	Kruskal's Generating Time of MST	NMST's Generating Time of MST
Example 4.1	0.00068	0.00090	0.00040	0.00017
Example 4.2	0.00186	0.00287	0.00056	0.00026

From Table 1, we can see that the NMST takes more time in sorting than Kruskal's algorithm, however, the time of generating the MST of the graph is less than Kruskal's algorithm. As a result, in total, it can be pointed out that the NMST is faster than Kruskal's algorithm to find the MST for a graph. For more spatial cases and more complicated graphs, respectively this difference between two algorithms will increase and we will study these cases in the future.

6. Conclusion

We can analyze the complexity of the Kruskal's and NMST algorithms assuming that V represents a vertices and E represents an edge. In order the Kruskal's algorithm to run faster, we can sort the edges applying Counting Sort. The time detail can be underlined as follows:

- The line of loading the matrix requires $O(1)$ time.
- The lines of making a visiting list require $O(V)$ time.

- The lines of sorting the matrix require $O(|V| + |E|)$ time.
- The lines of adding the small value to the new matrix require $O(|E| \alpha |V|)$ time.

(This is the difference between the NMST algorithm).

The line of return or show values requires $O(1)$ time.

So if we use 'Counting Sort' in order to solve the edges, the time complexity of Kruskal will be $O(|v| + |E| \log |v|)$. The same producer in above, only the difference is that $O((|V - 1|) \alpha |V|) +$ Time of Tree Construction is $O(V - 1)$. The time complexity of NMST will be $O((2v - 1) + \log(2v - 1))$.

References

- [1] S. Skrbic, V. Loncar and A. Balaz. Distributed Memory Parallel Algorithms for Minimum Spanning Trees. The World Congress on Engineering, 2013.
- [2] D. Patraa, S. Duttaa, H. Sankar, P.A. Verma, Development of GIS tool for the solution of minimum spanning tree problem using Prim's algorithm. The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing, and 143 Spatial Information Sciences, 2014, pp. 9–12.
- [3] S. Mohanram and T. D. Sudhakar. Power System Restoration using Reverse Delete Algorithm Implemented in FPGA. Dr. M.G.R. University, Maduravoyal, Chennai, Tamil Nadu, India, 2011, pp. 373-378.
- [4] S. I. Ramaswamy and R. Patki. Distributed Minimum Spanning Trees, 2015.
- [5] J. Kleinberg and E. Tardos. Greedy Algorithms. In Algorithm Design; Goldstein, M.; Suarez-Rivas, M., Eds.; Pearson-Addison Wesley: London, 2005; pp. 115–209.



Chameleon Turkish Programming Language

Okan Bingöl^{1*}, Ecir Uğur Küçüksille², İbrahim Kuru³

¹ Süleyman Demirel University, Faculty of Technology, Department of Electrical and Electronics, 32260, Isparta, Turkey

² Süleyman Demirel University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, 32260, Isparta, Turkey

³ Provincial Directorate of National Education, Science Art Center, Antalya, Turkey

(First received 11 July 2018 and in final form 9 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.442334)

Abstract

Nowadays, humans use computer applications in all areas of life from the Ethernet to desktop applications and mobile devices. These applications work on different platforms, but when an application is developed, it is necessary that applications must be recoded. This situation is hard for elementary students developing applications for different platforms. Moreover, it is quite hard to learn existing programming languages for elementary students educating in Turkey due to the programming languages which are in English and insufficient level of English education at high school in Turkey. In this study, Turkish Chameleon programming language producing output all platforms has been developed. The programming language was applied on students and the results were shared.

Keywords: Cross Platform Programming, Turkish Programming.

¹ Corresponding Author: Süleyman Demirel University, Faculty of Technology, Department of Electrical and Electronics, 32260, Isparta, Turkey,
okanbingol@sdu.edu.tr

1. Introduction

Softwares have become applicable in every field of life in parallel to rapid development of technology. Softwares which were developed only for desktop computers have taken its place on the internet and mobile platform recently. Platform can be defined as the media where applications are operated. Applications of each platform written in their own language are called native apps. It has become compulsory to develop software on more than one platform for the software developer who used to develop for a single platform. This was considered as a problem at first because it was not possible to convey a software developed with any programming language on internet or mobile environment quickly. This required more effort. Moreover, cases when the language of program does not support internet or mobile platform caused developers have more troubles. This problem was overcome in time and cross-platform software development tools helped solving problems of developers.

After the application is written once with cross platform software development tools, it is chosen for which platform it is wanted to be compiled and application is made for that platform. Although this is a kind of convenience, most of the developers still prefer to develop native applications.

In parallel to all these developments, coding education lowered from university level down to elementary grade. It is supported by the states that children should attain algorithm and programming skills at early ages.

Steps have been and still being taken in Turkey as well. Students generally do programming with drag-and-drop method and give education in this way. In the process of programming, students have problems in understanding and learning since English education is insufficient at high-school level and existing programming languages are in English. In this study, in order to overcome all these problems and teach coding at any level easily, a new programming language named "Chameleon" was developed which can work cross-platform with Turkish coding structure. This programming language was used during education of high-school students. A survey was done at the end of education, views of students were obtained and results were shared.

2. Resources Summary

The main aim of the study carried out by Küçük (2008) is to enable program developers who have different programming language experience generate codes without changing their programming habits. For this aim, Cezve was designed and created which is a new programming language infrastructure. In order to show language customization mechanism during study, a sample programming language named Java was created [1].

Ribeiro and Silva (2012) studied tools and frameworks which enhance development of cross platform mobile applications and put forward a general overview about this field [2].

In their studies Guangtai et al. (2014) compared platform based application development languages (Java for Android, Objective-C for IOS) and cross-platform application developments tools (JavaScripts) [3].

In his study, Karlı (2014) developed cross-platform mobile platform by using Hyper Text Markup Language – HTML and JavaScript [4].

Fu et al. (2017) mentioned about how difficult it is to teach C programming language which is mostly the first programming language to be taught at most of the universities. They suggested analysis of LAPLE (Learning Analytics in Programming Language Education) in order to make it easy to teach and learn C programming. They stated that with LAPLE, teacher can comprehend learning status of students in real-time and they can improve their teaching materials by using analysis result [5].

In their study, Portelance et al. (2016) shared the results of 6-week education given to 62 kindergarten students by using ScratchJr. As a result of this study; it was determined which ScratchJr programming blocks they used while doing their projects and it was analyzed in the sense of difference between classes and patterns [6].

In their study Xie and Zong (2017) analyzed current status of computer programming language education both in China and foreign countries, studied problems about programming language education at vocational high-schools and suggested a teaching method based on Python programming language [7].

In their study, Teng et al. (2017) present a teaching system assisted with augmented reality which provides visual presentation and interaction in order to teach programming to students to develop 3D application. An experiment was carried out with 34 university students in order to measure the success of this system. As a result, it was determined that augmented reality assisted system is better [8].

In their study, Lopez et al. (2016) evaluated class environment where a visual programming language was taught by using Scratch and analyzed results and attitudes of 107 students at 5-6 grades in five different schools in Spain [9].

In their studies, Kui et al. (2017) mentioned how python programming lesson based on visualization would correct and optimize teaching methods [10].

Kiriş et al. (2017) developed a mobile application in order to demonstrate control of photovoltaic panel and information obtained from this panel [11].

Garip et al. (2017) suggested a movement planning for more than one robot by using A* algorithm.

3. Application

In this section, information will be given about the programming language Chameleon.

3.1 Chameleon Programming Language

Chameleon is a language which was developed to create an application with Turkish coding structure on windows and Mobile media. After being compiled for once, application written with Chameleon can be operated on Windows (console and form), IOS and Android. A sample code written with Chameleon is given in Figure 1 and output on the console screen of sample code is given in Figure 2.

```

sınıf Hello
{
    fonksiyon başla()
    {
        yaz("Hello world with Chameleon");
    }
}
    
```

Figure 1. Sample Code Written with Chameleon

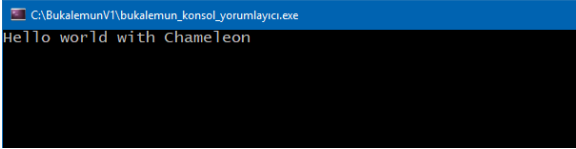


Figure 2. Output on the Console Screen of Sample Code 1

3.2 Chameleon Language File Extensions

File extensions and their functions of Chameleon language are given in Table 1.

Table 1. Chameleon file extensions and explanations

File Type	Function
.buk	Source code file of Chameleon. Written codes can be saved as buk file and corrected again.
.ale	In cases when more than one .buk file is sent in compiler, source codes files are sent after written in .ale file line by line.
.mun	Compiled code file (Console applications, only windows)
.munf	Compiled code file (Form applications, Windows, IOS and android)

3.3 Compilation Chameleon Codes

It was aimed to compile the written codes in the compiler and form an ordered instruction set in order not to need parsing in the process of interpretation. In order to compile codes written with Chameleon, a compiler program was written with Delphi and it was named as “bfd”. Compilation is made according to parameters sent to this program. If no parameter is sent, compilation is made as console application. Compiler parameters and their meanings are given in Table 2.

Table 2. Compiler parameters and their meanings

Parameter	Meaning
-form	Shows that application includes form controls.
-beklet	Fixes compiler on screen after compilation process.
-hexyok	Makes results of compilation readable.
-tokengoster	Shows tokens on console screen after word analysis.
-konsolayaz	Shows code on console screen after compilation process.

3.4 Chameleon Framework Editor

Chameleon Framework Editor (BFE) program has function such as writing chameleon codes, debugging, sending source codes to compiler, operating compiled application and monitoring compiled results. Screen display of BFE program is given in Figure 3.

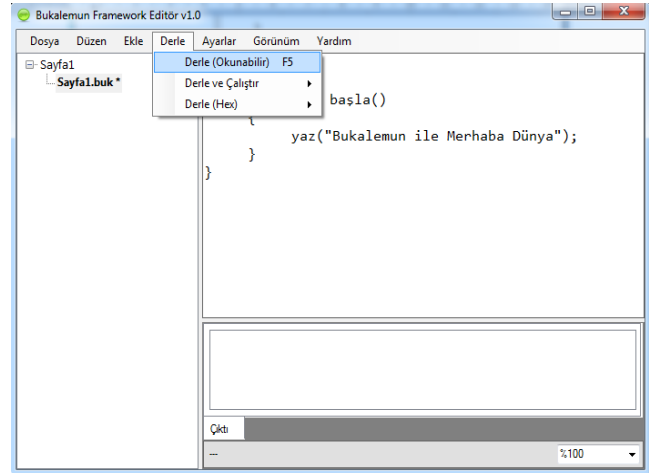


Figure 3. Chameleon Framework Editor Screen Display

For Chameleon source codes compilation process, there are three options as seen in Figure 3. which are Compile (readable), Compile and Run, Compile (Hex).

Compile (readable), compiler creates an executable file as a result of compilation. There are 5 character hex equivalents of codes in this file. Applications run by reading these hex codes. In some cases, it is required to have more readable result by putting actual equivalent of hex code instead of hex codes themselves. In this “-hexyok” is inserted as parameter in the compiler.

Compile and run, enables codes created in compilation being sent and run in the interpreter.

Compile (Hex) enable hex codes compiled as a result of compilation being displayed to the user.

3.5 Chameleon Codes Life Cycle

Chameleon code should go through a few steps in order to be ready for interpretation. Programmer writes source code and sends to the compiler. Compiler disintegrates source codes to meaningful pieces with word analysis. These meaningful pieces are sent to syntactic analysis. In this phase, meaningful pieces which should be in a row are controlled and wanted lines are made by intermediate code generator. Compiler wrote these intermediate files on a file and completes the process. Then the file is opened by the generator and interpretation begins from begin command of the first function. These steps are given Figure 4.

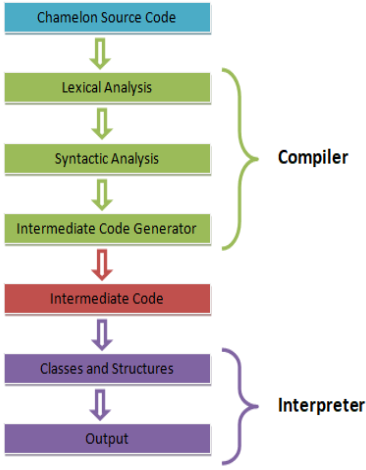


Figure 4. Chameleon Codes Life Cycle

3.6 Chameleon Language Interpreters

Interpreters were written with the programming language of platform for Chameleon language specific to each platform. In this way it was enabled to interpret smoothly every code taken from compiler in Windows, IOS and Android platforms.

3.7 Characteristics of Chameleon Language

Just like in all the programming languages, there are structures such as data types, operators, control statements, loops, functions etc. in chameleon programming language. Since it would be too long to explain these parts in the study, detailed information is given in <https://github.com/imkuru/bukalemundili/wiki> github address.

3.8 Sample Application

In the sample given in Figure 5, platform variable was controlled, if it is console application the value of platform variable is written on the screen. If not, value of platform variable is written on message window. Output of console screen of the application is given in Figure 6, windows screen output is given in Figure 7, android and IOS screen output is given in Figure 8.

```

sınıf Platform
{
    fonksiyon başla()
    {
        eğer platform == "konsol" ise
            yaz(platform);
        değilse mesaj(platform);
    }
}
  
```

Figure 5. Sample Code

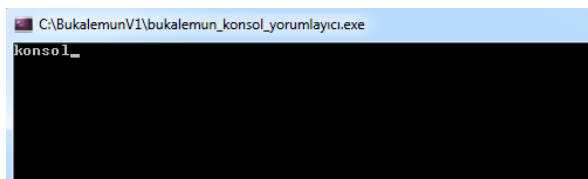


Figure 6. Output on the Console Screen of Figure 5

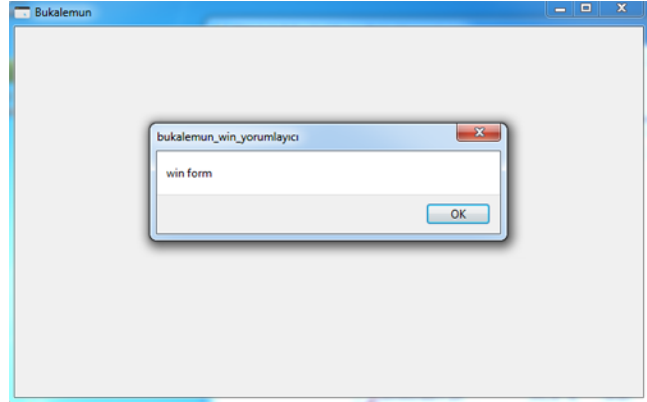


Figure 7. Output of Figure 5 on the Windows



Figure 8. Output of Figure 3.5 on the IOS and Android

4. Survey

In order to analyze the effects of Turkish programming language on programming learning; the language was applied on 2 different groups being high-school grade second class (22 students) and high-school third class (34 students). Before the survey, both groups were given 3 weeks of chameleon language education. Question asked to students were given at the end of the study.

According to the survey applied on 22 high-school students at second class, percentage distribution of students' answers are given in Table 3. According to the survey applied on high-school students at third class, percentage distribution of students' answers are given in Table 4. According to this, 86% of students at second class and all the students at third class stated that Chameleon language is an easy programming language. All the 2nd class students and 91% of third class students think Chameleon language is helpful. 86% of second class students and 79% of third class students stated that their programming skills improved thanks to Chameleon programming language. 68% of second class students and 88% of third class students stated their competence in problem solving increase thanks to Chameleon programming language. 91% of second class students and 79% of third class students stated that their interest towards programming increased thanks to Chameleon programming language. Finally, all the second class students and

88% of third class students stated they will suggest chameleon programming language to others.

Table 3. Distribution percentage of High-school 2nd grade (22 students) Group Survey answers

Line	Question	Definitely No	No	Neutral	Yes	Definitely Yes	
1	Chameleon is helpful in learning programming language.	0	0	0	50	50	
2	My programming skills were good before Chameleon.	5	5	5	4	36	0
3	My programming skills increased after Chameleon.	0	0	1	4	72	14
4	My competence in "Problem Solving" increased thanks to Chameleon.	0	0	3	2	54	14
5	Chameleon coding is easy to learn.	0	0	1	4	22	64
6	My interest towards programming increase thanks to Chameleon.	0	0	9	59	32	
7	Chameleon interface is easy to learn.	0	5	9	54	32	
8	Would you suggest Chameleon to others?	0	0	0	45	55	

Table 4. Distribution percentage of High-school 3rd grade (34 students) Group Survey answers

Line	Question	Definitely No	No	Neutral	Yes	Definitely Yes
1	Chameleon is helpful in learning programming language.	0	3	6	26	65
2	My programming skills were good before Chameleon.	3	18	59	17	3
3	My programming skills increased after Chameleon.	0	6	15	38	41
4	My competence in "Problem Solving" increased thanks to Chameleon.	0	6	6	56	32
5	Chameleon coding is easy to learn.	0	0	0	38	62
6	My interest towards programming increase thanks to Chameleon.	0	3	18	50	29
7	Chameleon interface is easy to learn.	0	0	6	47	47

8	Would you suggest Chameleon to others?	0	3	9	18	70
---	--	---	---	---	----	----

5. Results and Discussion

Learning programming is a difficult process. In this process, it is necessary to learn meaning of keywords and spelling rules of the mentioned language. This requires knowing specific parameters apart from programming logic. The language created in this study is completely composed of Turkish keywords and its coding is suitable for Turkish grammar.

With this study, a programming language named Chameleon was developed so that students at elementary, secondary, high-school grades would learn programming by using their own language. Students were motivated when they can operate the programs they wrote in console, windows and mobile media.

Survey results confirm the thesis that when students can receive education with programming language developed in their own language they would be more eager and learn programming faster.

References

- Küçük, F. 2008. Özelleştirilebilir İmlaya Sahip Yeni Ve Esnek Nesne Tabanlı Bir Programlama Dili Geliştirme, Düzce Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 179s, Düzce
- Ribeiro, A., Silva, A., R. 2012. Survey on Cross-Platforms and Languages for Mobile Apps., Eighth International Conference on the Quality of Information and Communications Technology, 3 - 6 September, 2012, Lisbon, Portugal.
- Liang, G., Wang, J., Li, S., Chang, R. 2014. A Pattern-Based Bug Detector for Cross-Platform Mobile Applications, IEEE International Conference on Mobile Services, 27 June – 2 July, 2014, Anchorage, Alaska.
- Karlı, G. 2014. Platform Bağımsız Mobil Geliştirme, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70s, İzmir.
- Fu, X., Shimada, A., Ogata, H., Taniguchi, Y., Suehiro, D. 2017. Real-time Learning Analytics for C Programming Language Courses, Proceedings of the Seventh International Learning Analytics & Knowledge Conference, 13-17 March, 2017, Vancouver, Canada.
- Portelance, D.J., Strawhacker, A.L., Bers, M. U. 2016. Constructing the ScratchJr Programming Language in the Early Childhood Classroom, International Journal of Technology and Design Education 26(4), 489-504.
- Xie, Y., Zhong, D. 2017. Reformation of Computer Programming Language Teaching in Higher Vocational Colleges Based on the Characteristics of Python Language Grammar, Advances in Higher Education, 1(1), 26-30.
- Teng, J-H., Chen, J-Y., Chen, Z-H. 2018. Impact of Augmented Reality on Programming Language Learning, Journal of Educational Computing Research, 56(2), 254-271.
- Lopez, J-M. S., Gonzalez, M. R., Cano, E. V. 2016. Visual Programming Languages Integrated Across the Curriculum in Elementary School: A two year case study using "Scratch" in five schools, Computers & Education, 97, 129-141.
- Kui, X., Liu, W., Xia, J., Du, H. 2017. Research on the Improvement of Python Language Programming Course Teaching Methods Based on Visualization, 12th International

Conference on Computer Science and Education (ICCSE),
22-25 August, 2017, Houston, USA.

Kiriş, B., Bingöl, O., Uçar, M.H.B 2017. Photovoltaic Panel
Simulation Using a Mobile Application, Acta Physica
Polonica A, 132 (3), 922-925.

Garip, Z.B., Karayel. D., Özkan, S.S., Atalı, G. 2017. Path
Planning for Multiple Mobile Robots Using A* Algorithm,
Acta Physica Polonica A, 132(3), 685-688.



Artık Gaz Kesri ve Kurs Oranının Tersinmez Otto Çevriminin Performansına ve Entropi Üretimine Etkileri

Emre Arabacı^{1*}

¹ Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, BEGTBMYO, Bucak-Burdur-Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 5 Eylül 2018 ve Kabul Tarihi 12 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.481881)

Öz

Sonlu zaman termodinamiği, ısı motorlarının performansının gerçekçi olarak analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada tersinmez Otto çevrimi için ısı transferi, sürtünme gibi kayıplar da dikkate alınarak artık gaz kesri ve kurs oranının motor performansına ve entropi üretimine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak artık gaz kesrinin artmasıyla birlikte çevrim başlangıç sıcaklığı ve fren özgül yakıt tüketimi artarken, maksimum çevrim sıcaklığı, efektif güç, ısı verim ve entropi üretiminin azaldığı, kurs oranının artmasıyla birlikte ise fren özgül yakıt tüketimi ve entropi üretiminin arttığı, efektif güç ve ısı veriminin azaldığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Otto çevrimi, Entropi üretimi, Artık gaz kesri, Kurs oranı.

Effects of residual gas fraction and stroke ratio on the performance and entropy generation of an irreversible Otto cycle

Abstract

Finite-time thermodynamics is often used in realistic analysis of the performance of heat engines. In this study, the effects of residual gas fraction and stroke ratio on engine performance and entropy generation were investigated by taking into consideration the losses such as heat transfer and friction for irreversible Otto cycle. As a result, with the increase of the residual gas fraction, the initial cycle temperature and brake specific fuel consumption increase while the maximum cycle temperature, effective power, thermal efficiency and entropy generation decrease, with the increase of the stroke ratio, the brake specific fuel consumption and entropy generation increases.

Key words: Otto cycle, Entropy generation, Residual gas fraction, Stroke ratio.

¹ Sorumlu Yazar: Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, BEGTBMYO, Bucak-Burdur, Türkiye, earabaci@mehmetakif.edu.tr

1. Giriş

Isı çevrimleri eski bir termodinamik konudur. İçten yanmalı motorların performanslarını optimize etmek ve analiz etmek için ısı çevrimleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Entropi üretimi, endüstriyel sistemlerin verimliliğini artırabilecek en uygun termal sistem tasarımını elde etmek için kullanılmaktadır (Ebrahimi, Dehkordi, 2018). Benzin motorlarının (Buji ateşlemeli motorlar) termodinamik ısı çevrimi karşılığı ise Otto çevrimidir.

Isı çevrimleri için yalnızca klasik termodinamik dengelerden söz ederek bir çözüm elde etmek, günümüzde kullanılan gerçek makinelerin geliştirilebilmesi için yeterli değildir. Bunun için çevrimde gerçekleşen süreçler için daha gerçekçi modellerin oluşturulması ve çevrim sonuçlarının daha da gerçeğe yaklaştırılması gerekmektedir. Bu gerçek süreçlerin analizi için sonlu zaman termodinamiği (FTT) kullanılmaktadır ve günümüzde de oldukça popülerdir (Özcan, 2011). Klasik denge termodinamiğinde tersinir süreçler ve çalışma maddesi olarak ideal hava ve sabit özgül ısılar kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sürtünme, ısı transferi gibi kayıplar ihmal edilmektedir. Bu nedenle klasik denge termodinamiğine göre ısı çevrimlerinin verimleri gerçek motorlara göre oldukça yüksek olmaktadır.

Literatürde gerçek ısı motorlarının analizinde ve optimizasyonunda sonlu zaman termodinamiğinin kullanıldığı birçok yayına rastlamak mümkündür.

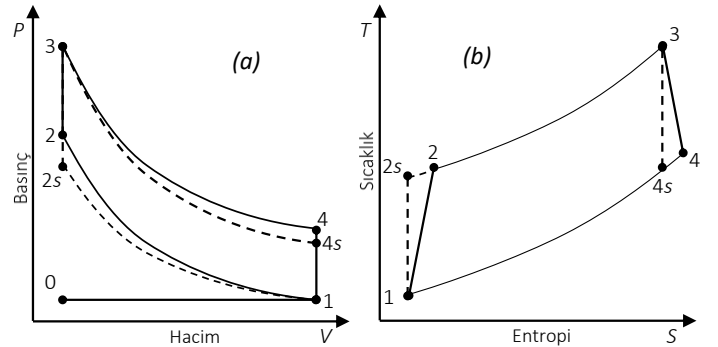
Chen ve ark. (1999), yapmış oldukları çalışmada sonlu zaman termodinamiği teorisini ve uygulamalarını hem fizik hem de mühendislik açısından gözden geçirmişlerdir. Bu çalışmada ısı ve soğutma sistemleri, kimyasal reaksiyonlar ve diğer bazı süreçlerin performanslarının analizi ve optimizasyonu için sonlu zaman termodinamiği modeli kullanılmıştır. Ding ve ark. (2011), altı farklı tersinmez ısı makinesi için sonlu zaman termodinamiği ile modellemişlerdir. Wu ve ark. (2018), sıcaklığa bağlı olarak değişen özgül ısılar şartında hava standardı tersinmez karma-Miller çevriminin optimizasyonu için sonlu zaman termodinamiğini kullanmışlardır. Ge ve ark. (2018), özgül ısı değişiminin tersinmez Otto çevrimi performansını nasıl etkilediğini belirlemek için sonlu zaman termodinamiğini kullanmışlardır. Wu ve ark. (2017), tersinmez karma-Miller çevrimi için nonlineer özgül ısı değişimi şartlarında güç, verim, ekolojik fonksiyonu analizinde sonlu zaman termodinamiğini kullanmışlardır. You ve ark. (2018) karma-Miller çevrimi için politropik süreç kabulü ile güç çıkışı, ısı verim ve ekolojik fonksiyonu için sonlu zaman termodinamiğini kullanmışlardır. Gahruei ve ark. (2013), hava standart karma ve hava standart karma-Atkinson çevrimlerini sürtünme, ısı transferi ve değişen özgül ısı şartlarında sonlu zaman termodinamiği kullanarak matematik modelini oluşturup her iki çevrimi karşılaştırmışlardır. Ge ve ark., (2009), tersinmez karma çevrimi için sonlu zaman termodinamiği modeli oluşturarak çeşitli parametreler için analiz yapmışlardır. Yine Ge ve ark. (2008), tersinmez dizel çevrimi için sonlu zaman termodinamiği modeli oluşturarak çeşitli parametreler için analiz yapmışlardır. Chen ve ark. (2004), tersinmez karma çevrimi için optimum performansın belirlenmesinde sonlu zaman termodinamiğini kullanmışlardır. Parlak ve ark. (2004), tersinmez karma çevrimi için basınç oranı ve sıcaklık oranı değişiminin performans analizini sonlu zaman termodinamiğini kullanarak yapmışlardır. Durmayaz ve ark. (2004), termal sistemlerin optimasyonu için sonlu zaman termodinamiği ve termo-ekonomik modeli kullanmışlardır. Ebrahimi ve ark. (2011), ortalama piston hızı, eşdeğerlik oranı

ve silindir duvar sıcaklığının Atkinson motoru performansına etkisinin belirlenmesi için sonlu zaman termodinamiğini kullanmışlardır. Yine Ebrahimi ve ark. (2012), tersinmez miller çevriminde relatif hava-yakıt oranı ve kurs uzunluğunun motor performansına etkisinin belirlenmesinde sonlu zaman termodinamiğini kullanmışlardır. Gonca ve Şahin (2016), Miller çevrimi ile çalışan bir Dizel motorunda turboşarj ve buhar enjeksiyonunun motor performansına etkilerini sonlu zaman termodinamiğini kullanarak analiz etmişlerdir. Dobrucalı (2016), Otto-Miller çevrimli motor performansı ve tasarım parametreleri için sonlu zaman termodinamiğini kullanmıştır.

Literatürdeki çalışmalarda da görüldüğü gibi sonlu zaman termodinamiği, motorlarda hem tasarım hem de çalışma parametrelerinin etkisinin görülebilmesi için kullanılan oldukça gerçekçi bir yöntemdir. Sonlu zaman termodinamiği geniş aralıkta bir çözüme izin vermekte ve sonuç eğilimlerini göstermektedir. Bu çalışmadaki amaç artık gaz kesri ve kurs oranının Otto çevrimli bir motor performansına entropi üretimine etkisinin incelenmesidir. Literatürde motor tasarımı için önemli olan bu iki parametrenin hem motor performansı hem de entropi üretimine etkisinin incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada çevrim çalışma maddesi için ideal hava yerine, hava-yakıt buharı ve artık gazdan oluşan bir karışım olduğu kabul edilmiştir. Hava, yakıt buharı ve artık gaz için ayrı ayrı özgül ısı değeri tercih edilmiştir. Artık gazların çevrimden bağımsız olarak sabit bir konsantrasyondaki gaz karışımından meydana geldiği kabul edilmiştir. Bu çalışma için artık gaz kesri ve kurs oranının tersinmez Otto çevriminin performansına ve entropi üretimine etkisi için sonlu zaman termodinamiği kullanılarak bir model oluşturulmuş ve sayısal bir örnek ile sonuçlar elde edilmiş ve yorumlanmıştır.

1.1. Çevrim Modeli

Şekil 1'de Otto çevrimi için PV ve TS diyagramı görülmektedir. 0, 1, 2, 3, 4, 1, 0 noktaları tersinmez Otto çevrimini, 0-1 ve 1-0 ise sırasıyla emme ve egzoz zamanını ifade etmektedir. "s" indisi ise sıkıştırma ve genişleme için tersinir işlemleri göstermektedir (Ebrahimi, 2014).



Şekil 1. Otto çevrimi için (a) PV ve (b) TS diyagramı

Bu çalışmada artık gaz kesri (ψ) ve kurs oranının (λ) tersinmez Otto çevrimi performansına ve entropi üretimine etkilerinin incelenebilmesi için sonlu zaman termodinamiği modeli kullanılmıştır. Artık gaz kesri ve kurs oranı aşağıdaki gibi tanımlanabilmektedir:

$$\lambda = \frac{L}{D} = \frac{4v_d}{\pi D^3} = \frac{4v_t(\varepsilon - 1)}{\pi \varepsilon D^3} \quad (1)$$

$$\psi = \frac{m_r}{m_{mix}} = 1 - \frac{m_f(\phi + \alpha)}{m_{mix}} \quad (2)$$

Burada v_d , v_t , ε , L , ve D sırasıyla kurs hacmini ($v_1 - v_2$), silindir hacmini (v_1), sıkıştırma oranını (v_1/v_2), kurs uzunluğunu ve silindir çapını ifade etmektedir.

Çevrim başlangıcında silindir içerisinde belirli oranlardaki yakıt, hava ve artık gaz karışımından (m_{mix}) oluşmaktadır. Hava ve yakıt arasındaki stokiometrik karışım oranı (α) ve hava fazlalık katsayısına (ϕ) göre m_{mix} aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir (Ebrahimi, 2013):

$$m_{mix} = m_f + m_a + m_r = \frac{m_f(\phi + \alpha)}{\phi(1 - \psi)} \quad (3)$$

Burada m_{mix} için ideal gaz yasasından faydalanarak aşağıdaki gibi de ifade edilebilmektedir:

$$m_{mix} = \frac{P_1 v_t}{R_{mix} T_1} = \frac{P_1 \pi D^3 \lambda \varepsilon}{4 R_{mix} T_1 (\varepsilon - 1)} \quad (4)$$

m_{mix} için sabit hacimde özgül ısı (c_{vmix}) ve ideal gaz sabiti (R_{mix}) aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir (Ebrahimi 2013):

$$c_{vmix} = \frac{(1 - \psi)(\alpha c_{va} + \phi c_{vf}) + \psi(\phi + \alpha) c_{vr}}{(\phi + \alpha)} \quad (5)$$

$$R_{mix} = \frac{(1 - \psi)(\alpha R_a + \phi R_f) + \psi(\phi + \alpha) R_r}{(\phi + \alpha)} \quad (6)$$

Burada c_{va} , c_{vf} , c_{vr} ve R_a , R_f , R_r değerleri hava, yakıt ve artık gaz için sırasıyla sabit hacimde özgül ısı ve ideal gaz sabitlerini ifade etmektedir.

Tersinir adyabatik işlemlerde entropi değişimi sıfır olduğundan dolayı 1→2s ve 3→4s süreçleri için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir (Ge ve ark., 2009):

$$c_{vmix} \ln\left(\frac{T_{2s}}{T_1}\right) = R_{mix} \ln(\varepsilon) \quad (7)$$

$$c_{vmix} \ln\left(\frac{T_{4s}}{T_3}\right) = -R_{mix} \ln(\varepsilon) \quad (8)$$

Buradaki T_{2s} ve T_{4s} değerleri tersinir adyabatik süreçler için geçerlidir ve sıkıştırma ve genleşme zamanı için tersinmezlikler sırasıyla sıkıştırma verimi (η_c) ve genleşme verimi (η_e) ile ifade edilmektedir. Buna göre tersinmez süreçler için T_2 ve T_4 değerleri aşağıdaki gibi hesaplanabilmektedir (Wu ve ark., 2018):

$$T_2 = \frac{T_{2s} - T_1}{\eta_c} + T_1 \quad (9)$$

$$T_4 = \eta_e(T_{4s} - T_3) + T_3 \quad (10)$$

m_{mix} birim çevrim için kütle miktarını ifade etmektedir. Birim zamandaki karışım kütlesi (\dot{m}_{mix}) ise aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\dot{m}_{mix} = \frac{m_{mix} N}{120} = \frac{P_1 v_t N}{120 R_{mix} T_1} \quad (11)$$

Burada N , P_1 ve T_1 sırasıyla motor hızı, çevrim başlangıç sıcaklığı ve çevrim başlangıç sıcaklığıdır.

Birim zamandaki ısı girişi (\dot{Q}_{in}) ve ısı çıkışı (\dot{Q}_{out}) aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\dot{Q}_{in} = \dot{m}_{mix} c_{vmix} (T_3 - T_2) = \dot{Q}_f - \dot{Q}_{ht} \quad (12)$$

$$\dot{Q}_{out} = \dot{m}_{mix} c_{vmix} (T_4 - T_1) \quad (13)$$

Burada \dot{Q}_{in} hem 2→3 arasında sisteme giren ısı girişi olarak hem de yakıt enerji akısı (\dot{Q}_f) ile ısı kaybı akısının (\dot{Q}_{ht}) farkı olarak ifade edilebilmektedir aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Ebrahimi, 2011):

$$\dot{Q}_f = \left(-1.4474 + \frac{4.1858}{\phi} - \frac{1.8671}{\phi^2} \right) \dot{m}_f H_u \quad (14)$$

$$\dot{Q}_{ht} = \dot{m}_{mix} \beta (T_2 + T_3 - 2T_w) \quad (15)$$

Burada H_u , β ve T_w sırasıyla yakıtın alt ısıl değeri, ısı kaybı katsayısı ve silindir duvar sıcaklığıdır.

T_1 çevrim başlangıç sıcaklığıdır ve literatürde genellikle ortam sıcaklığına eşit ve sabit bir değer olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada ise T_1 değeri T_1 , T_1 ve ψ 'nin parametresi olarak aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$T_1 = T_0 + \frac{\psi R_r (T_4 - T_0)}{R_{mix}} \quad (16)$$

Sürtünme nedeniyle meydana gelen güç kaybı (P_μ) ise aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir (Gonca, 2017):

$$P_\mu = \frac{-\mu N^2}{900} \left[\frac{4\lambda^2 v_t (\varepsilon - 1)}{\pi \varepsilon} \right]^{2/3} \quad (17)$$

Motor efektif gücü (P_e) ise aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir:

$$P_e = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} - |P_\mu| = \left\{ \begin{array}{l} \frac{P_1 v_t N}{120 R_{mix} T_1} \left[\frac{(1 - \psi)}{(\phi + \alpha)} (\alpha c_{va} + \phi c_{vf}) + \psi c_{vr} \right] \\ \times [R_{mix} (T_3 - T_2) + (R_{mix} + \psi R_r) (T_4 - T_0)] \\ - \frac{-\mu \lambda^2 N^2}{900} \left[\frac{4v_t (\varepsilon - 1)}{\pi \lambda \varepsilon} \right]^{1.5} \end{array} \right\} \quad (18)$$

Buradaki güç değeri motor ölçülerine bağlı olarak değişmektedir gerçek güç değeridir. Parametrik olarak bir karşılaştırma yapılmak istendiğinde Güç yoğunluğu veya boyutsuz güç kavramları kullanılmaktadır. Güç yoğunluğunda gerçek güç motor hacmine bölünürken, boyutsuz güç kavramında ise gerçek güç başlangıç şartlarına bölünür veya maksimum güç değerine bölünür veya normalize edilir. Bu çalışmada ise boyutsuz güç (P_{ed}) kavramı kullanılmıştır ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$P_{ed} = \frac{P_e}{\dot{m}_{mix} R_{mix} T_1} = \frac{120 P_e}{P_1 v_t N} \quad (19)$$

Isıl verim ise P_e 'nin \dot{Q}_f ye oranı olarak tanımlanmaktadır:

$$\eta_{th} = \frac{P_e}{\dot{Q}_f} \times \left\{ \frac{P_1 v_t N}{120 R_{mix} T_1} \left[\frac{(1-\psi)}{(\phi+\alpha)} (\alpha c_{va} + \phi c_{vf}) + \psi c_{vr} \right] \right. \\ \left. \times [R_{mix} (T_3 - T_2) + (R_{mix} + \psi R_r) (T_4 - T_0)] - \frac{-\mu \lambda^2 N^2 \left[\frac{4 v_t (\varepsilon - 1)}{\pi \lambda \varepsilon} \right]^{1.5}}{900} \right\} \\ = \frac{\left\{ \dot{Q}_f = \left(-1.4474 + \frac{4.1858}{\phi} - \frac{1.8671}{\phi^2} \right) \dot{m}_f H_u \right\}} \quad (20)$$

Motor veriminin başka bir göstergesi olarak birim güç başına yakıt tüketimi olarak tanımlanan fren özgül yakıt tüketimi ise aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir:

$$b_e = \frac{3.6 \times 10^{-6} m_f}{P_e} = \frac{3.6 \times 10^{-6} m_{mix} \phi (1 - \psi)}{(\phi + \alpha) P_e} \quad (21)$$

Motor hacminden bağımsız olarak bir performans göstergesi olan fren ortalama efektif basınç aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$P_{me} = \frac{120 P_e}{N v_d} = \frac{120 P_e \varepsilon}{N v_t (\varepsilon - 1)} \quad (22)$$

Tüm çevrimdeki toplam entropi üretimi (σ_{sum}) ısı transferinden (σ_{ht}), sürtünmeden (σ_{μ}), sıkıştırma tersinmezliğinden (σ_c), genişleme tersinmezliğinden (σ_e) ve egzozdan (σ_{ex}) kaynaklı entropi üretiminden meydana gelmektedir (Ge ve ark., 2018):

$$\sigma_{sum} = \sigma_{ht} + \sigma_{\mu} + \sigma_c + \sigma_e + \sigma_{ex} \quad (23)$$

σ_{ht} , σ_{μ} , σ_c , σ_e ve σ_{ex} değerlerinin hesaplanması için aşağıdaki eşitlikler kullanılabilir (Ge ve ark., 2018):

$$\sigma_{ht} = \dot{Q}_{ht} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{2}{T_2 + T_3} \right) \quad (24)$$

$$\sigma_{\mu} = \frac{P_{\mu}}{T_0} = \frac{-\mu N^2}{900 T_0} \left[\frac{4 \lambda^2 v_t (\varepsilon - 1)}{\pi \varepsilon} \right]^{2/3} \quad (25)$$

$$\sigma_c = \dot{m}_{mix} c_{vmix} \ln \left(\frac{T_2}{T_{2s}} \right) \quad (26)$$

$$\sigma_e = \dot{m}_{mix} c_{vmix} \ln \left(\frac{T_4}{T_{4s}} \right) \quad (27)$$

$$\sigma_{ex} = \dot{m}_{mix} c_{vmix} \left[\ln \left(\frac{T_1}{T_4} \right) + \frac{T_4 + T_1}{T_0} \right] \quad (28)$$

Enerji dönüşümünün kalitesinin bir göstergesi olarak basit olarak elde edilen işin (veya gücün), maksimum işe (veya güce) oranı olarak tanımlanan termodinamik verim veya ikinci yasa verimi (e) aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$e = \frac{P_e}{P_{max}} = \frac{P_e}{P_e + \sigma_{sum} T_0} \quad (29)$$

Burada $\sigma_{sum} T_0$ ifadesi tersinmezliklerden dolayı efektif güce dönüştürülemeyen kayıp gücün ifadesidir.

$\lambda, v_t, \varepsilon, \psi, \phi, \alpha, N, P_1, T_0, T_w, \beta, \eta_c, \eta_e, \mu, H_u, c_{va}, c_{vf}, c_{vr}, R_a, R_f, R_r$ değerleri bilindiğinde 1-29 arası eşitlikler kullanılarak tersinmez Otto çevrimi için tersinmez sıcaklıklar, ısı kaybı, sürtünme kaybı, efektif güç ve ısı verim, kayıp iş, maksimum iş, toplam entropi üretimi, termodinamik verim gibi performans ve entropi üretimi ile ilgili tüm parametreler hesaplanabilmektedir. Burada λ, ψ ve ε değerlerinin belirli aralıktaki değişimine bağlı olarak Otto çevrimi performansı ve entropi üretimine etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

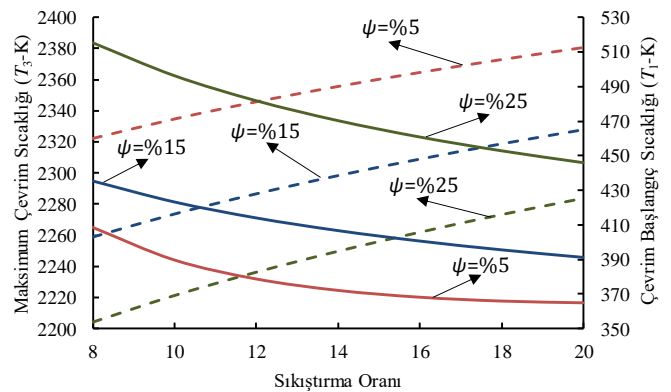
Sayısal Çalışma ve Tartışma

Bu çalışma için 500 cm³ toplam hacme sahip tek silindirik bir motorun 4000 min⁻¹ hızda çalıştığı varsayılmıştır. Bunun için artık gaz kesrinin $\psi = \%5 \rightarrow \%25$, kurs oranının $\lambda = 0.5 \rightarrow 1.5$ ve sıkıştırma oranının $\varepsilon = 8 - 20$ aralığında değişiminin motor performansına entropi üretimine etkisi incelenmiştir. 1-29 arası eşitliklerde kullanılacak sabitler ise $\phi = 1.0, \alpha = 15.05, P_1 = 100$ kPa, $T_0 = 300$ K, $T_w = 400$ K, $\beta = 0.5$ kJ/kgK, $\eta_c = \eta_e = 0.97, \mu = 12.9$ Ns/m, $H_u = 44790$ kJ/kg, $c_{va} = 0.718$ kJ/kgK, $c_{vf} = 1.638$ kJ/kgK, $c_{vr} = 0.866$ kJ/kgK, $R_a = 0.287$ kJ/kgK, $R_f = 0.073$ kJ/kgK, $R_r = 0.307$ kJ/kgK olarak kabul edilmiştir.

Tablo 1. Hesaplamalarda kullanılan sabit ve değişkenler

Değişken	Değer	Değişken	Değer
ψ	$\%5 \rightarrow \%25$	$\eta_c = \eta_e$	0.97
λ	$0.5 \rightarrow 1.5$	μ	12.9 Ns/m
ε	8 - 20	H_u	44790 kJ/kg
ϕ	1.0	c_{va}	0.718 kJ/kgK
α	15.05	c_{vf}	1.638 kJ/kgK
P_1	100 kPa	c_{vr}	0.866 kJ/kgK
T_0	300 K	R_a	0.287 kJ/kgK
T_w	400 K	R_f	0.073 kJ/kgK
β	0.5 kJ/kgK	R_r	0.307 kJ/kgK

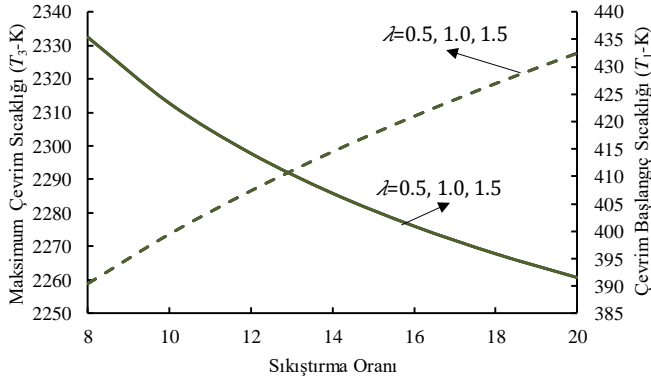
Şekil 2'de sıkıştırma oranına bağlı olarak artık gaz kesri değişiminin ve kurs oranının maksimum çevrim sıcaklığı ve çevrim başlangıç sıcaklığına olan etkisi görülmektedir.



Şekil 2. Artık gaz kesrinin maksimum çevrim sıcaklığı ve çevrim başlangıç sıcaklığına etkisi ($\lambda = 1.0$)

Sıkıştırma oranına bağlı olarak çevrim başlangıç sıcaklığı azalmaktadır. Otto çevriminde sıkıştırma oranı genleşme oranına eşittir ve sıkıştırma oranına bağlı olarak çevrim sonu sıcaklığı (T_4) daha düşük olmaktadır. Çevrim başlangıç sıcaklığı ile artık gaz kesri arasında Eş. 16'da gösterildiği gibi bir ilişki olduğu kabul edildiğinden dolayı artık gaz kesrinin artması ile birlikte çevrim başlangıç sıcaklığının da arttığı görülmektedir. Maksimum çevrim sıcaklığı ile sıkıştırma oranı arasındaki ilişki incelendiğinde aralarında doğru orantı olduğu görülmektedir. Sıkıştırma oranı arttıkça sıkıştırma sonu sıcaklığı da (T_4) artmakta ve aynı artık gaz kesri için maksimum çevrim sıcaklığı da artmaktadır. Artık gaz kesrinin artmasıyla birlikte çevrim başlangıç sıcaklığı ve buna bağlı olarak sıkıştırma sonu sıcaklığı da artmasına rağmen artık gaz miktarı dolayısıyla silindir içerisine bir çevrimde daha az miktarda taze dolgu alındığından dolayı maksimum çevrim sıcaklığı azalmaktadır.

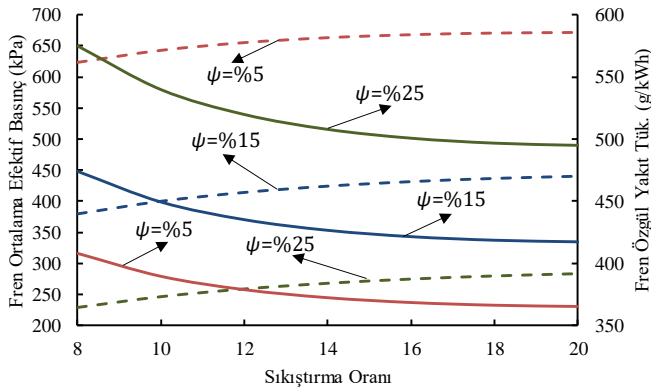
Şekil 3'te sıkıştırma oranına bağlı olarak kurs oranı değişiminin maksimum çevrim sıcaklığı ve çevrim başlangıç sıcaklığına olan etkisi görülmektedir.



Şekil 3. Kurs oranının maksimum çevrim sıcaklığı ve çevrim başlangıç sıcaklığına etkisi ($\psi = \%15$)

Kurs oranının çevrim başlangıç sıcaklığına ve maksimum çevrim sıcaklığına etkisinin olmadığı görülmektedir. Kurs oranı piston hareketi ile ilgili bir durum olduğu için sıcaklığı değiştirici herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

Şekil 4'te sıkıştırma oranına bağlı olarak artık gaz kesri değişiminin fren ortalama efektif basıncı ve fren özgül yakıt tüketimine olan etkisi görülmektedir.

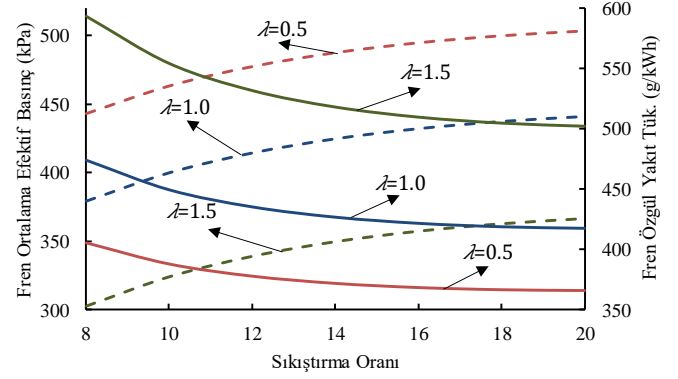


Şekil 4. Artık gaz kesrinin fren ortalama efektif basıncı ve fren özgül yakıt tüketimine etkisi ($\lambda = 1.0$)

Şekil 4'te sıkıştırma oranı artışına bağlı olarak fren ortalama efektif veriminde artış, fren özgül yakıt tüketiminde ise azalma meydana geldiği görülmektedir. Artık gaz kesri artışına bağlı

olarak ise fren ortalama efektif basıncı azalırken fren özgül yakıt tüketimi artmaktadır. Artık gaz miktarı arttıkça silindire bir çevrimde alınan taze dolgu miktarı azalacağından dolayı fren ortalama efektif basıncı azalmakta fren özgül yakıt tüketimi ise artmaktadır.

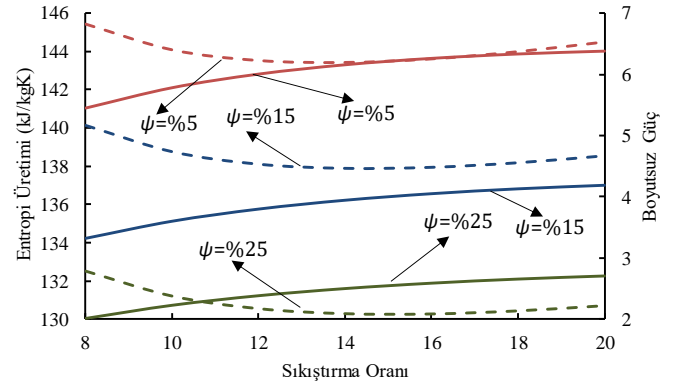
Şekil 5'te sıkıştırma oranına bağlı olarak kurs oranı değişiminin fren ortalama efektif basıncı ve fren özgül yakıt tüketimine olan etkisi görülmektedir.



Şekil 5. Kurs oranının fren ortalama efektif basıncı ve fren özgül yakıt tüketimine etkisi ($\psi = \%15$)

Şekil 5 incelendiğinde kurs oranının artmasıyla birlikte fren ortalama efektif basıncı azaldığı ve fren özgül yakıt tüketiminin arttığı görülmektedir. Kurs oranı ile birlikte bir çevrimde elde edilen iş miktarı ve buna bağlı olarak efektif güç değişmektedir. Hem fren ortalama efektif basıncı hem de fren özgül yakıt tüketimi değerleri efektif güç değeri ile ilişkilidir. Kurs oranı değişmesine rağmen silindir içerisine alınan taze dolgu miktarı değişmediğinden dolayı efektif güç fren ortalama efektif basıncı ve fren özgül yakıt tüketimini doğrudan etkilemektedir.

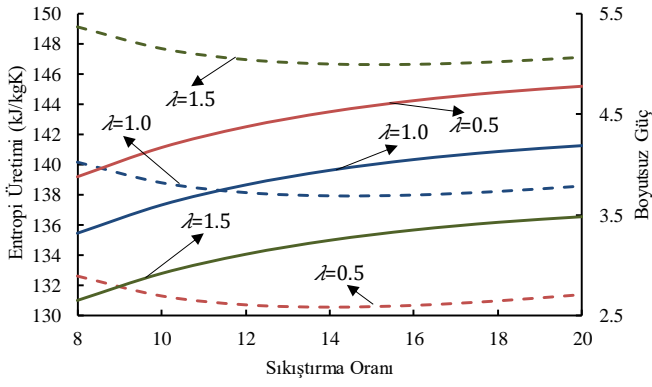
Şekil 6'da sıkıştırma oranına bağlı olarak artık gaz kesri değişiminin entropi üretimi ve boyutsuz güce olan etkisi görülmektedir.



Şekil 6. Artık gaz kesrinin entropi üretimi ve boyutsuz güce etkisi ($\lambda = 1.0$)

Şekil 6 incelendiğinde sıkıştırma oranı artışına bağlı olarak entropi üretimi azalırken boyutsuz güç artmaktadır. Artık gaz kesrinin artışına göre ise hem entropi üretimi hem de boyutsuz güç azalmaktadır.

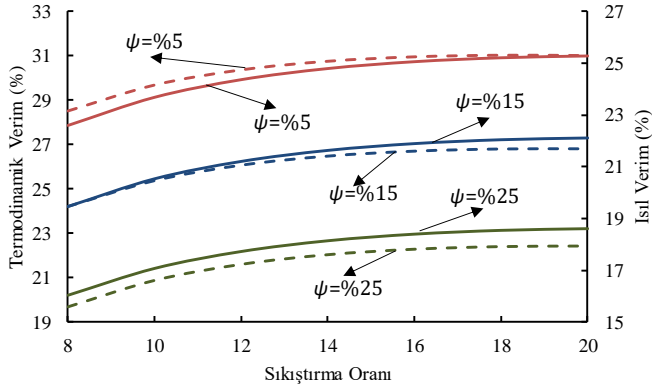
Şekil 7'de sıkıştırma oranına bağlı olarak kurs oranı değişiminin entropi üretimi ve boyutsuz güce olan etkisi görülmektedir.



Şekil 7. Kurs oranının entropi üretimi ve boyutsuz güce etkisi ($\psi = \%15$)

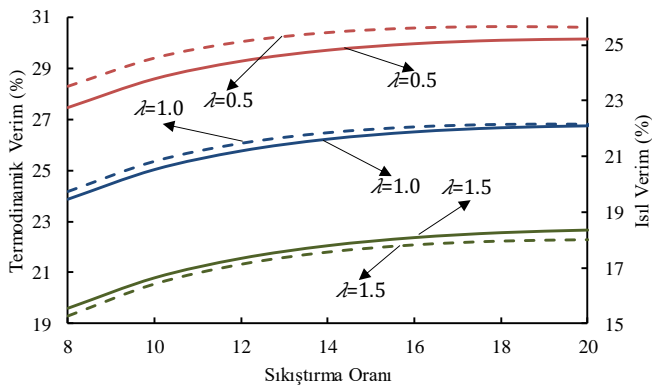
Şekil 7’de kurs oranı arttıkça entropi üretimi artarken boyutsuz güç azalmaktadır. Kurs oranı, silindir içerisine dolacak olan dolgu miktarını değiştirmezken, çevrim işini etkilediğinden dolayı entropi üretimi kurs oranının artmasıyla artmaktadır. Entropi üretiminin yüksek olmasıyla birlikte fren özgül yakıt tüketimi ve boyutsuz gücün düşük, fren ortalama efektif basıncın yüksek olduğuna da dikkat edilmelidir.

Şekil 8’de sıkıştırma oranına bağlı olarak artık gaz kesri değişiminin termodinamik verim ve ısı verime olan etkisi görülmektedir.



Şekil 8. Artık gaz kesrinin termodinamik verim ve ısı verime etkisi ($\lambda = 1.0$)

Şekil 8’de sıkıştırma oranının artışına bağlı olarak hem termodinamik verim hem de ısı verim artmaktadır. Ancak düşük sıkıştırma oranlarında verim artışları daha fazla olmaktadır. Artık gaz kesrinin artmasıyla birlikte hem termodinamik verim, hem de ısı verim azalmaktadır.



Şekil 9. Kurs oranının termodinamik verim ve ısı verime etkisi ($\psi = \%15$)

Şekil 9’da sıkıştırma oranına bağlı olarak kurs oranı değişiminin termodinamik verim ve ısı verime olan etkisi görülmektedir.

Şekil 9’da ise kurs oranı arttıkça hem termodinamik verim hem de ısı verim azalmaktadır.

2-9 arası şekilleri özetlemek amacıyla aşağıdaki gibi bir tablo oluşturulabilir.

Tablo 2. Artık gaz kesri ve kurs oranını değişiminin çevrim performans parametrelerine olan etkileri (▼: Azalar, ▲: Artar, —: Değişmez)

Parametre	ψ arttığında	λ arttığında	ε arttığında
T_3	▼	—	▲
T_1	▲	—	▼
P_{me}	▼	▼	▲
b_e	▲	▲	▼
σ_{sum}	▼	▲	▼/▲
P_{ed}	▼	▼	▲
e	▼	▼	▲
η_{th}	▼	▼	▲

Sonuçlar

Bu çalışmada çevrim çalışma maddesinin niteliğini ve çalışma şartlarını doğrudan etkileyen artık gaz kesri ile motor yapısal tasarım özelliği olan kurs oranının Otto çevrimi ile çalışan bir motorun performans ve entropi üretimi üzerine etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Bunun için çevrimde sıkıştırma ve genleşme tersinmezlikleri belirli bir katsayıyla hesaba katılmıştır. Bununla birlikte özgül ısıların sıcaklıkla değişmediği varsayılmıştır. Artık gaz kesri ve kurs oranının sıkıştırma oranına göre etkileri grafiklerle gösterilmiştir. Termodinamik model oluşturulurken sonlu zaman termodinamiği modeli oluşturulmuştur.

Artık gaz kesrinin artmasıyla birlikte çevrim başlangıç sıcaklığı ve fren özgül yakıt tüketimi artarken, maksimum çevrim sıcaklığı, fren ortalama efektif basınç, entropi üretimi, boyutsuz güç, termodinamik verim ve ısı verim azalmaktadır. Artık gaz kesri doğrudan çevrim çalışma maddesinin niteliğini değiştirdiğinden dolayı motor performansına da etki etmektedir. Artık gaz kesrinin artmasıyla birlikte maksimum çevrim sıcaklığın düşmesi her ne kadar iyi bir durum olarak görülse de fren özgül yakıt tüketimi, boyutsuz güç, termodinamik ve ısı veriminin azalması istenen bir durum değildir. Ancak artık gaz kesrinin artmasıyla birlikte entropi üretiminin artması istenen bir durumdur. Bu nedenle artık gaz kesri optimum bir düzeyde tutulmalıdır.

Kurs oranı arttıkça fren özgül yakıt tüketimi ve entropi üretimi artarken, fren ortalama efektif basınç boyutsuz güç, termodinamik verim ve ısı verim azalmaktadır. Çevrim başlangıç sıcaklığı ve maksimum çevrim sıcaklığı kurs oranı değişimine bağlı olarak değişmemektedir. Bunun nedeni kurs oranının çevrim oluşumuna etkisinin olmamasındandır. Çünkü kurs oranı mekaniksel bir durumdur ve sabit bir sıkıştırma oranı

ve sabit bir silindir hacmi için kurs oranı değişimine bağlı olarak yalnızca kurs uzunluğu değişmektedir. Aynı şartlar için kurs oranının artmasıyla birlikte kurs uzunluğu da artmaktadır. Kurs oranının artması hem motor performansını kötüleştirmekte hem de entropi üretimini artırmaktadır. Bu nedenle kurs oranının mümkün olduğunca kısa olması avantaj olarak görülmektedir.

Sıkıştırma oranı arttıkça maksimum çevrim sıcaklığı, fren ortalama efektif basınç, boyutsuz güç, termodinamik verim ve ısı verim artarken, çevrim başlangıç sıcaklığı ve fren özgül yakıt tüketimi azalmaktadır. Bununla birlikte belirli bir sıkıştırma oranına kadar entropi üretimi azalırken yüksek sıkıştırma oranına yaklaşıldıkça entropi üretimi artmaktadır. Sıkıştırma oranının seçiminde entropi üretimi göz önüne alındığında sıkıştırma oranının 13-15 aralığında tercih edilmesi avantajlı görülmektedir.

Genel bir değerlendirme olarak artık gaz kesri ve kurs oranı gibi iki önemli tasarım parametresinin motor performansına ve entropi üretimine olan etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarla birlikte artık gaz kesri ve kurs oranı değişiminin hangi motor performans veya entropi üretimi parametresine nasıl etki ettiği ayrı ayrı incelenebilmiştir.

Kaynaklar

Chen, L., Sun, F., & Wu, C. (2004). Optimal performance of an irreversible dual-cycle. *Applied Energy*, 79(1), 3-14.

Chen, L., Wu, C., & Sun, F. (1999). Finite time thermodynamic optimization or entropy generation minimization of energy systems. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 24(4), 327-359.

Ding, Z., Chen, L., & Sun, F. (2011). Finite time exergoeconomic performance for six endoreversible heat engine cycles: unified description. *Applied Mathematical Modelling*, 35(2), 728-736.

Dobrucali, E. (2016). The effects of the engine design and running parameters on the performance of a Otto–Miller Cycle engine. *Energy*, 103, 119-126.

Durmayaz, A., Sogut, O. S., Sahin, B., & Yavuz, H. (2004). Optimization of thermal systems based on finite-time thermodynamics and thermoconomics. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(2), 175-217.

Ebrahimi, R. (2011). Effects of mean piston speed, equivalence ratio and cylinder wall temperature on performance of an Atkinson engine. *Mathematical and Computer Modelling*, 53(5-6), 1289-1297.

Ebrahimi, R. (2012). Performance analysis of an irreversible Miller cycle with considerations of relative air–fuel ratio and stroke length. *Applied Mathematical Modelling*, 36(9), 4073-4079.

Ebrahimi, R. (2013). Thermodynamic Modeling of an Atkinson Cycle with respect to Relative Air-Fuel Ratio, Fuel Mass Flow Rate and Residual Gases. *Acta Physica Polonica, A.*, 124(1).

Ebrahimi, R. (2014). Thermodynamic simulation of performance of an irreversible Otto cycle with engine speed and variable

specific heat ratio of working fluid. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39(3), 2091-2096.

Ebrahimi, R., & Dehkordi, N. S. (2018). Effects of design and operating parameters on entropy generation of a dual cycle. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 133(3), 1609-1616.

Gahruei, M. H., Jeshvaghani, H. S., Vahidi, S., & Chen, L. (2013). Mathematical modeling and comparison of air standard Dual and Dual-Atkinson cycles with friction, heat transfer and variable specific-heats of the working fluid. *Applied Mathematical Modelling*, 37(12-13), 7319-7329.

Ge, Y. L., Chen, L., & Sun, F. R. (2008). Finite-time thermodynamic modelling and analysis of an irreversible diesel cycle. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 222(5), 887-894.

Ge, Y., Chen, L., & Qin, X. (2018). Effect of specific heat variations on irreversible Otto cycle performance. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122, 403-409.

Ge, Y., Chen, L., & Sun, F. (2009). Finite-time thermodynamic modeling and analysis for an irreversible Dual cycle. *Mathematical and Computer Modelling*, 50(1-2), 101-108.

Gonca, G. (2017). Effects of engine design and operating parameters on the performance of a spark ignition (SI) engine with steam injection method (SIM). *Applied Mathematical Modelling*, 44, 655-675.

Gonca, G., & Sahin, B. (2016). The influences of the engine design and operating parameters on the performance of a turbocharged and steam injected diesel engine running with the Miller cycle. *Applied Mathematical Modelling*, 40(5-6), 3764-3782.

Özcan, H. (2011). The effects of heat transfer on the exergy efficiency of an air-standard otto cycle. *Heat and mass transfer*, 47(5), 571-577.

Parlak, A., Sahin, B., & Yasar, H. (2004). Performance optimisation of an irreversible dual cycle with respect to pressure ratio and temperature ratio—experimental results of a ceramic coated IDI Diesel engine. *Energy conversion and management*, 45(7-8), 1219-1232.

Wu, Z., Chen, L., Ge, Y., & Sun, F. (2017). Power, efficiency, ecological function and ecological coefficient of performance of an irreversible Dual-Miller cycle (DMC) with nonlinear variable specific heat ratio of working fluid. *The European Physical Journal Plus*, 132(5), 203.

Wu, Z., Chen, L., Ge, Y., & Sun, F. (2018). Thermodynamic optimization for an air-standard irreversible Dual-Miller cycle with linearly variable specific heat ratio of working fluid. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 124, 46-57.

You, J., Chen, L., Wu, Z., & Sun, F. (2018). Thermodynamic performance of Dual-Miller cycle (DMC) with polytropic processes based on power output, thermal efficiency and ecological function. *Science China Technological Sciences*, 61(3), 453-463.



Attenuation Parameters and Effective Atomic Numbers of Concretes Containing Pumice for Some Photon Energies by Experiment, Simulation and Calculation

Hakan Akyıldırım^{1*}

¹ Süleyman Demirel University, Science and Arts Faculty, Physics Department, 32200, Isparta-Turkey

(First received 20 August 2018 and in final form 5 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.454777)

Abstract

Photon mass attenuation coefficients and effective atomic numbers for three types of concretes containing pumice mineral in different rates (namely 0%, 50% and 100%) were studied by photon transmission experiments, by simulations and by theoretical calculations. Experimental procedure was realized by using a 3"×3" NaI(Tl) connected to a 16k multichannel analyzer detector system for 511, 835 and 1275 keV photon energies. In simulations, Geant4 Monte Carlo simulation toolkit was used to estimate the total mass attenuation coefficients via total linear attenuation coefficients. For theoretical calculations, web version of XCOM code was used at 1 keV – 100 GeV energy region for comparison. Also, mean free paths and half value layer thicknesses of concretes were calculated at this energies by means of attenuation coefficients obtained by three methods. Results from each method were found to be in a reasonably good agreement. Besides, it was concluded that addition of heavy weight elements to concrete effected attenuation parameters positively.

Keywords: Photon attenuation, effective atomic numbers, Geant4, XCOM, pumice concrete.

1. Introduction

Radiation protection became one of the most important subjects of recent decades because radioactive materials had various fields of usage from health to space study missions and so it is a significant task to protect living organisms and other systems against the harmful effects of ionizing radiations such as gamma-rays. So, it is necessary to apply proper shielding to avoid these harmful effects. Effectiveness of a shielding material against gamma-rays is measured by means of the total linear attenuation coefficient (μ) which is defined as the interaction probability of a photon per unit distance of the medium it traverses. In microscopic scale, μ is the sum of partial cross section contributions from three main interactions, which are photoelectric effect, Compton scattering (or incoherent scattering) and pair production in the field of nucleus as follows (Hubbell, 1982; Jaeger, 1965):

$$\mu = \mu_{pe} + \mu_{scatt} + \mu_{pp} = \frac{\rho N_A}{A} \sigma_a \quad (1)$$

Here, N_A is the Avogadro's number, ρ , A and σ_a are the density, atomic weight and total atomic cross section of the material of interest, respectively. Each type of interaction is dominant at different energy regions, so, the value of total linear attenuation is strongly related to photon energy. Besides this, atomic number and density of the material are the two other factors effecting the attenuation coefficient positively. Therefore, for appropriate

shielding against gamma-rays of any energy, it is required to use materials with high atomic number and density.

In a well-designed experiment or a simulation, when a collimated beam of monochromatic photons with an intensity of I_0 impinges on a material of thickness x , a portion of the beam photons interacts with the material via aforementioned photonic interactions which cause a decrease in the initial intensity. Calling the transmitted intensity as I , the total linear attenuation is given by the following formula (Price et al., 1957; Woods, 1982):

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

Besides the total linear attenuation coefficient, derived parameters from it, mass attenuation coefficient, mean free path (mfp) and half value layer (HVL) thicknesses are also other significant photon shielding parameters in radiation research literature. The total mass attenuation coefficient is simply the ratio of the total linear attenuation coefficient given by Equation 1 with respect to density of the material. So, it is independent of the density and physical state of the material of interest and this feature brings a significant advantage with it when theoretical calculation is in question. The total mass attenuation coefficients of compounds or mixtures such as alloys or concretes are calculated in accordance with the mixture rule. According to this rule, the total mass attenuation coefficient is the sum of individual contributions from the constituents as expressed in Equation 3, where w_i is the weight fraction and $(\mu/\rho)_i$ is the mass attenuation

¹ Corresponding Author: Süleyman Demirel University, Science and Arts Faculty, Physics Department, 32200, Isparta-Turkey, hakanakyildirim@sdu.edu.tr

coefficient of the i^{th} element in that compound/mixture (Hubbell, 1982; Berger et al., 2010).

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (3)$$

Mean free path represents the average distance that a photon can travel between successive interactions and is calculated by

$$mfp = \frac{1}{\mu} \quad (4)$$

equation. Half value layer thickness is defined as the thickness of the material to reduce the intensity of incoming beam to half of the initial value and it is related to linear attenuation coefficient by following equation (Chilton et al., 1984):

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (5)$$

The other fundamental radiation shielding parameter investigated in this paper is the effective atomic number (Z_{eff}) that is calculated in the case when the shielding material is either a compound or a mixture, such as concrete. Z_{eff} gives a convenient way to compare the attenuation characteristics of a compound/mixture with an element in the context of atomic number at a particular photon energy. So, the compound/mixture is considered as an element of atomic number of Z_{eff} for that particular energy. Theoretical background and notion of this parameter were first suggested by Hine (1952) who pointed out that since mixtures and compounds are composed of several elements, related Z_{eff} may not be represented by a single number. This means that in such materials photon attenuation cannot be expressed by a unique atomic number across the entire energy range, as it is in the case of pure elements. Keeping this point in view, it can be concluded that the effective atomic number of a compound/mixture is not constant, but should vary with photon energy. Evaluation of Z_{eff} of a compound/mixture at a particular energy requires the knowledge of the photon interaction cross section and finding out the pure element that has the equivalent cross section (Kumar and Reddy, 1997; Murty et al., 2000; Un and Demir, 2013; Elmahrough et al., 2015; Akman et al., 2015).

In this paper, results of a study on determination of aforementioned radiation shielding parameters for some concrete samples containing different amounts of pumice mineral which is a well-known light-weight structural material in Turkey (Yaltay et al., 2015), were presented. Total mass attenuation coefficient, mean free path and half value layer thickness values of concretes were determined via transmission experiments and simulations by using Geant4 code (Allison et al., 2016) at 511, 835 and 1275 keV photon energies. The web version of the well-known NIST XCOM code (Berger et al., 2010) was used for both comparison with experimental and simulation results, and for calculation of effective atomic numbers of concretes at 1 keV – 100 GeV photon energy range. The author thinks that this could be a good contribution to related literature from the aspect of using a Monte Carlo simulation code as a supporting tool to both experiments and theoretical calculations in such radiation research studies on mixtures such as concretes.

Since it is an attractive research field, one can find similar works on determination of radiation shielding properties of various materials via using similar procedures. However, some example studies can be listed as follows: Akkurt (2009) studied the effective atomic numbers of different types of steels by experiments and XCOM; Medhat et al. (2014) studied on Egyptian soils by using Geant4, FLUKA and XCOM; Taqi et al. (2017), also, studied on soils from Iraq experimentally, by XCOM and Geant4 codes; Vahabi et al. (2017) determined the mass

attenuation coefficients of some polymers for several energies by XCOM and MCNP codes; Shamshad et al. (2017) made a study to investigate the gamma-ray shielding properties of Gadolinium based glasses on the basis of mass attenuation, effective atomic numbers and electron densities by using XCOM and Geant4; Bagheri et al. (2017) used XCOM and MCNP-4C codes for studying attenuation coefficients of Barium-Bismuth based glasses and in their study Ozyurt et al. (2018) calculated gamma-ray attenuation coefficients of some granite samples using GATE and XCOM for three energies.

2. Materials and Methods

2.1 Concretes

As abbreviation “PC” referring to “Pumice Concrete”, three types of concretes were tested in the study, namely PC0, PC50 and PC100 which contains 0%, 50% and 100% pumice mineral, respectively. Pumice mineral was obtained from Isparta region. In the production of concretes Portland cement type 42.5 from Göltaş Plant established in Isparta was used. The water to cement ratio for all types of concretes was adjusted to ½. In Table 1, chemical compositions as weight fractions of constituent compounds and densities in grams per cm³ of concretes were tabulated. Also, one can refer to Akkurt et al. (2010) to get related information about chemical properties of Portland cement.

Table 1. Chemical compositions of concrete samples.

Compound	PC0 (2.48 g/cm ³)	PC50 (1.83 g/cm ³)	PC100 (1.57 g/cm ³)
CaO	0.394	0.251	0.121
MgO	0.110	0.062	0.011
NaO	0.004	0.002	0.040
K ₂ O	0.000	0.000	0.008
Fe ₂ O ₃	0.005	0.006	0.000
CO ₂	0.315	0.164	0.560
SiO ₂	0.127	0.095	0.094
H ₂ O	0.074	0.087	0.121
Al ₂ O ₃	0.010	0.016	0.006
SO ₂	0.005	0.005	0.000
BaSO ₄	0.000	0.308	0.000
CaCO ₃	0.000	0.007	0.000
MnO ₂	0.000	0.001	0.000
NiO	0.000	0.001	0.000

2.2 μ/ρ by experiment

The total linear attenuation coefficients of pumice concretes were measured via a 3"×3" NaI(Tl) detector connected to a 16k multichannel analyzer system manufactured by ORTEC. Figure 1 shows a schematic view of measurement setup. To fulfil the narrow-beam (or good geometry) conditions, two identical lead collimators, one after the source and one before the detector, were replaced in the measurements. Measurements were carried out for three photon energies from two well-known radioactive sources obtained from Spectrum Techniques Inc.: 835 keV from Manganese-54; 511 keV and 1275 keV from Sodium-22.

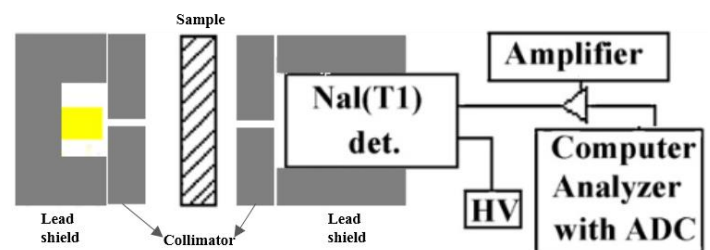


Figure 1. Schematic view of experimental setup (not to scale). The radioactive source is shown in yellow.

To determine the linear attenuation coefficient of a concrete sample Equation 2 was referred to. For this purpose, background subtracted intensities of photon beams with and without the concrete between the source and the NaI(Tl) detector were determined by using the ORTEC spectrum analysis software shipped with the system. For more detail on measurement system setup, one can refer to Akkurt et al. (2010). By using these experimental values of linear attenuation coefficients, mass attenuation coefficients were derived by dividing them to the densities of concretes. Then, mfp , and HVL values of concretes were calculated by using this mass attenuation data.

2.3 μ/ρ by XCOM calculation

To obtain theoretical values of total mass attenuation coefficients of concretes, the web version of XCOM photon cross section database was made use of. It is a database for calculation of photon cross sections of photoelectric effect, scattering (coherent and incoherent) and pair production (in nuclear and electron field), as well as the total attenuation coefficients (with and without coherent scattering) in mass attenuation form in the units of cm^2/g . The code currently works in 1 keV – 100 GeV photon energy range for compounds, mixtures and any pure element satisfying $Z \leq 100$ (Berger et al., 2010). For calculation of the total mass attenuation coefficients of concretes, chemical composition of each sample given in Table 1 was entered to XCOM as input. The energy range was selected as 1 keV – 100 GeV including 511, 835 and 1275 keV energies. In this step, tabulated total attenuation data without coherent scattering was taken into account. Depending on these values, variation of Z_{eff} , mfp and HVL of concretes by photon energy were determined.

2.4 μ/ρ by Geant4 simulation

Simulation part of the study was realized by Geant4 (GEometry ANd Tracking, version 10.2) Monte Carlo simulation toolkit. It is an open source, object-oriented simulation code written in C++ language and can be freely provided from CERN (European Organization for Nuclear Research). Since it is capable of simulating the passage of many types of particles (for example photons, electrons, positrons, neutrons and ions) through matter in a wide energy span, it has a wide range of areas of application in nuclear, high energy, medical physics and radiation shielding design as well. At the heart of Geant4 are its physics models to handle particle-matter interactions across a wide range of energy, its geometry module to create even very complex geometries including material attributions and its particle tracking options including a list of useful detector types to collect requested information of any particle on propagation. Geant4 can simulate photon transportation from several eVs up to TeV region by means of several electromagnetic physics lists which include High Energy Physics models, Livermore evaluated data library and a C++ implementation of Penelope 2008 model (Allison et al., 2016; Geant4, 2018).

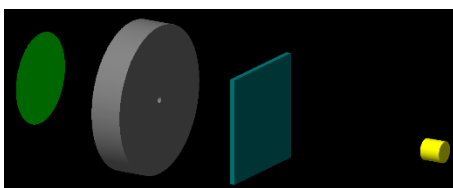


Figure 2. Sketch of simulation geometry (not to scale). From right to left: Source, sample, lead collimator and detecting region. Bottom figure, produced by OGL visualization driver, shows some transported photons at an instance.

Simulations were performed on a 64bit Fedora 27 platform. The geometry in the simulations, constructed by Geant4 *DetectorConstruction* class, was consisted of the source, sample, collimator and detector regions as can be seen in Figure 2. Geant4 material library was used for material assignments. The environment and collimator regions were filled with air and lead, respectively. The concrete materials were composed by entering the weight fractions given in Table 1 into Geant4 *DetectorConstruction* class. The source was created by using the *PrimaryGeneratorAction* class to randomly emit unidirectional photons of 511, 835 and 1275 keV energy towards the sample region. The purpose of the collimator was obtaining a parallel beam of uncollided photons to be counted only. In order to define a detector sensitive to photons, the *G4MultifunctionalDetector* class was implemented and a photon filter was attached to the detector which gave the result in $photons/mm^2$. In the study, standard electromagnetic physics list, implemented by the *G4EmPhysicsList* class, was used to manage photonic and electronic interactions. The fundamental photonic interactions, photoelectric effect, pair production in the field of nucleus and Compton scattering were taken into account by inclusion of *G4PhotoElectricEffect*, *G4GammaConversion*, *G4ComptonScattering* functions, respectively. Similarly, for simulation of necessary electronic processes *G4eBremsstrahlung*, *G4eIonisation*, *G4eMultipleScattering*, *G4eplusAnnihilation* functions were added for bremsstrahlung, ionization, multiple scattering and for annihilation of positrons, respectively. Besides these, fluorescence, Auger emission and particle induced X-ray emission effects were included. In simulations, the thresholds for secondary particle production processes (range cuts) was set to 0.1 mm for all particles in all materials. The total linear attenuation coefficients were calculated via Equation 2. For this purpose, sample region was first filled with air and then with related concrete material to estimate I_0 and I , respectively. Using estimated μ values, mass attenuation coefficients, mfp , and HVL values for concretes were determined. Each simulation was carried out over 10^6 primary photons.

2.5 Z_{eff} calculation

In this part of the study, variation of effective atomic numbers of three types of concretes containing different amounts of pumice mineral was investigated by using the μ/ρ data obtained from XCOM code library at 1 keV – 100 GeV photon energy range. Z_{eff} values were calculated by a method named as the Direct Method which consists of the application of the following practical formula (Manohara et al., 2008).

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i f_i A_i (\frac{\mu}{\rho})_i}{\sum_i \frac{f_i A_i (\frac{\mu}{\rho})_i}{Z_i}} \quad (6)$$

Here f_i , A_i , Z_i and $(\mu/\rho)_i$ correspond to the molar fraction, atomic weight, atomic number and mass attenuation coefficient of i^{th} constituent element in the concrete, respectively (İçelli and Erzenoğlu, 2004; Büyükyıldız, 2017).

3. Results and Discussion

In this study some essential radiation shielding parameters which are the total mass attenuation coefficients, effective atomic numbers, mean free paths and half value layer thicknesses, of concretes produced by pumice mineral were investigated using experimental (by a 16k NaI(Tl) detector system), Monte Carlo simulation (by Geant4 simulation toolkit) and calculation (by XCOM code) methods.

Shown in Figure 3 is the variation of the mass attenuation coefficients of investigated concretes in 1 keV – 100 GeV photon energy range. As seen from XCOM results, mass attenuation of each concrete follows a resembling pattern of variation. This pattern for each concrete is due to the reason that major photonic interactions dominates in different regions of energy because photoelectric effect, Compton scattering and pair production have different dependencies on incoming photon energy and atomic numbers of the constituent elements in that concrete (Jaeger, 1965; Chilton et al., 1984). Therefore, the width of the region that an interaction dominates changes by concrete type. At relatively low energies where photoelectric effect is predominant, sharp decreases at attenuation coefficients of the concretes are observed since occurrence of photoelectric effect is proportional to $Z^{4.5}$ and $1/E^3$ (Woods, 1982). Sudden increments seen are mainly due to the absorption of photons by *K* and *L* electronic shells for PC50 concrete; and by *K* shell for PC0 and PC100 concretes. In PC50 concrete, electronic shell contributions to photoelectric effect comes from the considerable relative amount of Barium element while in PC0 and PC100 concretes these contributions are due to the presence of Calcium content (Table 1). In this region PC50 concrete seems to be the most, PC100 concrete seems to be the least effective concrete.

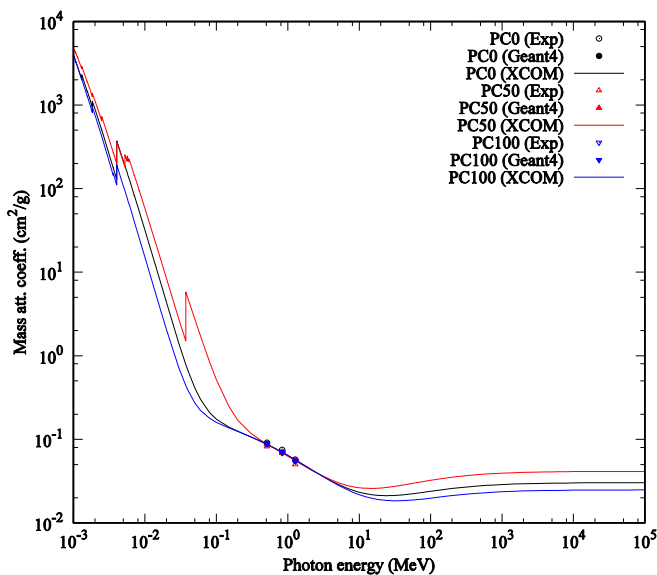


Figure 3. Variation of mass attenuation coefficients of pumice concretes by photon energy.

For moderate energies about 100 keV to 10 MeV, Compton scattering becomes predominant interaction mechanism where the mass attenuation coefficients vary slightly by energy. The reason is that the interaction cross section is proportional to Z and $1/E$ (Woods, 1982). In this region, mass attenuation coefficients of all concretes lie very close to each other. Especially in between 0.5-6 MeV region, attenuation coefficients are so close that it can be argued that the cross sections per gram of each concrete are almost the equal. Attenuation coefficients obtained by experiments and simulations are also in this region. As can be seen from the figure,

these values are in a good agreement with XCOM calculation values. The relative differences of experimental results with respect to XCOM were found to be ~10% for PC0, ~7% for PC50 and ~8% for PC100 concrete, while for simulations it was less than 2% for all concretes types, which indicates that simulation results are fairly close to calculation results. This situation about the magnitude of experimental errors when compared with the simulation case can be explained by reference to some unavoidable conditions of real-life transmission experiments such as probable heterogeneous structure of concrete samples, deflection of photon beam from narrow beam conditions and finally, counting statistics.

In the rest of the energy region starting from ~10 MeV where coefficients increase gradually, pair production is the dominant interaction. Interaction cross sections of concretes vary by Z^2 and at higher energies approximate to a constant value (Woods, 1982, Chilton et al., 1984). It can be said that PC50 concrete seems to be the most, PC100 concrete seems to be the least effective concrete in this region.

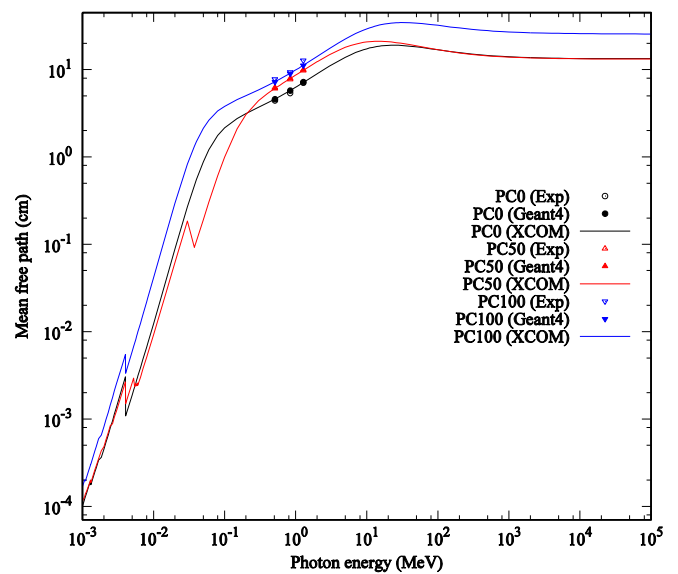


Figure 4. Variation of mean free path values of pumice concretes by photon energy.

In Figure 4 and 5, variations by photon energy of *mfp* and *HVL* values of concretes can be seen. Since both quantities are functions of $1/\mu$ (see Equation 4 and 5), they have similar trends of variation by energy. The values of *mfp* and *HVL* increase and decrease by decreasing and increasing values of linear attenuation coefficients. Sharp decreases are due to the *K*, *L* and *M* shells as discussed above. At very high energies, *mfp* and *HVL* values of PC0 and PC50 concretes converges, that is, for a particular energy the same thicknesses of these concretes approximately attenuates same fraction of incoming beam. At low energies PC50 is the most effective concrete type. Eventually, in the middle energy region PC0 concrete has the lowest *mfp* and *HVL* values because it has the highest density among all (Table 1).

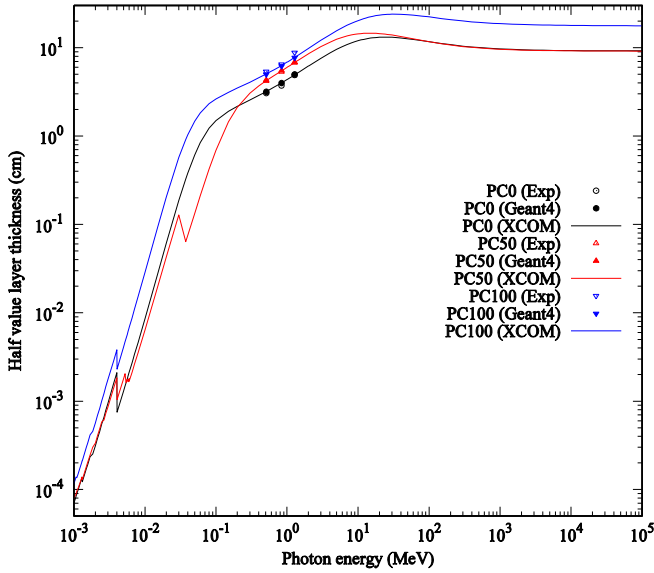


Figure 5. Variation of half value layer thicknesses of pumice concretes by photon energy.

Variation by photon energy of the effective atomic numbers of three types of pumice concretes obtained from XCOM calculations are given in Figure 6. According to the figure, in all energy regions PC50 has the highest, PC100 has the lowest effective atomic number values. When overall variations are considered the patterns looks similar. For energies up to 4 - 5 keV, there is a slight increase in effective atomic number values for each concrete. The sudden increases for PC0 and PC100 concretes ~4 keV and for PC50 concrete around ~5 keV can be attributed to K electron shell contributions to mass attenuation coefficients from Calcium element. The remarkable peak belonging to PC50 concrete around ~35 keV can be attributed to contributions of K-shell electrons of Barium element which is not present in other two concrete types. For PC0 and PC100 concretes, approximately in 100 keV – 10 MeV energy region where Compton effect is the dominant interaction mechanism, Z_{eff} values remain almost constant. The same physical principle applies for PC50 concrete but it is clear that the energy region is narrower because of the greater Z_{eff} values PC50 has in this region. At the end of Compton effect dominant regions, Z_{eff} values of each concrete type show increases up to ~100 MeV photon energy, which can be ascribed to the mixed contribution of Compton effect with pair production to mass attenuation coefficients. After ~100 MeV, Z_{eff} values for all concretes approach to constant values where pair production effect becomes dominant.

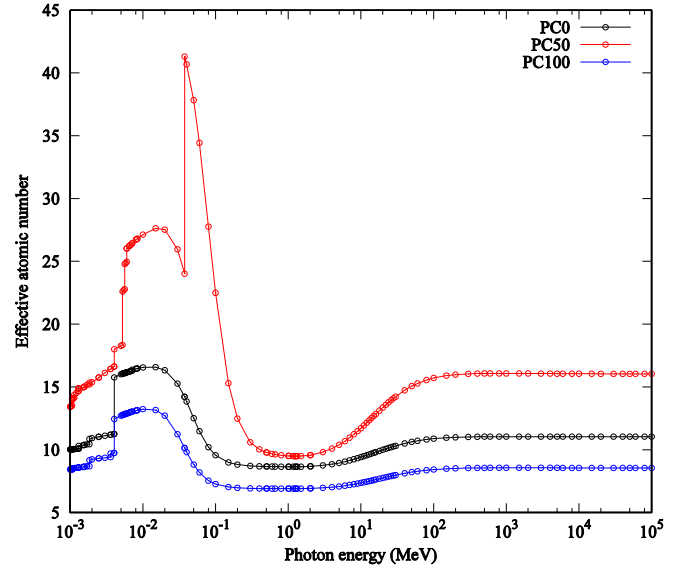


Figure 6. Variation of the effective atomic numbers of three types of pumice concretes by photon energy.

4. Conclusions and Recommendations

Depending on the results and the discussions above, below conclusions and recommendations were listed.

- Depending on the mass attenuation coefficient, mean free path and half value layer thickness values, it can be concluded that PC50 concrete seems to be a better attenuator for low and very high photon energies where photoelectric and pair production effects are dominant, respectively. However, PC0 concrete would be advantageous in Compton effect dominant middle energy region since it has lower mfp and HVL values. PC100 concrete can be treated as the weakest attenuator among all concretes.
- Content of elements with high atomic masses contributes to attenuation capability of concretes in a positive way such as the presence of Barium in PC50 concrete. This effect can also be noticed at effective atomic number values. From this point of view, it can be stated that chemical property of a concrete has a strong effect on radiation shielding properties.
- The simulation results were found to be within a significantly low relative error. So, it can be concluded that Geant4 is a powerful tool to be used in such radiation shielding studies.
- Regarding the experimental errors, the author recommends that transmission experiments should be performed on different regions of the same concrete sample to minimize the probable error due to the impurity effects.

Acknowledgements

The author thanks TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu) for its support to this study under project number 106M127.

References

- Akkurt I. 2009. Effective atomic and electron numbers of some steels at different energies. *Annals of Nuclear Energy* 36, 1702-1705.
- Akkurt I., Akyıldırım H., Mavi B., Kilincarslan S., Basyigit C. 2010. Photon attenuation coefficients of concrete includes barite in different rate. *Annals of Nuclear Energy* 37, 910-914.

- Akman F., Durak R., Turhan M.F., Kaçal M.R. 2015. Studies on effective atomic numbers, electron densities from mass attenuation coefficients near the K edge in some samarium compounds. *Applied Radiation and Isotopes* 101, 107-113.
- Allison J., Amako K., Apostolakis J., Arce P., Asai M., Aso T., Bagli E., Bagulya A., Banerjee S., Barrand G., Beck B.R., Bogdanov A.G., Brandt D., Brown J.M.C., Burkhardt H., Canal Ph., Cano-Ott D., Chauvie S., ... Yoshida H. 2016. Recent developments in Geant4. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 835, 186-225.
- Bagheri R., Moghaddam A.K., Yousefnia H. 2017. Gamma ray shielding study of barium-bismuth-borosilicate glasses as transparent shielding materials using MCNP-4C code, XCOM program, and available experimental data. *Nuclear Engineering and Technology*. 49, 216-223.
- Berger M.J., Hubbell J.H., Seltzer S.M., Chang J., Coursey J.S., Sukumar R., Zucker D.S., and Olsen K. 2010. XCOM: photon cross section database (version 1.5). (Online) Available: <http://physics.nist.gov/xcom>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (accessed 20 March 2018).
- Büyükyıldız M. 2017. Calculation of effective atomic numbers and electron densities of different types of material for total photon interaction in the continuous energy region via different methods. *Sakarya University Journal of Science*. 21(3), 314-323.
- Chilton A.B., Shultis J.K., Faw R.E. 1984. *Principles of radiation shielding*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Elmahrough Y., Tellili B., Souga C. 2015. Determination of total mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities for different shielding materials. *Annals of Nuclear Energy* 75, 268-274.
- Geant4 A Simulation Toolkit. <http://geant4.web.cern.ch/> (accessed 14 May 2018).
- Hine G.J., 1952. The effective atomic numbers of materials for various gamma interactions. *Physics Review* 85, 725-737.
- Hubbell, J.H. 1982. Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV. *International Journal of Applied Radiations and Isotopes*. 33, 1269-1290.
- İçelli O., Erzenoğlu S. 2004. Effective atomic numbers of some vanadium and nickel compounds for total photon interactions using transmission experiments. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 85, 115-124.
- Jaeger T. 1965. *Principles of radiation protection engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Kumar T.K., Reddy K.V. 1997. Effective atomic numbers for materials of dosimetric interest. *Radiation Physics and Chemistry* 50, 545-553.
- Manohara S.R., Hanogodimath S.M., Thind K.S., Gerward L. 2008. On the effective atomic number and electron density: A comprehensive set of formulas for all types of materials and energies above 1 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 266, 3906-3912.
- Medhat M.E., Demir N., Tarim U.A., Gurler O. 2014. Calculation of gamma-ray mass attenuation coefficients of some Egyptian soil samples using Monte Carlo methods. *Radiation Effects & Defects in Solids*. 169(8), 706-714.
- Murty V.R.K., Winkoun D.P., Devan K.R.S. 2000. Effective atomic numbers for W/Cu alloy using transmission experiments. *Applied Radiation and Isotopes* 53, 945-948.
- Ozyurt O., Altinsoy N., Karaaslan Ş.İ., Bora A., Buyuk B., Erk İ. 2018. Calculation of gamma ray attenuation coefficients of some granite samples using a Monte Carlo simulation code. *Radiation Physics and Chemistry*. 144, 271-275.
- Price B.T., Horton C.C., Spinney K.T. 1957. *Radiation shielding*, Pergamon Press Inc., London.
- Shamshad L., Rooh G., Limkitjaroenporn P., Srisittipokakun N., Chaiphaksa W., Kim H.J., Kaewkhao J. 2017. A comparative study of gadolinium based oxide and oxyfluoride glasses as low energy radiation shielding materials. *Progress in Nuclear Energy*. 97, 53-59.
- Taqi A.H. and Khalil H.J. 2017. An investigation on gamma attenuation of soil and oil-soil samples. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 10, 252-261.
- Un A., Demir F. 2013. Determination of mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and effective electron numbers for heavy-weight and normal-weight concretes. *Applied Radiation and Isotopes* 80, 73-77.
- Woods J. 1982. *Computational methods in reactor shielding*, Pergamon Press Inc., New York.
- Vahabi S.M., Bahreinipour M., Zafarghandi M.S. 2017. Determining the mass attenuation coefficients for some polymers using MCNP code: A comparison study. *Vacuum*. 136, 73-76.
- Yaltay N., Ekinçi C.E., Çakır T., Oto B. 2015. Photon attenuation properties of concrete produced with pumice aggregate and colemanite addition in different rates and the effect of curing age to these properties. *Progress in Nuclear Energy* 78, 25-35.



Siyah ve Yeşil Çay İle Üretilen Kombucha Çaylarının Antimikrobiyal ve Antioksidatif Özellikleri

Gökhan Akarca^{1*}, Oktay Tomar¹

¹ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 2 Kasım 2018 ve Kabul Tarihi 12 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.478054)

Öz

Bu çalışmada iki farklı çay ile üretilen Kombucha çaylarının fermantasyon süresi sonundaki antimikrobiyal ve antioksidatif özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. 18 günlük fermantasyon süresi sonunda siyah çay ile üretilen çayların Serbest radikal giderme aktivitesinin (% 62.4±0.8) ve Toplam fenolik madde miktarlarının (7.8±1.3 GAE, mM) yeşil çay ile üretilenlere kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 8 farklı gıda kaynaklı patojen bakteri üzerinde yapılan antimikrobiyal aktivite testi sonucunda en fazla etkinin yine siyah çay ile üretilen Kombucha çaylarında Staphylococcus aureus (24 mm zon çapı) üzerinde olduğu, bunu Escherichia coli'nin (20 mm zon çapı) izlediği tespit edildi. Aynı bakteriler üzerinde siyah çay kullanılarak üretilen çeşidin MIC değerleri ise sırasıyla 24 ve 48 µg/mL olarak belirlendi.

Anahtar kelimeler: Kombucha çayı, antioksidan aktivite, toplam fenolik madde, antimikrobiyal aktivite, mic.

Antimicrobial and Antioxidative Properties of Kombucha Teas Produced with Black and Green Tea

Abstract

In this study, it is aimed to determine the antibacterial and antioxidative properties of the Kombucha teas produced by two different teas at the end of the fermentation period. At the end of the fermentation period of 18 days, it was determined that the free radical removal activity (% 62.4 ± 0.8) and total phenolic content (7.8 ± 1.3 GAE, mM) of teas produced with black tea were higher than those produced with green tea. The antimicrobial activity test on 8 different foodborne pathogenic bacteria was found to have the highest effect on the Staphylococcus aureus (24 mm zone diameter) in the Kombucha teas produced by black tea, followed by the Escherichia coli (20 mm zone diameter). MIC values of the same bacteria were determined as 24 and 48 µg / mL, respectively.

Key words: Kombucha tea, antioxidant activity, total phenolic substance, antimicrobial activity, mic.

¹ Sorumlu Yazar: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, gakarca@aku.edu.tr

1. Giriş

Kombucha, Combuchu, ya da mantar çayı genellikle Asya'da tüketilen geleneksel bir içecektir (Sreeramulu ve ark., 2000). Çay ayrıca Rusya ve Almanya'da sevilerek tüketilmektedir (Dipti ve ark.,2003). Çayın kökeninin Çin olduğu ve ilk kez M.Ö.221 yılı civarında üretildiği tahmin edilmektedir (Frank, 1991). Hafif asitli, karbonatlı ve tatlı bir tada sahip olan çay, çoğunlukla ev ortamında hazırlanarak tüketilmektedir.

Kombucha çayı *Acetobacter xylinum* gibi karakteristik bakteri türleri ile *Brettanomyces*, *Zygosaccharomyces*, *Saccharomyces* sınıfına ve *Pichia* cinsine bağlı olarak çeşitli mayaları içeren simbiyoz üründür (Marsh ve ark., 2014; Reva ve ark., 2015; Jayabalan ve ark., 2014). Ayrıca *Gluconacetobacter* ve *Lactobacillus* türleri de bazen izole edilen diğer bakteri türleri arasındadır (Trovatti ve ark., 2011).

Fermentasyon sürecinde, en yaygın olarak kullanılan substratlar tatlandırılmış siyah veya yeşil çay olmasına karşın üretimde % 80 siyah çay kullanılmaktadır (Stoner & Mukhtar, 1995). Fermentasyon süresi genellikle 8 ila 10 gün arasında değişmektedir. Fermentasyonun ürünlerini başlıca asetik asit, glukonik asit, etanol ve CO₂ dir. Bunun yanı sıra laktik asit, glukuronik asit, fenolik asit, yanında B vitamini grupları ve enzimler gibi minör bileşenlerde fermentasyon ortamında üretilmektedir (Rousin,1996).

Kombucha çayı fermentasyon süreci sonunda iki kısımdan oluşur; yüzen bir selülozik pelet tabakası ve ekşi sıvı kısım. Selülozik pelet tabakası asetik asit bakterileri tarafından üretilir ve bu biyofilm sayısız uygulamaya sahiptir (Jayabalan ve ark.,2016). Fermente sıvı yüzeyinde oluşan bu selülozik (biyofilm) tabaka inokulumların başka ortamlara aktarılmasında kullanılabilir (Dutta ve Gachhui, 2006; El Salam, 2012).

Çay yaklaşık olarak 30 ülkede yetiştirilen, yeşil ya da siyah olarak tüketilen ve sudan sonra en fazla tüketilen bir içecektir (Stoner ve Mukhtar, 1995). (-) - Epikateşin (EC), (-) - epikateşin-3 gallat (EKG), (-) - epigallokatekin (EGC), (-) - epigallokatekin-3-gallat (EGCG) yeşil çayda mevcut dört ana polifenolik bileşenlerdir. Theaflavin ve thearubiginler ise siyah çayda bulunan polifenolik bileşenlerdir (Yang,ve ark., 2001; Yang ve ark., 2002). Demlenmiş çayın da kateşin flavonoidlerini de önemli seviyelerini ihtiva ettiği belirlenmiştir. Demlenmiş çay, potansiyel olarak bu önemli bileşikler grubu için ana besin kaynağıdır. Kateşinler, birkaç flavanoid bileşiği grubundan birisi olup, önemli oranda biyoyararlanım derecesine sahiptirler (Bronner ve Beecher, 1981).

Bu çalışmada siyah ve yeşil çay kullanılarak üretilen Kombucha çaylarının bazı önemli gıda kaynaklı patojen bakteriler üzerindeki antibakteriyel etkilerinin varlığının araştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Çay

Bu çalışmada *Camellia sinensis* L. Türü yeşil ve siyah çay kullanılmıştır. Çaylar Türkiye'de çay üretimi yapan yabancı kaynaklı bir firmadan temin edilmiştir.

2.2 Kombucha Çaylarının Üretimi

Yaklaşık 20g siyah ve yeşil çay içerisinde 1 L 95 °C de sıcak su bulunan bir kavanoz içerisine ilave edildi. Ardından bu karışım içerisine 100 g sakkaroz ilave edilerek sakkaroz tamamen eriyene kadar karıştırıldı. Karışım 15 dakika süre ile demlenmeye bırakıldı. Süre sonunda karışım içeriği sterilize 22 mm filtre kağıdından süzülerek otoklavda (Nüve-OT 90L) 15 dakika boyunca 121 ° C'de sterilize edildi. Steriliz edilen karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra içerisine 30 ml/L oranında biyofilm ilave edildi. Kavanozların kapakları dikkatli bir şekilde kapatıldıktan sonra 18 gün boyunca 24 ± 3 ° C'de karanlık bir inkubatörde fermentasyona bırakıldı.

2.3 DPPH Sertbest Radikal Giderme Aktivitesi

Kombucha çay örneklerinden 0,025 ml alınarak 4 mL metanolde (0.0625 mg / mL) çözüldürüldü. Daha sonra 0.5 mL metanolik bir α,α -diphenyl- β -picrylhydrazyl (DPPH) (1 mM) çözeltisi ile karıştırıldı ve oda sıcaklığında 30 dakika beklemeye bırakıldı. Ardından karışımın optik yoğunluğu spektrofotometre ile (Hitachi U-2000) 517 nm'de ölçüldü (Chu ve Chen, 2006).

Kombucha çaylarının sertbest radikal giderme aktivitesi aşağıdaki denklemle hesaplandı

$$\text{Süpürme Kapasitesi (\%)} = [1 - (\text{As} - \text{Ab}) / (\text{Ac} - \text{Ab})] \cdot 100$$

As: Örneklerin Absorbans değeri

Ab: Kör Numune

Ac: Kontrol Numunesi

2.4 Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi

Kombucha çay örneklerinden 0.05 ml' alınarak üzerine 2 ml % 2'lik sodyum karbonat eklenmiştir. 2 dakika beklendikten sonra sonra, yukarıdaki çözelti ile 0.1 ml Folin-Ciocalteu reaktif karıştırıldı, 30 dk beklenildikten sonra spektrofotometre ile (Hitachi U-2000) 750 nm'de absorbans ölçüldü. Toplam fenolik madde içeriği, kalibrasyon eğrisinden gallik asit eşdeğerleri (GAE, mM) olarak ifade edildi (Chu ve Chen, 2006).

2.5 Antimikrobiyal Analizler

Araştırmada; *Esherichia coli* ATCC 25922, *Listeria monocytogenes* ATCC 51774, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Enterococcus aerogenes* ATCC 13048, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145, *Enterococcus faecalis* ATCC 51299, *Salmonella Typhi* ATCC 6539 ve *Bacillus subtilis* ATCC 6633

bakterileri kullanıldı. Bakteri suşları kanlı agarda 4-7 ° C'de muhafaza edilmiş ve 35 ± 0.1 °C'de 24 saat Mueller-Hinton Broth (Merck 110293) kültüre alınmıştır.

2.6. Disk Difüzyon Metodu ile Antimikrobiyal Aktivitenin Belirlenmesi

Mueller-Hinton Broth içerisindeki her bir bakteri suşundan ayrı ayrı 0.1 mL alınarak (106- 107 KOB/mL) Muller Hinton Agar (Merck 1,05437) (MHA) yüzeyine cam drigalski spatülü

yardımı ile inokulum homojen olarak emilene kadar yayılmıştır. Besiyerinin inokulasyonu emmesi için 10 dakika beklendikten sonra 10 µL çay örnekleri emdirilmiş diskler (Bio-Disk 316010001) petri agar yüzeyine birbirlerinden yeterli uzaklıkta olacak şekilde yerleştirilmiştir (Cruz-Gálvez et al. 2018). Daha sonra petri kutuları Tablo 1'de belirtilen koşullarda inkübasyona bırakılmıştır (Anonim, 2018). İnkübasyon süresi sonunda oluşan zonlar, yeterli ışık altında digital bir kumpas yardımıyla ölçülmüştür.

Tablo 1. Çalışmada Kullanılan Bakteriler ve İnkübasyon Koşulları

Bakteri	İnkübasyon Koşulları	Kullanılan Metot
<i>Esherichia coli</i>	35±1 °C de aerobik 16-20 saat.	Eucast.org (Anonim 2018)
<i>Staphylococcus aureus</i>		
<i>Salmonella Typhi</i>		
<i>Enterobacter aerogenes</i>		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		
<i>Bacillus subtilis</i>	35±1 °C 'de hava ve % 5 CO ₂ karışımı 16-20 saat.	
<i>Enterococcus faecalis</i>		
<i>Listeria monocytogenes</i>		

2.7. Minimum Inhibitory Concentration (MIC) Değerinin Belirlenmesi

Bakteriyel suşlar, Mueller-Hinton broth (Merck 110293) üzerinde inoküle edildi ve 24 saat 37±0.1 °C'de inkübe edildi. Bakteriyel suşların inokulasyonu 24 saatlik genç kültür kültürlerinden hazırlandı ve süspansiyonlar 0.5 McFarland standart turbiditeye ayarlandı. Steril tüpler A, 2, 3, 4, 5 olarak işaretlenmiş, ayrıca + ve - kontrol tüpleri oluşturuldu. 2 numaralı tüpten başlayarak (A hariç) her tüpe 2 şer ml nutrient broth (Merck 1.05443) ilave edildi. A tüpüne kambuch çay örneklerinden 4 ml ilave edildikten sonra, 2 ml si alınarak 2 numaralı tüpe aktarıldı ve homojen bir karışım oluşana kadar karıştırıldı. 2 numaralı tüpteki çay ve besiyeri karışımından 2 ml alınarak 3 numaralı tüpe aktarıldı ve bu işleme 5 numaralı tüpe kadar aynı şekilde devam edildi. Son olarak 5 numaralı tüpten de 2 ml çay ve besiyeri karışımından alınarak atıldı. Böylece her tüpte eşit miktarda ancak bir öncekine göre yarı yarıya azalmış konsantrasyonlar elde edildi. Buna göre ilk tüpteki çayın konsantrasyonu 1024 µg/mL, devam eden tüplerde ise konsantrasyon sırasıyla; 512, 256, 128, 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1 ve 0.5 µg / mL olması sağlandı. "- kontrol" tüpü hariç tüm tüplere, Mueller-Hinton broth (Merck 110293) içerisinde inoküle edilen

bakteri kültürlerinden 1 µl (106-107 kob/mL) ilave edildi Tüm tüpler 37 °C'de 16-20 saat inkübasyona bırakıldı, inkübasyon sonunda bulanıklık ve yüzeyde zar oluşumu gözlenen tüpler gelişme (+) olarak değerlendirildi.

Gelişmenin gözlemlendiği ilk tüp ile öncesindeki gelişme gözlenmeyen tüpün konsantrasyonlarının toplamının yarısı alınarak MIC değeri belirlendi. Ayrıca; inkübasyon sonunda "- kontrol" tüpünde herhangi bir gelişme olmadığı "+ kontrol" tüpünde ise gelişme olduğu gözlemlendi (El Mahmood, 2009; By Aamer ve ark., 2015; Chikezie, 2017).

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. DPPH sertbest radikal giderme aktivitesi

Kambucha çay örneklerinin fermantasyon süresi sonundaki DPPH radikal süpürücü aktivite analiz sonuçları Tablo 2 de gösterilmiştir.

Tablo 2. Siyah ve Yeşil Çay ile Üretilen Kambucha Çaylarının DPPH Sertbest Radikal Giderme Aktivite Değerleri

Örnek	DPPH Serbest Radikal Giderme Aktivitesi (%)	Toplam Fenolik Madde (GAE, mM)
Siyah Çay	62.4±0.8	7.8±1.3
Yeşil Çay	49.6±2,4	5.4±1.6

Araştırma ile hem yeşil çayın hem de siyah çayın iyi bir antioksidan aktiviteye sahip olduğu ortaya konulmuştur. Ancak siyah çay ile üretilen Kambucha çayının antioksidan aktivitesinin yeşil çay ile üretilene kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 2).

Yeşil çay içerisinde bulunan dört epikateşin izomeri (EC, EKG, EGC ve EGCG) ve siyah çayda mevcut Theaflavin ve thearubiginler yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir. Ancak fermentasyon süresince yeşil çayda bulunan bütün kateşinlerin yıkıma uğradığı (Jayabalan, 2007), buna karşın siyah çay içerisinde mevcut Theaflavin ve thearubiginlerin fermentasyon boyunca stabil kaldığı belirtilmiştir (Su ve ark.,2003). 18 günlük fermentasyon sonucunda siyah çayın antioksidan etkisinin yeşil çaya kıyasla daha yüksek olarak tespit edilmesinin nedeninin yeşil çayda mevcut kateşinlerin yıkıma uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Chu ve Chen (2006), sekiz farklı Kambucha çay örneğinin 15 günlük fermentasyon süresince antioksidan aktivitesinin artış gösterdiğini, fermentasyonun son gününde örneklerin antioksidan aktivite değerlerinin 39.0 ± 9.1 ile 69.2 ± 3.6 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar araştırma sonuçlarımız ile paraleldir.

Tablo 3. İki Farklı Çay Kullanılarak Üretilen Kambucha Çaylarının Bazı Gıda Patojenleri Üzerindeki Antimikrobiyal Aktiviteleri (Mm Zon Çapı)

Bakteri	Antimikrobiyal Aktivite (mm zon çapı)	
	Siyah Çay	Yeşil Çay
<i>Esherichia coli</i>	20	16
<i>Staphylococcus aureus</i>	24	16
<i>Salmonella Typhi</i>	17	13
<i>Enterobacter aerogenes</i>	10	9
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	13	9
<i>Bacillus subtilis</i>	15	10
<i>Enterococcus faecalis</i>	17	12
<i>Listeria monocytogenes</i>	14	10

Siyah çay ile yapılan Kambucha çaylarının antimikrobiyal aktivitesinin yeşil çaylar ile yapılan çaylara kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Siyah çayla yapılan Kambucha çaylarında en yüksek antimikrobiyal aktivitenin 24 mm zon çapı ile *Staphylococcus aureus* üzerinde olduğu, bunu 20 mm zon çapı *Esherichia coli* ve 17 mm zon çapları ile *Salmonella Typhi* ve *Enterococcus faecalis*'in izlediği belirlenmiştir. Yeşil çay ile yapılan Kambucha çaylarında ise en yüksek aktivitenin 16 mm zon çapı ile *Staphylococcus aureus* ve *Esherichia coli* üzerinde olduğu bu iki bakteriyi 13 mm zon çapı ile *Salmonella Typhi*'nin izlediği tespit edilmiştir.

Araştırma sonuçlarımıza benzer şekilde, Battikh ve ark. (2012) siyah çay kullanarak ürettikleri Kambucha çaylarının fermentasyon süresi sonunda *Staphylococcus aureus* üzerinde 14,5 mm, *Salmonella Typhi* üzerinde 14 mm ve *Esherichia coli* üzerinde ise 11 mm ve zon çapı oluşturduğunu belirlemişlerdir. Kambucha çaylarının antimikrobiyal aktivitesinin, fermentasyon sürecinde oluşan asitlerden (özellikle asetik asit) (Sreeramulu ve ark.,2001) ile çayların içerisinde fermentasyon sonrasında kalan

3.2. Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi

İki farklı çay örneği ile üretilen Kambucha çaylarının 18 günlük fermentasyon süresi sonundaki toplam fenolik madde miktarları tablo 2 de verilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı siyah çay ile yapılan Kambucha çaylarında yeşil çay ile yapılanlara kıyasla daha yüksek değerde bulunmuştur. Chu ve Chen (2006), siyah çay ile ürettikleri Kambucha çaylarında 15 günlük fermentasyon süresi sonunda toplam fenolik madde miktarlarının sonuçlarımıza benzer şekilde 6 ile 8.5 GAE, mM arasında değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir.

3.3. Antimikrobiyal Aktivite

İki farklı çay örneği kullanılarak üretilen Kambucha çaylarının, disk difüzyon metodu ile bazı gıda patojenleri üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri Tablo 3 de gösterilmiştir.

bileşenlerden (kateşinler, theaflavin ve thearubiginler) (Kim ve ark., 2007) kaynaklandığı yapılan araştırmalar ile ortaya konulmuştur.

Çalışmamızda en fazla antimikrobiyal etki *Staphylococcus aureus* üzerinde (24 mm zon çapı) siyah çay ile üretilen Kambucha çayında gözlemlenmiştir. Bu değer gerek CLSI Microbiological ve gerekse Eucast Clinical tarafından belirlenen *Staphylococcus aureus* üzerinde en yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip olan antibiyotikler olan Eritromisin ve Klindamisinden daha yüksektir.

3.4. Minimum Inhibitory Concentration (MIC) Değeri

MIC Testinin temel amacı, mikrobiyal aktiviteyi, inokulumları, antimikrobiyal ajanı ve dezenfektanı içeren numunelerin absorpsiyonunu kontrol etmektir. MIC Testi verilen

anti-mikrobik ajanın etkinliğini anlatmaktadır. Buna göre 8 farklı gıda kaynaklı patojen bakteri üzerinde iki farklı çay kullanılarak üretilen Kambucha çaylarının en düşük MIC değerinin (Tablo 4) 24 ($\mu\text{g/mL}$) *Staphylococcus aureus* üzerinde

olduğu bunu sırasıyla, 48 ($\mu\text{g/mL}$) ile *Esherichia coli* ve 96 ($\mu\text{g/mL}$) ile *Salmonella Typhi*, *Enterococcus faecalis* ve *Bacillus subtilis*'in izlediği belirlenmiştir.

Tablo 4. İki Farklı Çay Kullanılarak Üretilen Kambucha Çaylarının MIC Değerleri ($\mu\text{g/mL}$)

Bakteri	MIC değerleri ($\mu\text{g/mL}$)	
	Siyah Çay	Yeşil Çay
<i>Esherichia coli</i>	48	96
<i>Staphylococcus aureus</i>	24	96
<i>Salmonella Typhi</i>	96	384
<i>Enterobacter aerogenes</i>	384	768
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	192	768
<i>Bacillus subtilis</i>	96	384
<i>Enterococcus faecalis</i>	96	192
<i>Listeria monocytogenes</i>	192	384

Vitas ve ark. (2018) farklı Kambucha çaylarının bazı gıda patojenleri üzerindeki MIC değerlerini. *Staphylococcus aureus* üzerinde 78.13 ile 312.50 arasında, *Esherichia coli* üzerinde 39.10 ile 312.50 arasında ve *Bacillus subtilis* üzerinde 9.77 ile 312.50 arasında değişim gösterdiğini bildirmiştir. Araştırmada elde edilen veri aralıkları çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar ile paralellik göstermektedir.

Çalışmamızda en düşük MIC değerinin siyah çayla üretilen Kambucha çayında *Staphylococcus aureus* üzerinde olduğu (24 $\mu\text{g/mL}$) tespit edilmiştir. Bu değer Eucast Clinical tarafından belirtilen en düşük MIC aktivitesine sahip olan Gentamisin den daha düşüktür (Anonim, 2018).

4. Sonuç

Türk toplumu tarafından bugüne kadar çok fazla tanınmayan, Kambucha çaylarının fonksiyonel özellikleri, antioksidant ve toplam fenolik madde miktarları bakımından değerli içecekler olduğu araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur. Bu amaçla günlük düzenli tüketimlerinin sağlık üzerinde faydalı etkiler yaratacağı ortadadır. Ayrıca araştırmalarda elde edilen sonuçlar Kambucha çaylarının antimikrobiyal özelliklerinin de oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Bu nedenle antimikrobiyal ajanlar olarak kullanılma potansiyeli de son derece yüksektir. Çok farklı çay, baharat ve faydalı bitki ve bunların karışımı ile ve farklı fermantasyon koşulları altında üretilebilme özelliğinde olmaları iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Ancak fermantasyon sırasında oluşan birçok asitlerden kaynaklanabilen sağlık sorunlarının oluşabileceği unutulmamalı, mide hassasiyeti ve rahatsızlığı olan bireylerin tüketimde dikkatli olması gerektiğinden, fermantasyon süresi 15-18 günün üzerinde tutulmamalıdır.

Kaynaklar

Anonim, 2018. Eucast, European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing,

http://www.eucast.org/fileadmin/src/media/PDFs/EUCAST_files/Breakpoint_tables/v_8.0_Breakpoint_Tables.pdf

Battikh H., Bakhrouf A. and Ammar E. 2012. Antimicrobial effect of Kombucha analogue. LWT - Food Science and Technology. 47, 71-77.

Bronner W.E. and Beecher G.R. 1981. Method for determining the content of catechins in tea infusions by high performance liquid chromatography. Journal of Chromatography. 6805, 137-142.

By Aamer A.A., Abdul-Hafeez M.M. and Sayed S.M. 2015. Minimum inhibitory and bactericidal concentrations (MIC & MBC) of Honey and bee propolis against multidrug resistant (mdr) *Staphylococcus* spp. isolated from bovine clinical mastitis. Global Journal of Science Frontier Research: D Agriculture and Veterinary. 15, 2 Version 1.0 .

Chikezie I.O., 2017. Determination of minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) using a novel dilution tube method. African Journal of Microbiology Research. 11(23), 977-980.

Chu S.C. and Chen C. 2006. Effects of origins and fermentation time on the antioxidant activities of Kombucha. Food Chemistry. 98, 502-507.

Cruz-Gálvez A.M., Castro-Rosas J., Rodríguez-Marín M.L., Cadena-Ramírez A., Tellez-Jurado A., Tovar-Jiménez X., Chavez-Urbiola E.A., Abreu-Corona A. and Gómez-Aldapa C.A. 2018. Antimicrobial activity and physicochemical characterization of a potato starch-based film containing acetic and methanolic extracts of *Hibiscus sabdariffa* for use in sausage. LWT Food Science and Tecnology. 93, 300-305. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.02.064>.

Dipti P., Yogesh B., Kain A.K., Pauline T., Anju B., Sairam, M., Singh B., Mongia S.S., Kumar G.I. and Selvamurthy W. 2003. Lead induced oxidative stress: beneficial effects of Kombucha tea. Biomedical and Environmental Sciences. 16, 276-282.

- Dutta D. and Gachhui R. 2006. Novel nitrogen-fixing *Acetobacter nitrogenifigens* spp nov., isolated from Kombucha tea. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 56, 1899-1903.
- El-Mahmood M.A., 2009. Antibacterial efficacy of stem bark extracts of *Mangifera indica* against some bacteria associated with respiratory tract infections. *Sci Res Essays.* 4(10), 1031-1037.
- El-Salam S.S.A., 2012. 16S rRNA gene sequence detection of acetic acid bacteria isolated from tea Kombucha. *New York Sci. J.* 5, 55-61.
- Frank G., 1995. *Kombucha, healthy beverage and natural remedy from the far east*, Great Britain Published, Wilhelm Ennsthaler, Steyr.
- Jayabalan R., Malba_sa R.V., Lon_car E.S., Vitas J.S. and Sathishkumar M. 2014. A review on Kombucha tea - microbiology, composition, fermentation, beneficial effects, toxicity, and tea fungus. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 13, 538 - 550.
- Jayabalan R., Malbaša R. and Sathishkumar M. 2016. *Kombucha. reference module in food sciences.* Elsevier 1–8.
- Kim E.S., Liang Y.R., Jin J., Sun Q.F., Lu J.L., Du Y.Y. and Lin D.C. 2007. Impact of heating on chemical compositions of green tea liquor. *Food Chemistry.* 103, 1263-1267.
- Marsh A.J., O'Sullivan O., Hill C., Ross R.P. and Cotter P.D. 2014. Sequence-based analysis of the bacterial and fungal compositions of multiple Kombucha (tea fungus) samples. *Food Microbiol.* 38, 171-178.
- Jayabalan R.S., Marimuthu S. and Swaminathan K. 2007. Changes in content of organic acids and tea polyphenols during kombucha tea fermentation, *Food Chemistry* 102, 392–398.
- Reva ON, Zaets I.E., Ovcharenko L.P., Kukharenko O.E., Shpylova S.P., Podolich O.V., de Vera J.-P. and Kozyrovska N.O. 2015. Metabarcoding of the Kombucha microbial community grown in different microenvironments. *Amb. Express* 5, 35.
- Roussin M.R., 1996. *Analyses of Kombucha ferments: report on growers.* Salt Lake City, Utah: Information Resources, LC.
- Sreeramulu G., Zhu Y. and Knol K. 2001. Characterization of antimicrobial activity in Kombucha fermentation. *Acta Biotechnologica.* 21,49- 56.
- Sreeramulu G., Zhu Y. and Knol W., 2000. Kombucha fermentation and its antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.* 48, 2589 - 2594.
- Stoner D.G. and Mukhtar H., 1995. Polyphenols as cancer chemopreventive agents. *Journal of Cellular Biochemistry.* 22, 169–180.
- Stoner D.G. and Mukhtar H., 1995. Polyphenols as cancer chemopreventive agents. *Journal of Cellular Biochemistry.* 22, 169–180.
- Su Y.L., Leung L.K., Huang Y. and Chen Z., 2003. Stability of tea theaflavins and catechins. *Food Chemistry.* 83, 189–195.
- Trovatti E., Serafim L.S., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D. and Neto C.P. 2011. *Gluconacetobacter sacchari: an efficient bacterial cellulose cell-factory.* *Carbohydr. Polym.* 86, 1417 - 1420.
- Vitasa J.S., Cvetanovića A.D., Maškovič P.Z., Švarc-Gajića J.V. and Malbašaa R.V. 2018. Chemical composition and biological activity of novel types of Kombucha beverages with yarrow. *Journal of Functional Foods.* 44, 95–102.
- Yang S.C., Maliakal P. and Meng X. 2002. Inhibition of carcinogenesis by tea. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology.* 42, 25–54.
- Yang S.C., Prabhu S. and Landau J. 2001. Prevention of carcinogenesis by tea polyphenols. *Drug Metabolism Reviews.* 33(3), 237–253.



Afyonkarahisar'da Satışa Sunulan Afyon Kaymaklarının Mikrobiyolojik Özellikleri

Oktay Tomar^{1*}, Gökhan Akarca¹

¹ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 2 Kasım 2018 ve Kabul Tarihi 12 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.478064)

Öz

Bu çalışmada, Afyonkarahisar ili genelinde aile ve küçük çapta üretim yapan işletmelerin ürettiği (n: 35) ve endüstriyel olarak üretilerek satışa sunulmuş (n: 35) Afyon kaymağı örneklerinin mikrobiyolojik kalitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Aile ve küçük çapta üretim yapan işletmelerin numunelerinde, TAMB, TAPB, toplam koliform, maya-küf, laktik asit bakterisi, *Pseudomonas* spp. ve *Staphylococcus aureus* sayıları sırasıyla ve ortalama, 6.36, 5.92, 4.64, 6.24, 5.79, 5.44 ve 4.24 log kob/g aile ve küçük çapta üretim yapan işletmelerin ürettiği numunelerde ortalama belirlenmiştir. Buna karşın mandıra ve süt fabrikalarında üretilen kaymak numunelerinde ise; 5.02, 4.76, 2.54, 4.28, 4.54, 2.98 ve 2.24 log kob/g olduğu tespit edilmiştir. Aile ve küçük çapta üretim yapan işletmelerin ürettiği kaymaklardan alınan numunelerin, 11 adedinde *Escherichia coli*, 2 adedinde *Escherichia coli* O157:H7, 8 adedinde *Salmonella* spp., 7 adedinde *Listeria* spp., 4 adedinde *Listeria monocytogenes* ve 2 adedinde *Clostridium perfringens* üremesi belirlenmiştir. Endüstriyel olarak üretim yapan mandıra ve süt fabrikalarında üretilen numunelerde ise; 7 adedinde *Escherichia coli*, 3 adedinde *Salmonella* spp., 3 adedinde *Listeria* spp., 2 adedinde *Listeria monocytogenes* üremesi gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Afyon kaymağı, mikrobiyolojik kalite, patojen bakteri, hijyen.

Microbiological Properties of Afyon Kaymak Sold in Afyonkarahisar Province

Abstract

In this study, it was aimed that determine the microbiological quality of the Afyon kaymak samples that produced in family and small scale dairy plant (n:35) and produced in industrial scale production (n: 35) in Afyonkarahisar province. In samples of family and small scale dairy plant, TAMB, TAPB, total coliform, yeast-mold, lactic acid bacteria, *Pseudomonas* spp. and *Staphylococcus aureus* counts were determined on average, 6.36, 5.92, 4.64, 6.24, 5.79, 5.44, and 4.24 log cfu/g, respectively. On the other hands, Kaymak samples produced in dairy factories, were determined on average, 5.02, 4.76, 2.54, 4.28, 4.54, 2.98 ve 2.24 log cfu/g respectively. It was detected in 11 samples contaminated with *Escherichia coli*, 2 samples contaminated with *Escherichia coli* O157:H7, 8 samples contaminated with *Salmonella* spp., 7 samples contaminated with *Listeria* spp., 4 samples contaminated with *Listeria monocytogenes* and 2 samples contaminated with *Clostridium perfringens* collected from family and small scale dairy plant. Samples produced in industrial dairy factories; 7 samples contaminated with *Escherichia coli*, 3 samples contaminated with *Salmonella* spp., 3 samples contaminated with *Listeria* spp. and 2 samples contaminated with *Listeria monocytogenes*.

Key words: Afyon kaymak, microbiological quality, pathogen bacteria, hygiene.

¹ Sorumlu Yazar: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, oktomar@aku.edu.tr

1. Giriş

Süt, bir insanın günlük ihtiyacı olan protein, yağ, karbonhidrat, mineral ve vitamin gibi besin maddelerini yeterli ve dengeli bir şekilde içeren tek gıda maddesi olarak tanımlanmaktadır. Süt her yaşta bireyler tarafından doğrudan tüketilebileceği gibi değişik tat ve aromada farklı şekil ve yapıda birbirinden farklı pek çok şekilde ürüne dönüştürülerek de rahatlıkla tüketilebilmektedir (Galvano ve ark., 1998).

Sütün önemli bileşenlerinden ve kalite kriterlerinden birisi süt yağıdır. Süt yağının özgül ağırlığının (0.931 g/ml) plazma kısmından (1.034 g/ml) daha az olması nedeniyle süt bir süre bekletildiğinde yağ kısmı yukarıda doğru çıkarak yüzeyde toplanmaya başlar. Kürecikler halinde bulunan yağ, kısmen birleşerek büyük kütleler oluşturur. Yüzeyde toplanan tabaka zaman içerisinde yağca zengin hale gelerek büyük kısmı süt yağından oluşan “kaymak tabakası” adı verilen yapıyı oluşturur (İnal, 1990; Atasever, 1996).

Çeşitli süt ürünlerinin üretiminde önemli bir kalite kriteri olan süt yağı Türkiye’de bazı bölgelerde bazı bölgelerde sütü ürünlerinin üretiminde başlı başına hammadde olarak kullanılmaktadır (Hasdoğan, 2004). Süt yağının hammadde olarak kullanıldığı en önemli süt ürünü ise kaymaktır (Kurt ve Özdemir, 1998).

Türkiye’de genellikle küçük aile işletmelerinde üretilmesine karşın son yıllarda küçük mandıralardan büyük modern tesislere kadar her büyüklükteki işletmede de üretilmeye başlanmıştır (Hasdoğan, 2004). Türkiye’de “Lüle Kaymağı” adıyla en fazla özellikle Afyon, Edirne, Kocaeli, İstanbul, Bursa ve Ankara illerinde üretilmektedir (Kurt ve Özdemir, 1998; Öksüz ve ark., 2000).

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde kaymak; içerisinde en az % 60 oranında süt yağı bulunan ve dışardan herhangi bir madde katılmadan özel metotla yapılabilecek şekilde verilen krema olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2003). Mikrobiyolojik olarak da, “kirlenmiş, kokuşmuş, küflenmiş, acımsı ya da içinde patojen mikroorganizmalar ile bunların toksinlerinin de bulunmasına da gerekmektedir (Anonim, 2011).

Türk Gıda Kodeksi Krema ve Kaymak tebliğine göre ürünün “Afyon Kaymağı” olarak tanımlanması için manda sütünden ve tekniğine göre üretilmesi gerekmektedir (Anonim, 2003). Ancak günümüzde bölgede manda sayısının istenen düzeyin çok az olması, yeterli miktarda manda sütü temin edilememesi gibi nedenlerle inek sütünden veya karışımlarından üretilmiş kaymaklarda aynı adla üretilip satılmaktadır (Şenel, 2011).

Kaymak; yağca zengin bir süt ürünü olduğu, üretiminde yeterli hijyen ve sanitasyon kurallarına uyulmaması, çapraz bulaşmaların önüne geçilememesi, ambalaj ve depolama koşullarına yeterli özenin gösterilmemesi gibi nedenlerle kolaylıkla bozulabilmektedir.

Bu çalışmada Afyonkarahisar ilinde, aile işletmelerinde ve mandıra ile süt fabrikalarında üretilip satışa sunulan afyon kaymakların mikrobiyal kalitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Araştırmada; Afyonkarahisar il genelinde bulunan, aile ve küçük çapta üretim yapan işletmeler ve endüstriyel (mandıra ve süt fabrikaları) anlamda üretim yapılan tesislerde üretilerek satışa sunulan kaymaklarından 35’er adet toplamda 70 adet Afyon Kaymağı örneği incelenmiştir. Örnekler satışa sunulduğu ambalaj içerisinde alınarak soğuk koşullar altında (4 ± 0.1 °C) laboratuvara getirilmiştir. Analizleri tamamlanmaya kadar örnekler yine 4 ± 0.1 °C’de muhafaza edilmiştir.

2.2. Örneklerin Analize Hazırlanması ve Seri Dilüsyonların Hazırlanması

Kaymak numunelerinden steril koşullar altında 10 g alınarak, steril stomacher poşetlerine (Lp Italiana Spa-174538) aktarılmıştır. Üzerine 90 ml steril ringer (Merck-115525) çözeltisinden ilave edilerek stomacher (Stomacher® 400 UK) de 30 sn süre ile steril hale getirilmiştir. Ardından bu karışımdan steril pipet ve uçlar yardımıyla 1 ml alınarak içerisinde 9 ml ringer çözeltisi bulunan steril tüpleri içerisine alınarak 10-2 lik dilüsyon hazırlanmıştır. Aynı şekilde bu tüp içerisinden de 1 ml alınarak içerisinde 9 ml ringer çözeltisi bulunan diğer bir tüpe aktararak 10-3 lük dilüsyonlar elde edilmiştir. İşleme bu şekilde devam edilerek 10-7’ye kadar devam edilerek seri dilüsyonlar hazırlanmıştır (Anonim, 2001; Sekin ve Karagözü, 2004).

2.3. Mikrobiyolojik Analizler

Afyon Kaymağı numunelerine, toplam aerobik mezofilik bakteri (TAMB), toplam aerobik psikrofilik bakteri (TAPB), Toplam koliform, Maya ve Küf, Laktik asit bakteri, Pseudomonas spp. ve Staphylococcus aureus sayıları ile Escherichia coli, Escherichia coli O157: H7, Salmonella spp., Listeria spp., Listeria monocytogenes Clostridium perfringens ve Brucella spp. varlığı analizleri yayma plak yöntemi kullanılarak araştırılmıştır (Tablo 1 ve Tablo 2) (Halkman, 2005).

Table 1. Analizlerde Kullanılan Ön Zenginleştirme Borth’ları, İnkübasyon Koşulları ve Kullanılan Metotlar

Bakteri	Broth	Supplement	İnkübasyon Koşulları	Kullanılan Metot
	Fraser (Merck 1.	FLSS (Merck 1.0092)	30°C – 24 saat -aerobik	ISO 11290-1:2017 (ISO 2017a)
Listeria spp.	10398)	FLAIS (Merck		ISO 11290-2:2017 (ISO 2017b)

	NB (Merck 1.05443)		37°C – 24 saat -aerobik	Greenwood ve ark. 1984, Flowers ve ark.
<i>Salmonella</i>	RVS (Merck 1.07700)	--	42°C – 24 saat -aerobik	1992 ISO 6579-1:2017 (ISO 2017c)

spp.

FLSS: Fraser Listeria Selective Supplement FLAIS: Fraser Listeria Ammonium Iron (III) Supplement. NB: Nutrient Broth. RVS: Rappaport Vassiliadis Salmonella Enrichment Broth.

Table 2. Mikroorganizma Analiz ve İnkübasyon Koşulları

Bakteri	Besiyeri	İnkübasyon Koşulları	Kullanılan Metot
TAMB	Plate Count Agar (Merck 1.05463)	30°C – 48/72 saat -aerobik	ISO 4833-2:2013 (ISO 2013a) ISO 4833-2:2013 (ISO 2013b)
TAPB	Plate Count Agar (Merck 1.05463)	4°C – 5/7 gün -aerobik	Halkman 2005.
Maya/Küf Sayısı	Potato Dextose Agar (Merck 1.10130)	22°C – 4/5 gün -aerobik	Pichhardt 1993
<i>Salmonella</i> spp.	Brilliant Green Phenol Red Lactose Sucrose Agar (Merck 1.10747.0500)	37°C – 24/48 saat -aerobik	Greenwood ve ark. 1984, Flowers ve ark. 1992. ISO 6579-1:2017 (ISO 2017d)
<i>Pseudomonas</i> spp.	<i>Pseudomonas</i> Selective Agar Base (PSA) (Merck 1.07620)	37°C – 24/48 saat -aerobik	ISO 13720:2010 (ISO 2010) ISO 16649-1:2001 (ISO 2001a)
<i>Esherichia coli</i>	Chromocult TBX Agar (Merck 1.16122)	44°C – 24/48 saat -aerobik	ISO 16649-2:2001 (ISO 2001b) ISO 16649-3:2015 (ISO 2015)
Toplam Koliform	Violet Red Bile Agar (Merck 1.01406)	30°C – 24/48 saat -aerobik	ISO 4832 (ISO1991)
<i>S. aureus</i>	Baird Parker Agar (Merck 1.05406)	37°C – 24/48 saat -aerobik	ISO 6888-1 (ISO 1999)
Laktik Asit Bak.Sayısı	MRS (Man Rogasa) Agar (Merck 1.10661)	30°C – 24/48 saat -anaerobik	Kneifel and Berger 1994.
<i>Listeria</i> spp.	Oxford (Merck 1.07004)	37°C – 24/48 saat -aerobik	ISO 11290-1:2017 (ISO 2017a) ISO 11290-2:2017 (ISO 2017b)
<i>Brucella</i> spp.	Farrell's Agar (Oxoid CM 169) Brucella Selective Supplement (Oxoid SR 83)	37°C – 21 gün % 6 CO ₂	Kara 2011
<i>Cl. Perfringens</i>	Tryptose Sulfite Cycloserine Agar (Merck 1.11972) D-Cycloserine (CAS 68-41-7) Yumurta sarısı emülsiyonu (Merck 1.03784)	35°C – 24/48 saat -anaerobik	ISO 7937 (ISO 2004)

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

35 adedi aile işletmelerinde 35 adedi ise mandıra ve süt fabrikalarında üretilerek satışa sunulan toplam 70 adet aile ve küçük çaplı üretim yapan işletmelerden alınan Afyon kaymağı numunelerinin TAMB sayılarının 3.88 ile 7.02 log kob/g aralığında değiştiği ortalama 6.36 log kob/g olduğu, mandıra ve süt fabrikalarından alınan numunelerde ise; 3.08 ile 6.54 log kob/g aralığında değiştiği ortalama 5.02 log kob/g olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3). Özcan Yılsay ve Akpınar Bayizit (2002) Bursa ilinde satışa sunulan kaymak numunelerinde TAMB sayısının 2.71 ile 6.35 log kob/g arasında değiştiği bildirmişlerdir. Çon ve ark. (2000), 3.50 ile 7.77 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar Özcan Yılsay ve Akpınar Bayizit ve Çon ve ark. sonuçlarına benzer şekildedir.

Toplam aerobik mezofilik mikroorganizma sayısı, üretimde kullanılan hammadde, üretim, nakliye ve depolama koşullarının uygunluğu hakkında bilgi vermektedir (Özcan Yılsay ve Akpınar Bayizit, 2002). Genel olarak, bir gıda maddesinde bu değer yüksek bulunması, üretim ve depolama aşamasında gerekli hijyen koşullarının sağlanmadığını göstermektedir (De Figueiredo ve Jay, 1980).

Kaymak numunelerinin TAPB sayıları ise aile ve küçük çaplı işletmelerinde üretilip satılan numunelerde; 5,02 ile 7.64

log kob/g aralığında değiştiği ortalama 5,92 log kob/g olduğu, mandıra ve süt fabrikaları tarafından üretilen kaymak numunelerinde 4.39 ile 6.14 log kob/g değiştiği ortalama 4.76 log kob/g olduğu tespit edilmiştir. Çakmakçı ve Hayaloğlu (2011) ise, çalışmalarında TAMB sayılarını, 2.86 log kob/g ile 6.41 log kob/g aralığında değiştiğini, ortalama 4.02 log kob/g olarak tespit etmişlerdir. Patır ve ark. (1995) Elazığ ilinde tüketime sunulan kaymak örneklerinden yaptıkları analiz sonucunda TAPB sayılarının çalışmamız sonuçlarına benzer şekilde 6.59 log kob/g ile 7.53 log kob/g aralığında değiştiğini belirtmişlerdir (Tablo 3).

Aile ve küçük çaplı işletmelerde üretilen kaymaklardan alınan örneklerde toplam koliform bakteri sayıları 1.04 ile 6.83 log kob/g aralığında ortalama 4.64 log kob/g aralığında değişim gösterdiği, endüstriyel anlamda üretim yapan tesislerden alınan örneklerde ise; 0.00 ile 6.02 log kob/g arasında değiştiği ortalama 2.54 log kob/g olduğu belirlenmiştir (Tablo 3). Özcan Yılsay ve Akpınar Bayizit (2002) çalışmalarında koliform grubu mikroorganizma sayısının 0.00 ile 5.43 log kob/g arasında, ortalama 4.25 log kob/g olduğunu, Patır ve ark. (1995) ise; 0.00 ile 6.01 log kob/g aralığında, ortalama 4.61 log kob/g olduğunu tespit ettiklerini bildirmişlerdir. Araştırmalarda elde edilen sonuçlar çalışmamız bulgularına paraleldir.

Tablo 3. Aile ve Küçük Çaplı İşletmelerde ile Endüstriyel Anlamda Üretim Yapan İşletmelerde Üretilen Kaymak Numunelerin Mikroorganizma Sayıları (log kob/g)

Yapılan Analizler	Aİ (n: 35)			Eİ (n: 35)		
	Minimum	Maksimum	Ortalama	Minimum	Maksimum	Ortalama
TAMB Sayısı	3.88	7.02	6.36	3.08	6.54	5.02
TAPB Sayısı	5.02	7.64	5.92	4.39	6.14	4.76
Toplam Koliform Sayısı	1.04	6.83	4.64	0	6.02	2.54
Maya Küf Sayısı	3.88	7.65	6.24	1.87	5.44	4.28
Laktik Asit Bakteri Sayısı	3.67	7.75	5.79	2.21	5.32	4.54
<i>Pseudomonas</i> spp Sayısı	4.08	7.18	5.44	2.06	4.27	2.98
<i>Staphylococcus aureus</i> Sayısı	1.76	6.56	4.24	0	4.35	2.24

Aİ: Aile ve küçük çaplı işletmelerde üretilen kaymak numuneleri, Eİ: Endüstriyel anlamda üretim yapan işletmelerde üretilen kaymak numuneleri

Koliform grubu bakteriler, süt ve süt ürünlerinin kalitesini olumsuz yönde etkileyen ve insan sağlığı üzerinde sıkıntı oluşturabilecek mikroorganizmalardır. Gıda maddelerinde koliform grubu bakterilerin bulunması, fekal bulaşmanın indikatörü olarak değerlendirilmektedir (Sert ve Özdemir 1990). Kaymaklarda koliform grubu bakterilerin üremesinde muhafaza süresinin etkili olduğunu, muhafaza süresi uzadıkça koliform grubu bakteri sayısının da arttığını belirtmektedirler (Çon ve ark., 2000).

Örneklerimizin maya ve küf sayıları, aile ve küçük ölçekli işletmelerden alınan 35 numune de; 3,88 ile 7.65 log kob/g arasında ortalama 6.24 log kob/g arasında endüstriyel anlamda üretim yapan işletmelerden alınan örneklerde ise; 1.87 ile 5.44 log kob/g aralığında ortalama 4.28 log kob/g aralığında değiştiği belirlenmiştir (Tablo 3). Öksüz ve ark. (2000) çalışmalarında

kaymak örneklerinin maya küf sayılarının 2.77 – 4.40 log cfu / g arasında olduğunu, Kurt ve Özdemir (1988) ise, 2.23 log kob/g ile 4.25 log kob/g aralığında saptamışlardır. Aile ve küçük çaplı işletmelerden alınan kaymak örneklerinin maya küf sayıları her iki çalışmayla kıyaslandığında yüksek kalmaktadır. Bu farklılığın üretim, ambalajlama ve depolama aşamalarında hijyen ve sanitasyona bu işletmelerde yeterince dikkat edilmemesi sonucu oluşan kontaminasyonların fazlalığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Toplam maya ve küf sayısı, gıdanın üretimi esnasında uygulanan hijyenik koşulların uygunluğunun bir göstergesidir. Ayrıca, gıda maddesi üzerinde gelişen maya ve küfler proteolitik ve lipolitik etkilere sahip oldukları için, üründe istenmeyen tat ve kokuların oluşumuna neden oldukları için de önemlidir (Bakırcı ve ark., 2000; Yılsay ve Akpınar Bayizit, 2002).

Afyonkarahisar il genelinde aile ve küçük çaplı işletmelerce üretilmiş yapılarak satışa sunulan kaymak örneklerinin laktik asit bakteri sayılarının 3.67 ile 7.75 log kob/g arasında ortalama 5.79 log kob/g arasında değiştiği belirlenmiştir. Buna karşın mandıra ve süt fabrikalarında üretilerek satışa sunulan kaymak numunelerinin laktik asit bakteri sayıları ise; 2.21 ile 5.32 log kob/g aralığında ortalama 4.54 log kob/g olarak tespit edilmiştir (Tablo 3). Öncü (2012) çalışmasında Türkiye genelinde üretilen değişik kaymaklardan aldığı altı numunede laktik asit bakteri sayılarının ortalama <10 kob/g olarak belirlemiştir.

Laktik asit bakterileri birçok bitkisel ve hayvansal kaynaklı gıdada depolama süresince gelişerek, gıdanın raf ömrünü kısaltmakta, gıdanın tat ve aromasını da çoğunlukla istenmeyen değişikliklere yol açarak tüketilemez duruma gelmesine neden olmaktadır. Laktik asit bakterilerinin bir gıdada fazla miktarda bulunması hammadde, üretim, ambalajlama ve depolama aşamalarında başta hava, su, kullanılan malzeme ve ortam kaynaklı kontaminasyonların bir göstergesidir.

Pseudomonas cinsi bakteri sayıları 35 adet aile ve küçük çaplı işletmede üretilip satışa sunulan numunelerde, 4.08 ile 7.18 log kob/g arasında ortalama 5.44 log kob/g olarak tespit edilmiştir. Endüstriyel olarak üretim yapan tesislerde üretilerek satışa sunulan 35 kaymak numunesinde ise; 2.06 ile 4.27 log kob/g aralığında ortalama 2.98 log kob/g aralığında olduğu belirlenmiştir (Tablo 3). Pseudomonas'lar aerobik, psikrotrof ve psikrofilik türler içeren bakterilerdir. Özellikle soğukta muhafaza edilen hayvansal gıdaların bozulmasında son derece etkili rol oynamaktadır. Pseudomonas'lar ısıya duyarlıdır. Isıl işlem görmüş gıdalarda bulunmaları ısıl işlem sonrasında bir kontaminasyonun varlığını işaret etmesi açısından önemlidir.

Staphylococcus aureus sayıları aile ve küçük çaplı işletmelerce üretilen örneklerde 1.76 ile 6.56 log kob/g aralığında ortalama 4.24 log kob/g olarak belirlenmiştir. Mandıra ve süt fabrikalarının üretilen örneklerde ise Staphylococcus aureus sayıları; 0.00 ile 4.35 log kob/g aralığında ortalama 2.24 log kob/g olarak tespit edilmiştir (Tablo 3). Akalın ve ark. (2006) araştırmalarında bu bakteri sayısını, 0.00 ile 6.86 log kob/g aralığında, Çon ve ark. (2000) ise 0.60 ile 4.20 log kob/g aralığında olduğunu belirlemiştir. Çalışmamızda özellikle endüstriyel anlamda üretim yapan tesislerce üretilen kaymaklardan aldığımız örneklerin Staphylococcus aureus sayılarının Çon ve ark.(2000)'nın bulgularına benzer olduğu, Akalın ve ark. (2006) tespit ettiği sayılardan ise düşük olduğu belirlemiştir. Aile ve küçük çaplı işletmelerden alınan örneklerden tespit edilen Staphylococcus aureus sayıları ise ortalama olarak iki çalışmadan da yüksektir.

Gıda maddelerinde ya da gıda işletmelerinde bu bakteriye rastlanması personel hijyen uygulamasında aksaklık olduğunun bir göstergesidir (Tunail, 1999). Stafilokokların gıda sanayisi için en önemli bulaşma kaynağı gıda sanayisinde çalışan işçiler oluşturmaktadır. Çünkü insanların %50 den fazlası bu bakterileri burun, boğaz, cilt yaralarında ve derilerinin yüzeyinde taşımaktadır. Bu bakterinin gıdalardaki sayısı; üretim, depolama, taşıma ve pazarlama gibi aşamalarda oluşmuş insan kaynaklı direk ya da indirek bir bulaşmayı göstermektedir.

Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler tebliği kaymak içinde bulunabilecek koagülaz pozitif Stafikok sayısı en fazla 102 kob/g olarak belirtilmiştir (Anonim, 2011). Elde ettiğimiz sonuçlara göre özellikle aile ve küçük çaplı tesislerin ürettiği kaymak numunelerdeki sayının bu sınırın çok üstünde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4. Aile ve Küçük Çaplı İşletmelerde ile Endüstriyel Anlamda Üretim Yapan İşletmelerde Üretilen Kaymak Numunelerindeki Patojen Bakteri Varlığı

Yapılan Analiz	Aİ (n: 35)		Eİ (n: 35)	
	Üreme Gözlenen Numune Sayısı	%	Üreme Gözlenen Numune Sayısı	%
<i>Escherichia coli</i>	11	31,43	7	20,00
<i>Escherichia coli</i> O157:H7	2	5,71	0	0,00
<i>Salmonella</i> spp.	8	22,86	3	8,57
<i>Listeria</i> spp.	7	20,00	3	8,57
<i>Listeria monocytogenes</i>	4	11,43	2	5,71
<i>Clostridium perfringens</i>	2	5,71	0	0,00
<i>Brucella</i> spp.	0	0,00	0	0,00

Aİ: Aile ve küçük çaplı işletmelerde üretilen kaymak numuneleri, Eİ: Endüstriyel anlamda üretim yapan işletmelerde üretilen kaymak numuneleri

Araştırmamızda incelediğimiz toplam 70 kaymak numunesinden 18 adedinde *Escherichia coli* varlığı tespit edilmiştir. 18 pozitif sonuç alınan örneğin 11 tanesi aile ve küçük çaplı üretim yapan işletmelerin ürettikleri Örneklerin (%31.43'ü), 7 adedi ise (Örneklerin % 20'si) endüstriyel olarak üretim yapan işletmelerin ürettikleri kaymak numuneleridir (Tablo 4). Yılsay ve Akpınar Bayzıt (2002) Çalışmalarında Bursa ilinde satışa sunulan 30 kaymak numunesinden 2 tanesinde *Escherichia coli* varlığını tespit etmişlerdir.

Escherichia coli insanlarda gastroenteritise neden olan bağırsak kökenli bir bakteridir. Gıdalarda bulunması fekal bulaşmanın varlığını göstermesi açısından önemlidir (Çon ve Gökcalp, 1997).

Escherichia coli O157:H7 *Escherichia coli* serotipleri arasında en tehlikelisi olup çoğu ölümlü sonuçlanan gıda kaynaklı enfeksiyonlardan sorumludur. Ayrıca insanlarda hemorajik kolit ve hemolitik üremik sendromlarına da neden olmaktadır (Zorba, 2013). Çalışmamızda sadece aile ve küçük

ölçekli tesislerden alınan 2 numunede (Örneklerin % 5.71'i) Escherichia coli O157:H7 varlığı belirlenmiştir (Tablo 4).

Toplam 70 kaymak örneğinde Salmonella spp. varlığı analizi sonucunda aile ve küçük ölçekli tesislerde üretilen 35 numunenin 8 adedinde (Örneklerin % 22.86'sı) ve endüstriyel tesislerde üretilen 35 numunenin 3 adedinde (Örneklerin % 8.57'si) Salmonella spp. varlığı pozitif olarak belirlenmiştir (Tablo 4). Yılsay ve Akpınar Bayizit (2002), Bursa ilinde satışı sunulan 30 kaymak numunesinde yaptıkları analizlerde 10 numunede Salmonella spp. varlığı belirlendiklerinin bildirmişlerdir.

Salmonella'nın tüm serotipleri potansiyel olarak insan patojenidir. Gıdada düşük sayıda bile Salmonella spp. varlığında, gıda riskli olarak değerlendirilir. Salmonella'nın neden olduğu enteritlerde temel bulaşma kaynağının başında süt ve süt ürünlerinin yer aldığı bildirilmektedir (Tunail,1999). Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Tebliği kaymak içinde Salmonella spp. kesinlikle bulunmaması gerektiği belirtilmiştir (Anonim, 2011).

Afyonkarahisar il genelinde faaliyet gösteren tesislerde üretilen kaymaklardan alınan numunelerde, aile ve küçük ölçekli tesislerde üretilen 35 numunenin 7 adedinde (Örneklerin % 20'si), mandıra ve süt fabrikalarında üretilen 35 numunenin ise, 3 adedinde (Örneklerin % 8.57'si) Listeria spp. varlığı belirlenmiştir. Listeria pozitif çıkan örnekler yapılan testler sonucunda, aile ve küçük ölçekli işletmelerde üretilen ve Listeria spp. varlığı pozitif olan 7 numunenin 4 adedindeki (Örneklerin %11.43'ü), endüstriyel olarak üretilen ve Listeria varlığı pozitif çıkan 3 numunenin 2 adedindeki (Örneklerin %5,71'i) türün Listeria monocytogenes olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4). Öncü (2012) araştırmasında mikrobiyolojik kalitelerini incelediği kaymak numunelerinde Listeria spp. üremesi olmadığını bildirmiştir.

İnsanlarda hastalıklara yol açan Listeria türleri içinde en tehlikelisi olarak gösterilen Listeria monocytogenes özellikle gıda kaynaklı kontaminasyonlar sonucu ile bulaşmakta ve enfeksiyonlara neden olmaktadır. Listeria enfeksiyonlarında en fazla rol oynayan gıdaların başında süt ve süt ürünleri gelmektedir. Özellikle hiç ısıtılmamış veya yetersiz ısıtım ile üretilen peynir, krema, kaymak ve tereyağı önemli bulaşma kaynaklarıdır. Ayrıca üretim sonrasında hijyen ve sanitasyon kurallarına yeteri derecede uyulmaması sonucunda da ısıtım görmüş gıdalara bulaşabilmektedir (Zorba, 2013). Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Tebliği kaymak içinde Listeria spp. kesinlikle bulunmaması gerektiği belirtilmiştir (Anonim, 2011).

Afyonkarahisar il genelinde satışı sunulan kaymaklardan alınan 70 numunenin sadece aile ve küçük ölçekli işletmelerde üretilen 2 numunesinde (Örneklerin % 5.71'i) Clostridium perfringens üremesi tespit edilmiştir (Tablo 4).

Ürettiği toksinler ile insanlarda enfeksiyonlara neden olan Clostridium perfringens sanitasyon programlarının yeterince uygulanmadığı tesislerde kolaylıkla gıdalara kontamine olabilmektedir. Sporlu bir bakteri olması ve sporların ısıtım işlemlere dayanıklı olması, 70 °C nin altında ısıtım işlemlerinde uygulanmış ve yağca zengin hayvansal gıdalarda vegetatif hücrelerin canlı kalması nedeniyle sorunlar oluşturmaktadır (Karagözlü, 2013).

Yapılan Brucella spp. varlığı analizinde örneklerimizin hiç birinde Brucella spp. üremesi gözlenmemiştir.

4. Sonuç

Afyon kaymağı Türkiye genelinde oldukça talep gören kendine has yapıda tat ve aromaya sahip bir üründür. Ancak yapımı oldukça emek isteyen, bol aşamalı bir prosese sahiptir. Bu nedenle üretim aşamalarında hijyen ve sanitasyon kurallarına uyulması büyük önem taşımaktadır.

Araştırmamızda elde ettiğimiz sonuçlar; özellikle endüstriyel tesislerde üretimi yapılan kaymaklarla kıyaslandığında aile ve küçük yöresel işletmelerde üretilen ürünlerin mikrobiyolojik kalitelerinin son derece kötü olduğunu ortaya koymaktadır. Yöresel küçük ölçekli ve aile işletmelerinde, üretimi yapan kişilerin eğitim düzeylerinin yetersiz olması, üretimin hijyenik olmayan koşullar altında yapılması, üretimin standart bir metotla yapılmaması ve yeterli denetimlerin uygulanmaması bu sonuçları doğurmaktadır. Afyon kaymağı üretimi yapan işletmelerin çoğunun yöresel ve küçük aile işletmeleri olduğu da göz önüne alınırsa sorunun ciddiyeti daha görülecektir.

Sadece küçük ölçekli ve aile işletmelerinin değil, aynı zamanda endüstriyel anlamda üretim yapan tesislerin de hijyen ve sanitasyon kurallarına yeterince uymadığı, bu tesislerde kalitesiz hammadde kullanıldığı, depolama, nakliye ve satış koşullarının ürün için belirlenen değerlerin çok dışında tutulduğu görülmüştür.

Çözüm aşamasında, üretimin modernize edilerek standart bir metot halinde düzenlenmesi, kullanılan hammadde ve üretim koşullarının hijyen koşullarına uygun olması ürünün soğuk zincire uygun şekilde depolanıp satışı sunulması ile yeterli ve düzenli denetimlerin yapılmasının gerektiği düşünülmektedir. Bu sayede, raf ömrü zaten çok kısa olan Afyon kaymağının mikrobiyolojik açıdan kalitesinin artırılarak daha uzun süre bozulmadan satışta kalmasının sağlanacağı ve en önemlisi tüketici sağlığını riske atmayan bir ürün elde edileceği gerçektir.

Kaynaklar

Anonim, 2003. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. Krema ve Kaymak Tebliği. Resmî Gazete. 27.09.2003 – 25242, 2003/34.

Anonim, 2001. Turkish Standards Institute. TS 6235 EN ISO 6887-1 Microbiology of Food and Animal Feed General Rules of The Initial Suspension and Decimal Dilutions of Test Samples Preparation.

Anonim, 2011. Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Yönetmeliği. Resmî Gazete, 28157, Ankara, Türkiye.

Atasever M., 1996. Süt endüstrisinde homojenizasyon. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Süt Teknolojisi, 1, 38-44, Erzurum.

Bakırcı İ., Çelik Ş. ve Özdemir S. 2000. Erzurum piyasasında tüketime sunulan mutfak tipi tereyağlarının mikrobiyolojik özellikleri. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi. 31 (1), 51 – 55.

Çakmakçı S. ve Hayaloğlu A.A. 2011. Evaluation of the chemical, microbiological and volatile aroma characteristics of Ispir Kaymak, a traditional Turkish dairy product. International Journal of Dairy Technology. 64(3), 444 - 450.

Çon A.H ve Gökalp H.Y. 1997. Gıda Mikrobiyolojisi. Pamukkale Üniversitesi Ders Notları, Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi. Denizli, Türkiye.

Çon A.H., Gökçe R. ve Gürsoy O. 2000. Farklı şekillerde ambalajlanan Afyon kaymaklarının muhafaza sürelerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Süt Mikrobiyolojisi ve Katkı Maddeleri, VI. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu, 557- 566. Tekirdağ, Türkiye.

De Figueiredo M. and Jay J.M. 1980. Coliforms, Enterococci and Other Microbial Indicators. In Food Microbiology – Public Health and Spoilage Aspects. (Eds. M. P. De Figueiredo and D.F. Splittstoesser) The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, 271- 291.

Flowers R.S., D'aust J.Y., Andrews W.H. and Bailey J.S. 1992. Salmonella In: Compendium of the Methods for the Microbiological Examinations of Foods. Ed. C. Vanderzant, D.F. Splittstoesser. American Public Health Association, 1992, 371-422.

Galvano F., Galofaro V., Angelis A., Galvano M., Bognanno M. and Gavano G. 1998. Survey of the occurrence of aflatoxin m1 in dairy products marketed in Italy. J. Food Protec. 61(6), 738-741.

Greenwood M.H., Coetzee E.F., Ford B.M., Gill P., Hooper W.L., Matthews S.C.V. and Patric S. 1984. The Microbiology of selected retail food products with an evolution of vialable counting methods. Journal of Hygiene. Cambridge. 92, 67-77.

Halkman K., 2005. Food Microbiology Applications. Başak Printing and Promotional Services, Ankara, Turkey.

Hasdoğan H., 2004. Van ili kahvaltılı salonlarında tüketime sunulan kaymakların bazı kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı. Van, Türkiye.

ISO, 1991. International Standard Organization. 4832 General Guidance for the Enumeration of Coliforms Colony Count Technique. Geneva, Switzerland.

ISO, 1999. International Standard Organization. 6888-1 Horizontal Method for the Enumeration of Coagulase- positive Staphylococci Technique using Baird Parker Agar Medium. Geneva, Switzerland.

ISO, 2001a. International Standard Organization. 16649-1:2001 Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of beta-glucuronidase-positive Escherichia coli - Part 1: Colony-count technique at 44 degrees C using membranes and 5-bromo-4-chloro-3-indolyl beta-D-glucuronide. Geneva, Switzerland.

ISO, 2001b. International Standard Organization. 16649-2:2001 Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of beta-glucuronidase-positive Escherichia coli - Part 2: Colony-count technique at 44 degrees C using 5-bromo-4-chloro-3-indolyl beta-D-glucuronide. Geneva, Switzerland.

ISO, 2004. International Standard Organization. 7937 Microbiology of food and animal feeding stuffs-Horizontal Method for Enumeration of Clostridium Perfringens-Colony Count technique, Geneva, Switzerland.

ISO, 2010. International Standard Organization. 13720:2010 specifies a method for the enumeration of presumptive Pseudomonas spp. present in meat and meat products, including poultry. Geneva, Switzerland.

ISO, 2013a. International Standard Organization. 4833-2:2013 Horizontal method for the enumeration of microorganisms -- Part 2: Colony count at 30 degrees C by the surface plating technique. Geneva, Switzerland.

ISO, 2013b. International Standard Organization. 4833-1: 2013 Microbiology of the food chain -- Horizontal method for the enumeration of microorganisms -- Part 1: Colony count at 30 degrees C by the pour plate technique. Geneva, Switzerland.

ISO, 2015. International Standard Organization. 16649-3: 2015 Microbiology of the food chain - Horizontal method for the enumeration of beta-glucuronidase-positive Escherichia coli - Part 3: Detection and most probable number technique using 5-bromo-4-chloro-3-indolyl-β-D-glucuronide. Geneva, Switzerland.

ISO, 2017a. International Standard Organization. 11290-1: 2017 Microbiology of the food chain, Horizontal method for the detection and enumeration of Listeria monocytogenes and of Listeria spp. -- Part 1: Detection method. Geneva, Switzerland.

ISO, 2017b. International Standard Organization. 11290-2: 2017 Microbiology of the food chain, Horizontal method for the detection and enumeration of Listeria monocytogenes and of Listeria spp. -- Part 2: Enumeration method. Geneva, Switzerland.

ISO, 2017c. International Standard Organization. 6579-1: 2017 Horizontal method for the detection, enumeration and serotyping of Salmonella. Geneva, Switzerland.

ISO, 2017d. International Standard Organization. 6579-1: 2017 Horizontal method for the detection, enumeration and serotyping of Salmonella. Geneva, Switzerland.

İnal T., 1990. Süt ve Süt Ürünleri Hijyen ve Teknolojisi. Final ofset, İstanbul, 1108s.

Kara R., 2011. A Traditional Cheese: Characterization of Afyon Tulum Cheese and Investigation of Reproduction and Viability of Experimentally Inoculated Brucella abortus and Brucella melitensis Strains, PhD Thesis, Afyon Kocatepe University, Institute of Health Sciences, Department of Food Hygiene and Technology, Afyonkarahisar, Turkey.

Karagözlü N., 2013. Gıda Kaynaklı Toksikasyonlar. In: Erkmen, O. (ed.). Gıda Mikrobiyolojisi. 4.Baskı. Elif Yayınevi. Ankara, Türkiye. 159.

Kneifel W. and Berger E. 1994. Microbiological criteria of random samples of spices and herbs retailed on the Austrian market. J Food Protection. 57(10), 893-901.

Kurt A. ve Özdemir S. 1988. Erzurum'da yapıp satılan kaymakların bileşimi ve mikrobiyolojik kalitesi. Gıda. 13 (3), 205 – 208.

Öksüz Ö., Kurultay Ş., Şimşek O. ve Gündoğdu A. 2000. tekirdağ ili merkezinde tüketilen kaymakların bazı kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Süt Mikrobiyolojisi ve Katkı Maddeleri, VI. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu 567 - 570. Tekirdağ, Türkiye.

Öncü N.A., 2012. Raf ömrü boyunca sıcaklık değişimlerine maruz kalan kaymaklarda Listeria monocytogenes'in gelişim potansiyelinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

Özcan Yılsay T. ve Akpınar Bayizit A. 2002. Bursa ilinde tüketilen kaymakların mikrobiyolojik özellikleri ve bazı patojen bakterilerin aranması. *Ulud. Üniv. Zir. Fak. Derg.* 16, 77-86.

Patır B., Güven A. ve Saltan S. 1995. Elâzığ'da tüketime sunulan kahvaltılık tereyağlarının kalitesi üzerinde araştırmalar. *Vet. Bil. Derg.* 11(1), 77- 81.

Pichhardt K., 1993. *Lebensmittel mikrobiologie*. 3 Auflage Sringer. Verlag, Berlin.

Sekin Y. and Karagözlü N. 2004. *Food Microbiology Basic Principles and Applications for Food*. Industry Klaus Pichhardt (Translate at volume 4) Literature Publication İstanbul-Turkey.

Sert S. ve Özdemir S. 1990. Tereyağlarından İzole edilen koliform grubu bakterilerin tanımlanması. *Gıda*. 15 (3), 145 - 149.

Şenel E. 2011. Some carbonyl compounds and free fatty acid composition of Afyon Kaymağı (clotted cream) and their effects on aroma and flavor. *Grasas y Aceites*. 62, 418-427.

Tunail N. 1999. Mikrobiyel Enfeksiyonlar ve İntoksikasyonlar. *Gıda Mikrobiyolojisi ve Uygulamaları*. In: Akçelik M, Aydar LY, Ayhan K, Çakır İ, Doğan HB, Gürgün V, Halkman K, Kaleli D, Kuleaşan H, Özkaya DF, Tunail N ve Tükel Ç (eds). Armoni Matbaacılık Ltd. Şti., Ankara, Türkiye. 59 – 90.

Zorba N.N., 2013. *Gıda Kaynaklı İnvazif Enfeksiyonlar* In: Erkmek O. (ed.). *Gıda Mikrobiyolojisi*. 4.Baskı. Elif Yayınevi Ankara, Türkiye. 135.



NiTiHf-tabanlı yüksek sıcaklıklı şekil hafızalı alaşımlar

Emre Acar^{1*}

¹ Uçak Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Melikgazi, 38039, Kayseri

(İlk Geliş Tarihi 7 Haziran 2018 ve Kabul Tarihi 12 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.431702)

Öz

Şekil hafızalı alaşımlar metalik akıllı malzemeler olup biyomedikal, havacılık, elektronik, inşaat, petrol ve otomobil dahil olmak üzere bir çok endüstri alanında kullanılmakta ve gelecekte kullanım alanlarının artacağı tahmin edilmektedir. Biyomedikal ve elektronik gibi bazı alanlarda düşük sıcaklıkta gösterilen hafıza özelliği yeterli olmakla birlikte havacılık, petrol ve otomobil uygulamaları için yüksek sıcaklıkta (>100 oC) şekil hafıza özelliği gösteren malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı en çok bilinen Nitinol alaşımları yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun olmamaktadır. Bu derleme makalesinde yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen NiTiHf-tabanlı (Nikel-Titanyum-Hafniyum tabanlı) şekil hafızalı alaşımlar üzerinde yapılan en son araştırmalar ve kullanım alanlarından bahsedilmektedir. NiTiHf-tabanlı yüksek sıcaklıklı şekil hafızalı alaşımların günümüzde yaygın olarak kullanılmasının önündeki engellerden ve bu engellerin ortadan kaldırılması için yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

Anahtar kelimeler: Yüksek sıcaklıklı şekil hafızalı alaşımlar, NiTiHf, martenzit, faz dönüşümü, akıllı malzeme.

NiTiHf-based high temperature shape memory alloys

Abstract

Shape memory alloys are metallic smart materials that have been currently used in many industries including biomedical, aerospace, electronics, construction, oil-gas and automobile and their application areas are predicted to be increased in future. Industries such as aerospace, oil-gas and automobile requires high transformation temperatures (>100 oC) whereas low transformation temperatures are sufficient in biomedical and electronics. Thus, NiTi alloys are not good candidates for high temperature applications due to their low transformation temperatures. In this review, recent developments on research and application of NiTiHf-based high temperature shape memory alloys are discussed. On the other hand, limitations of NiTiHf-based high temperature shape memory alloys and studies to overcome those limitations are commented.

Key words: High temperature shape memory alloys, NiTiHf, martensite, phase transformation, smart materials.

¹ Sorumlu Yazar: Uçak Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Melikgazi, 38039, Kayseri, emreacar@erciyes.edu.tr

1. Giriş

Şekil hafızalı alaşımlar deforme olmuş şekillerini geri kazanabilen metalik akıllı malzemelerdir. Bu tersinir deformasyonun itici kuvvetleri; yük, sıcaklık ve manyetik etki olabilir. Geleneksel metal ve alaşımlarda görülmeyen bu özelliğin nedeni ise termo-elastik martenzitik faz dönüşümü olarak tanımlanan katı-katı faz dönüşümleridir [1]. Tersinir olan bu faz dönüşümleri sayesinde şekil hafızalı alaşımlar deforme olduktan sonra tekrar orijinal halini kazanabilmektedir. Bu alaşımlar tersinir faz dönüşümleri sayesinde yüksek gerilmeler altında dahi (> 500 MPa) yüksek oranda ($> \% 5-10$) deformasyonu geri kazanabildiklerinden dolayı iş üretebilme kapasiteleri (uygulanan gerilme \times şekil değişimi) geleneksel alaşımlara göre oldukça yüksektir [1]. Bununla birlikte yüksek iş üretebilme özelliklerinden dolayı geleneksel hidrolik aktüatör mekanizmaları yerine de kullanılabilirler. Diğer yandan şekil hafızalı alaşımlar titreşim sönmüleme, ses azaltımı ve sensörler gibi uygulamalarda da kullanılabilirler. Bu alanlarda kullanılan şekil hafızalı alaşımların en önemli avantajları geleneksel hidrolik mekanizmalara göre hafif, sessiz ve düşük hacimli olmaları ve yapısında hidrolik sıvı vb. kullanılmadığından dolayı çevre dostu olmalarıdır [2-4]. Şekil hafızalı alaşımlar, süperelastik özelliklerinden dolayı yüksek gerilmeler altında elastik kalabilmektedirler. Buda bu malzemelerin inşaat ve yapı alanlarında kullanımını kolaylaştırmaktadır [5-6]. Diğer taraftan bazı şekil hafızalı alaşımların korozyon ve yorulma dirençleri oldukça yüksektir. Aynı zamanda biyo-uyumlu da olmalarından dolayı bu alaşımlar diş hekimliği, ortopedi, kalp-damar başta olmak üzere birçok biyomedikal alanda kullanılabilirler [7-8].

Şekil hafızalı alaşımlar içinde üzerinde yapılan - süneklik, yorulma dayanımı, deformasyon oranı gibi iyi fonksiyonel ve mekanik özellikleri nedeniyle NiTi alaşımları ön plana çıkmaktadır. Günümüzde başta biyomedikal olmak üzere endüstride pratik olarak kullanılan şekil hafızalı alaşımların çoğunu NiTi alaşımları oluşturmaktadır. Bununla birlikte NiTi alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları 100 oC altında olduğu için havacılık, otomobil ve petrol endüstrisi gibi yüksek sıcaklık gerektiren alanlarda kullanımı kısıtlıdır [2]. Bundan dolayı araştırmacılar dönüşüm sıcaklıkları 100 oC' in üzerinde olan malzemeler geliştirmek için çalışmalar yapmaktadırlar. Yapılan çalışmalarda üzerinde durulan alaşım sistemlerinden en önemlileri, NiTi ikili alaşım sistemini taban olarak kullanarak alaşımlama ve çökelti oluşturma yöntemleri ile bu alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını yükselterek elde edilen malzemelerdir. Böylece NiTi alaşımlarının iyi özelliklerinden yararlanılmakta ve bununla birlikte yüksek sıcaklıkta faz dönüşümü gösterebilen alaşımlar elde edilebilmektedir [9-10].

Bu amaç için kullanılan en önemli yöntemlerden biri alaşımlamadır [11]. NiTi ikili alaşım sistemine katılan üçüncü bir alaşım elementi ile bu alaşımların hem dönüşüm sıcaklıkları arttırılabilmekte hem de bazı mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanabilmektedir. Yapılan çalışmalar ile üçüncü alaşım elementi olarak katılan elementlerden V, Fe, Al, Mn, Cu, Co dönüşüm sıcaklıklarını düşürürken Hf, Zr, Pt, Au ve Pd elementlerinin faz dönüşüm sıcaklıklarını artırdığı görülmüştür [2,12]. Faz dönüşüm sıcaklıklarını arttıran bu elementler içinde Au, Pt ve Pd çok pahalı elementler olduğundan dolayı araştırmacılar daha çok Hf ve Zr elementleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu iki element içinden ise Hf elementinin Zr elementine göre süneklik, iş üretebilme kapasitesi ve maliyet

açısından daha tercih edilir olduğu belirlenmiştir [2,12]. Bununla birlikte NiTiHf alaşımlarının faz dönüşüm sıcaklıkları $100-300$ oC arasında ayarlanabilmektedir. NiTiHf alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları katılan Hf oranı $\% 10$ olana kadar dikkate değer şekilde artmamaktadır. Ancak $\% 10$ Hf eklentisinden sonra hızlı biçimde artmakta ve Hf oranı $\% 30$ olduğunda ise faz dönüşüm sıcaklıkları 500 oC' nin üzerine çıkmaktadır [12].

Ni oranı düşük NiTiHf alaşımlarının temel dezavantajları düşük süneklik, yüksek termal histeresiz (> 50 oC) ve düşük mukavemet olarak sayılabilir. Bu alaşımların mukavemetini arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bir tanesi yüksek oranda deformasyon ve bunun sonucunda mikro yapıda oluşan dislokasyonlar aracılığı ile mukavemetin artırılmasıdır. Bu çalışmaların sonucunda, elde edilen tersinir şekil değişiminin arttığı ve termal histeresiz değerlerinin azaldığı görülmüştür [13].

NiTiHf alaşımlarının özelliklerini iyileştirmenin diğer bir yöntemi ise çökeltme sertleşmesidir. Bu yöntem mukavemetin artırılmasında başarılı olmuş yöntemlerden biridir. Meng vd. yaptıkları çalışmalar ile NiTiHf alaşımlarının çökeltme sertleşmesi ile mukavemetlerini arttırmış ve fonksiyonel özelliklerini iyileştirmişlerdir [14-16]. Bununla birlikte bu alaşımlarda 100 oC' in üzerinde faz dönüşümü görülebilmektedir. Yine yapılan çalışmalar ile basit ısıl işlemler yardımı ile mikro yapıda oluşturulan nikelce zengin çökelti ile matris mukavemetinin artırıldığı ve bununla termal kararlılığı artırdığı görülmüştür. Karaca vd. yaptıkları çalışmalar ile tekli kristalli ve çoklu kristalli alaşımlar üzerinde nano boyutta çökelti oluşturabilmiş ve böylece bu alaşımların mukavemetleri 1500 MPa gibi oldukça yüksek seviyelere çıkarılmıştır [17-19]. Yüksek mukavemetlerinin yanında faz dönüşüm sıcaklıkları da oldukça yüksek seviyelerde bulunmuştur. Mikroyapıda oluşturulan yüzey merkezli ortorombik kristal yapılı ve H-fazı olarak adlandırılan çökelti dislokasyon hareketini zorlaştırmakta ve böylece NiTiHf alaşımlarının mukavemeti artmaktadır [18].

NiTiHf alaşımlarının özelliklerini iyileştirmek için kullanılan bir diğer yöntem ise çökeltme sertleşmesi ile birlikte dördüncü alaşım elementinin eklenmesidir.

Dörtlü alaşım sistemleri içinden NiTiHfPd alaşımların tek kristalli ve çok kristalli formları üzerinde 2010 yılından bu yana yoğun çalışmalar yapılmaktadır [20-25]. Genelde Ni_{45.3}Ti_{29.7}Hf₂₀Pd₅ (% at.) alaşımları üzerinde yoğunlaşan çalışmalarda tek kristalli ve çok kristalli şekil hafızalı alaşımların basma yükleri altındaki mekanik ve fonksiyonel özellikleri rapor edilmiştir. Bu çalışmalara göre çok kristalli NiTiHfPd alaşımları 35 J/cm³ enerji sönmüleme kapasitesine sahipken, [111] yönelimli tek kristalli alaşımların enerji sönmüleme kapasiteleri 44 J/cm³ seviyelerine ulaşmaktadır [26-27]. Enerji sönmüleme kapasitesi özellikle titreşim ve şok dalgalarını azaltmak amacı ile havacılık ve inşaat alanlarında önemli olmaktadır.

NiTiHf alaşımlarına eklenen bir diğer dördüncü alaşım elementi ise Nb' dur. Bu alaşımların kötü işlenebilirliklerini iyileştirmek amacı ile NiTiHf alaşımlarına değişik oranlarda Nb elementi katılmış ve malzemelerin mikroyapılarında yumuşak β -Ti fazı oluşmuştur. Oluşan yumuşak faz sayesinde NiTiHfNb alaşımlarının soğuk işlenebilirlikleri NiTiHf alaşımlarına göre daha iyi bulunmuştur. Ancak Nb eklentisi ile faz dönüşüm sıcaklıkları düşmüştür [28].

Diğer bir alaşım sistemi ise NiTiHfCu şekil hafızalı alaşımlarıdır. Katılan Cu elementi ile alaşımların termal kararlılıkları artmış ve bununla birlikte dönüşüm sıcaklıkları düşüş göstermiştir. NiTiHfCu alaşımları üzerinde yapılan araştırmalarda 100 oC in üzerinde yaklaşık % 2'lik tersinir şekil değişimi gözlenmiştir. Bununla birlikte bu alaşımlarda çift yönlü şekil hafıza özelliği bulunmuştur [29].

NiTiHfZr alaşımları Hsieh ve Wu tarafından incelenmiş ve yapılan çalışmalar sonucunda alaşımların faz dönüşüm sıcaklıklarının Hf ve Zr ilavesi ile 50 oC den 323 oC' ye çıkarılabileceği bulunmuştur [30].

Bu makalede NiTiHf-tabanlı şekil hafızalı alaşımların gelişimi ve günümüze kadar yapılan araştırmalar incelenecektir. Makalede öncelikle şekil hafızalı alaşımların faz dönüşüm mekanizmaları özetlenecek ve daha sonraki bölümlerde ise özellikle nikelce zengin NiTiHf-esaslı alaşımların şekil hafıza özellikleri ısıl işlem, alaşımlama ve mikroyapı gibi etkenler göz önünde bulundurularak yorumlanacaktır.

1.1. Şekil hafızalı alaşımlarda faz dönüşümleri

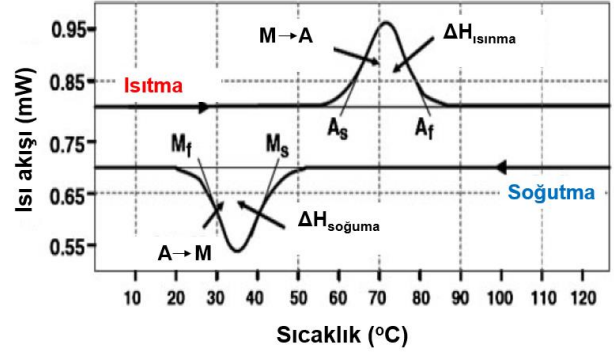
Şekil hafızalı alaşımlar deformasyondan sonra oluşan şekil değişimlerini belli seviyelere kadar (% 5-10) geri kazanabilen metalik alaşımlardır. Geleneksel metal ve alaşımlarda tersinir şekil değişiminin % 0.5 in altında olduğunu düşünürsek şekil hafızalı alaşımlar başkalaşabilen mühendislik tasarımları için geleneksel malzemelere göre oldukça avantajlı bir duruma gelmektedir.

Şekil hafızalı alaşımların en temel iki özelliği şekil hafıza etkisi ve süperelastik etki (süperelastisite) dir [1]. Şekil hafıza etkisi genel olarak alaşımların düşük sıcaklıklarda deforme edilmesi ve daha sonra ısıtılarak eski şeklini alması anlamına gelmektedir. Süperelastisite ise alaşımların yüksek sıcaklıkta deforme olmasını ve yüksek sıcaklığın ve bulunduğu katı fazın etkisi ile malzeme üzerindeki yük kaldırılınca, fazlardan bir müdahaleye gerek olmaksızın deformasyon dan önceki şeklini geri kazanmasıdır [1].

Yukarıda bahsedilen iki özelliğinde temel mekanizması termo-elastik martenzitik faz dönüşümü olarak adlandırılan tersinir katı-katı faz dönüşümleridir [1]. Şekil hafızalı alaşımlar iki temel katı faz yapısı içermektedirler. Diğer bir ifade ile şekil hafızalı alaşımların atom düzenleri düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda aynı değildir. Alaşımlar, düşük sıcaklıkta genel ismi "martenzit" olan bir atom düzenine sahipken, sıcaklık yükseltildiği zaman atomlar düzenini değiştirmekte ve genel ismi "östenit" olan ve alaşım sistemine göre farklılık gösteren bir başka düzene geçmektedir. İki atom düzeni arasındaki hacim farkı çeliklerde olduğu gibi yüksek olmadığından, çeliklerin aksine şekil hafızalı alaşımlarda bu faz dönüşümleri tersinirdir. Böylece sıcaklık ve/veya kuvvet/manyetik etki yardımı ile atomlar düzeni değiştirdiğinde "faz dönüşümü" gerçekleşmektedir [1]. Böylece tersinir faz dönüşümleri sayesinde eski halini hatırlayan şekil hafızalı alaşımlar ortaya çıkmaktadır.

Şekil 1'de yüksüz ortamda sıcaklık değişimi ile oluşan faz dönüşümleri şematik olarak gösterilmektedir. Grafiğin x-ekseni sıcaklığı gösterirken y-ekseni ise ısı akışını ifade etmektedir. Bu grafikte malzeme yüksüz ortamda düşük sıcaklıktan (martenzit fazında) yüksek sıcaklığa ısıtmaya başlanır. Isıtma sırasında sıcaklık belli bir değerin üzerine çıktığı zaman şekildeki gibi bir tepe görülür. Bu tepe martenzit fazından östenit fazına olan faz dönüşümünü ifade etmektedir. Tepe'nin başlangıç sıcaklığı

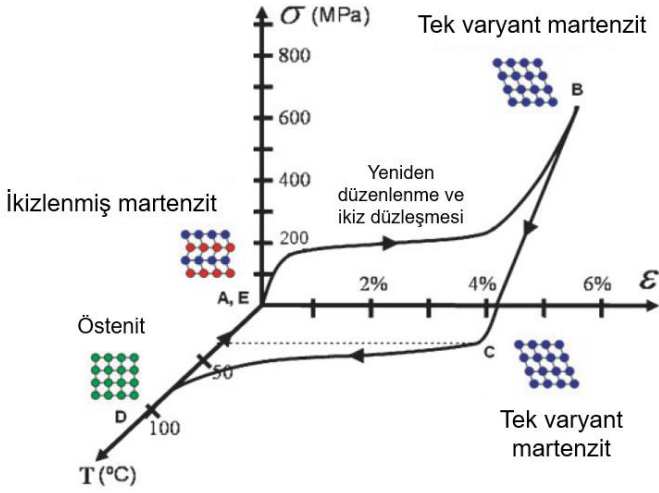
şekilde de gösterildiği gibi kesiştirme yöntemi ile bulunur ve bu sıcaklığa östenit başlangıç (austenite start, As) sıcaklığı adı verilir. Faz dönüşümünün tamamlanması belli zaman alır ve dönüşüm şeklinde gösterilen östenit bitiş (austenite finish, Af) sıcaklığında tamamlanır. Bu sıcaklık değerinin üzerindeki herhangi bir sıcaklıkta malzeme artık östenit fazında olacaktır.



Şekil 1: Şekil hafızalı alaşımlarda yüksüz ortamda faz dönüşümü [12] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Östenit fazında olan malzemeyi tekrar orijinal (deneyden önceki) durumuna getirmek için sıcaklığın düşürülmesi gerekmektedir. Malzeme yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa soğutulduğu zaman şekilde görülen alt kısımdaki tepe oluşur ve bu tepe bize malzemenin östenit fazından martenzit fazına dönüştüğünü gösterir. Faz dönüşümünün başlangıcı martenzit başlangıç (martensite start, Ms) ve bitiş de martenzit bitiş sıcaklığı (martensite finish, Mf) olarak isimlendirilir. Martenzit bitiş sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta, malzeme artık deneye başlangıç fazı olan martenzit fazında olacaktır. Böylece şekil değişimi olmadan sadece sıcaklık değişimi ile gerçekleşen termo-elastik faz dönüşümü gerçekleşmiş olur. Şekilde görülen dönüşüm tepelerinin altında kalan alanlar bize dönüşüm entalpi değerlerini vermektedir.

Şekil 2'de yük altında şekil hafıza etkisi görülmektedir. Şekil hafıza etkisinin gözlenebilmesi için malzeme deney başlangıcında martenzit fazında olmalıdır. Üzerinde yük olmayan martenzit şematikte görüldüğü gibi farklı varyantlardan oluşur ve atomlar ikizlenmiş haldedir. Malzeme üzerine yük uygulanmaya başlandığında şekilde görüldüğü gibi deformasyon oluşmaya başlar. Şekilde görülen ilk doğrusal kısım martenzitin elastik deformasyonunu ifade eder. Elastik deformasyonun bitimi ile eğri düzleşmeye başlar ve bu bölgede ikizlenmiş ve bir çok varyantdan oluşan atomlar kuvvetin etkisi ile tek varyant haline dönmeye başlar ve ikizler düzleşir (de-twinned martensite). Böylece malzemede deformasyon yani şekil değişimi gözlenir. Daha sonra malzeme üzerindeki yük B noktasında kaldırılır ise elastik deformasyonlardan kaynaklanan şekil değişimi geri kazanılır. Ancak malzeme ilk şekline geri dönememiştir, çünkü sıcaklık düşük olduğundan şekil geri dönüşümünü (yani faz geri dönüşümünü) gerçekleştirmek için yeterli enerjiye sahip değildir. Orijinal şekline geri dönmesi için malzemenin ısıtılması gerekmektedir.



Şekil 2: Şekil hafızalı alaşımlarda yük altında şekil hafıza etkisi [12] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

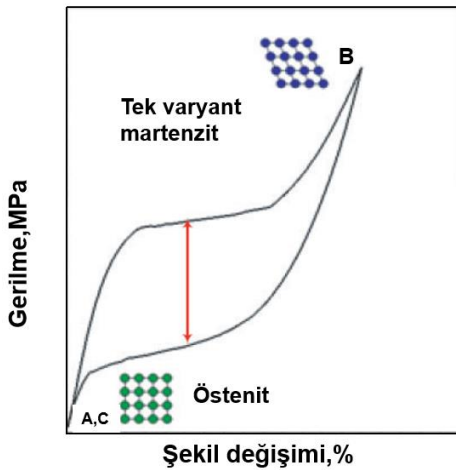
Şekil 2'de görüldüğü gibi eğer malzemenin sıcaklığı östenit bitiş sıcaklığı üzerine ısıtılırsa düzleşmiş ikizlerden oluşan atomlar ısı enerjisinin etkisi ile östenit fazına dönüşür ve şekilde de görüldüğü gibi atomlar düzenlenir ve oluşan deformasyon geri kazanılır. Sıcaklık tekrar test başlangıç sıcaklığına düşürüldüğü zaman ise malzeme üzerinde yük olmadığından dolayı herhangi bir şekil değişimi olmaz ve atomlar tekrar başlangıçtaki gibi ikiz yapılarına kavuşur. Şekil hafızalı alaşımlarda bu davranış şekil hafıza etkisi olarak tanımlanır.

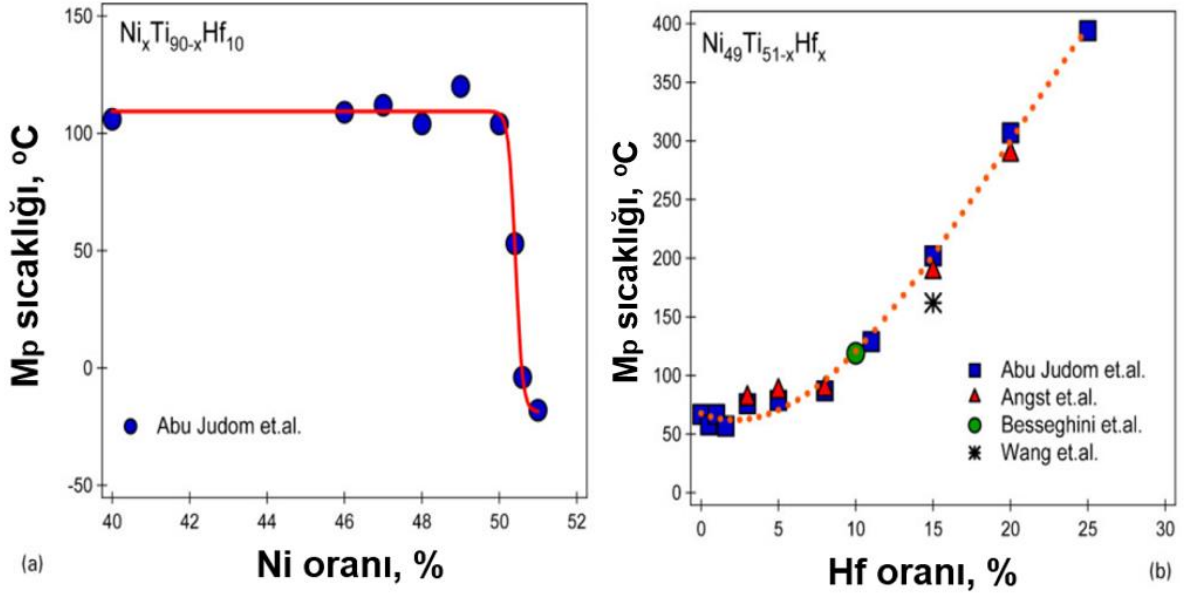
Şekil 3' de ise süperelastik davranış ve oluşan faz dönüşümleri şematik olarak görülmektedir. Süperelastik davranış gözleyebilmek için, şekilde test başlangıcı olan A noktasında malzeme östenit fazında yani ortam sıcaklığı belli bir değerin üzerinde olmalıdır. Numune üzerine yük uygulanmaya başlandığında geleneksel malzemelerde görülen elastik deformasyona benzer doğrusal bir kısım görülmektedir. Bu kısım östenit fazının elastik deformasyonunu ifade eder.

Daha sonra elastik kısım bozulmakta ve doğrusal kısım plato haline gelmektedir. Bu kısımda ise östenit fazı, uygulanan gerilmenin etkisi ile martenzit fazına dönüşmeye başlamıştır. Bu faz dönüşümü plato kısmının sonuna kadar devam eder. Geleneksel metal ve alaşımlarda bu kısım genelde plastik deformasyonu ifade ederken, şekil hafızalı alaşımlarda gerilme yardımı ile östenit-martenzit katı faz dönüşümünü (stress-induced martensitic transformation) ifade eder. Plato sonunda teorik olarak malzeme tamamen martenzit fazına dönüşmüştür ve daha sonra görülen ve B noktasına kadar devam eden ikinci elastik deformasyon martenzit fazının elastik deformasyonudur. Numune üzerindeki yük artırılmaya devam eder ise bu kez malzemede plastik deformasyon görülebilir. Ancak şekilde görüldüğü gibi plastik deformasyon başlamadan önce numune üzerindeki yük kaldırılır ise malzeme teste başlangıç fazına ve şekline (C=A noktasına) geri dönecektir. Bu geri kazanımın nedeni numune sıcaklığının östenit bitiş sıcaklığının üzerinde olması ve bu sıcaklıklarda atomların martenzit faz düzeninde kararlı olmayışındandır. Atomlar kararlı oldukları östenit faz düzenine dönmek istemekte ve böylece orijinal şekillerini geri kazanmaktadırlar. Bu geri kazanım şekil hafızalı alaşımlarda süperelastik etki olarak isimlendirilir.

Faz dönüşüm sıcaklıkları

Şekil hafızalı alaşımların faz dönüşüm sıcaklıklarını artırmak için yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlardan en önemlisi malzemelerin kimyasal kompozisyonlarının faz dönüşüm sıcaklıkları üzerinde oldukça etkili olduğudur. Şekil 4 NiTiHf-tabanlı alaşımlarda Ni ve Hf elementleri oranlarının martenzit tepe sıcaklıkları (Şekil 1 de görülen Östenit-martenzit faz dönüşümü sırasında oluşan tepe eğrisinin en üst noktası) üzerindeki etkisini göstermektedir.





Şekil 4: a) Ni elementi oranının ve b) Hf elementi oranının NiTiHf-tabanlı alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi [31-34] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 4a Ni elementinin etkisini göstermektedir. Görüldüğü gibi yaklaşık % 50 Ni oranlarına kadar, dönüşüm sıcaklıkları önemli şekilde değişmemektedir. Ancak daha sonra hızlı bir düşüş görülmekte ve dönüşüm sıcaklıkları 0 oC'nin altına inmektedir. Şekil 4b ise Hf elementinin NiTiHf-tabanlı şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisini göstermektedir. % 5 Hf oranına kadar dönüşüm sıcaklıklarında önemli bir değişiklik görülmezken daha sonrasında dönüşüm sıcaklıklarının hızlı bir artış gösterdiği ve Hf oranı % 25'lere çıktığı zaman dönüşüm sıcaklıklarının 400 oC' lere ulaştığı görülmektedir.

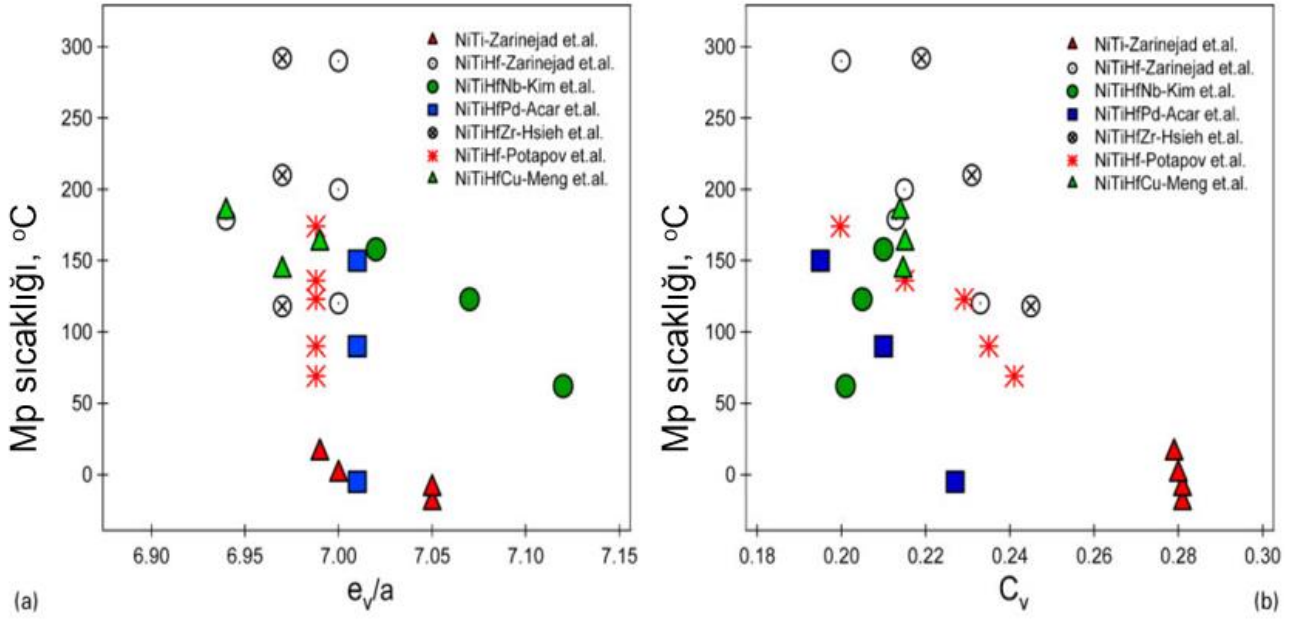
Kimyasal kompozisyona bağlı olarak dönüşüm sıcaklıklarının değişimi Zarinejad vd. tarafından araştırılmış ve faz dönüşüm sıcaklıklarının temelde atomlar arasında oluşan bağların elastik özellikleri ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır [35]. Zarinejad vd.'e göre malzemelerin e_v/a ve c_v değerleri ile dönüşüm sıcaklıkları arasında bağıntı bulunmaktadır. e_v/a sayısı alaşımın valans elektron sayısı olup aşağıdaki formül ile hesaplanabilir [35].

$$\frac{e_v}{a} = f_A e_v^A + f_B e_v^B + f_C e_v^C + \dots$$

Formülde f_A , A elementinin malzeme içindeki hacimsel oranı olup e_v^A ise A elementinin valans elektron sayısıdır. Aynı şekilde alaşım sisteminde kaç tane element var ise formülde gösterildiği gibi hesaba katılır ve sonuçta alaşım sisteminin valans elektron sayısı bulunur. c_v ise alaşımın ortalama valans elektron yoğunluğunu göstermekte ve aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır [35]. Denklemden Z_A A elementinin atom numarası iken e_t alaşımdaki toplam elektron sayısını ifade etmektedir.

$$c_v = \frac{e_v}{e_t} = \frac{f_A e_v^A + f_B e_v^B + f_C e_v^C + \dots}{f_A Z_A + f_B Z_B + f_C Z_C + \dots}$$

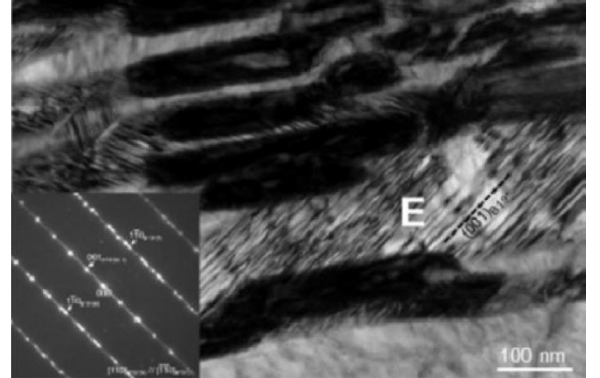
Şekil 5 NiTiHf-tabanlı alaşımlarda e_v/a ve c_v değerleri ile dönüşüm sıcaklıkları arasındaki bağıntıyı göstermektedir.



Şekil 5: NiTiHf-tabanlı alaşımlarda e_v/a ve c_v değerleri ile dönüşüm sıcaklıkları arasındaki ilişki [22,28,30,36-39] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

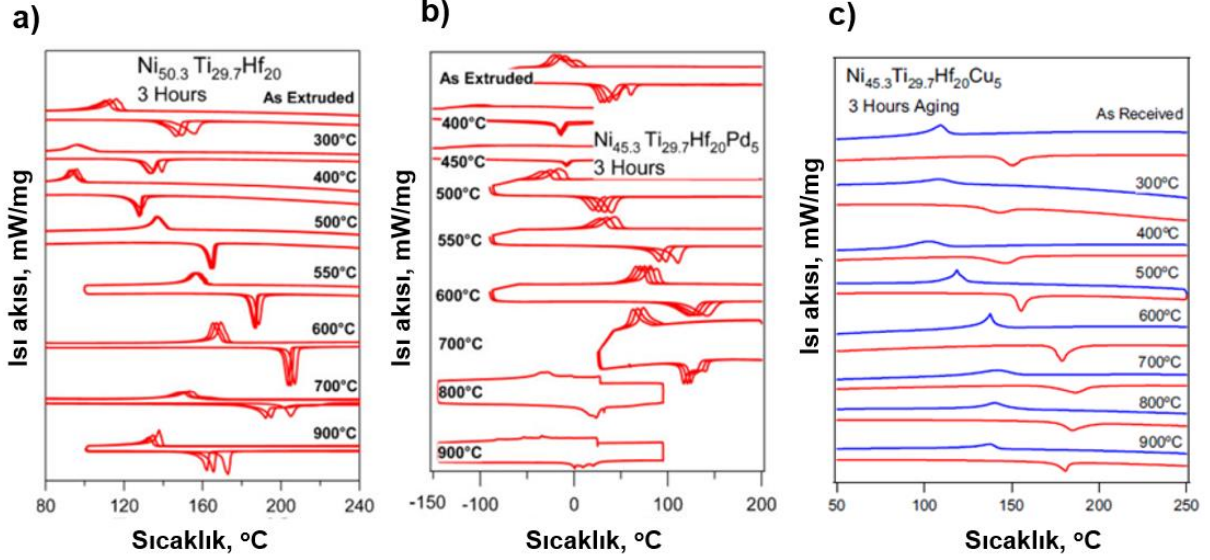
Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı gibi dönüşüm sıcaklıkları ile e_v/a arasında gözle görülür bir ilişki olmamakla birlikte, c_v değerleri arttıkça faz dönüşüm sıcaklıklarının düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni ise valans elektron yoğunluğunun artması ile fazların kristal yapılarının kayma direncinin arttığı tahmin edilmesidir. Kayma direnci arttıkça faz dönüşümü sırasında atomların pozisyon değiştirmeleri zorlaşmakta ve bu nedenle faz dönüşümü için fazladan soğutmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Buda faz dönüşüm sıcaklıklarının Şekil 5b de gözleendiği gibi düşmesi anlamına gelmektedir [35].

NiTiHf-tabanlı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmenin diğer bir yolu ise malzemelerin mikroyapılarında basit ısı işlemler yardımı ile çökelti oluşturmaktır. Şekil 6'da NiTiHfPd alaşımlarında atmosfer ortamında 650 oC sıcaklıkta 3h boyunca yapılan ısı işlem sonrası TEM analizi ile çekilen mikroyapı fotoğrafı görülmektedir. Mikroyapıda koyu renkli olan kısımlar (Ni+Pd)-tabanlı çökeltileri göstermektedir. Çökelti boyutu yaklaşık olarak 300 nm olarak ölçülmüştür. Çökeltiler arası mesafeler ise mikroyapının farklı bölgelerinde değişiklik göstermektedir. E ile gösterilen bölge ise çökeltiler arasında oluşan martenzit fazını göstermektedir [26].



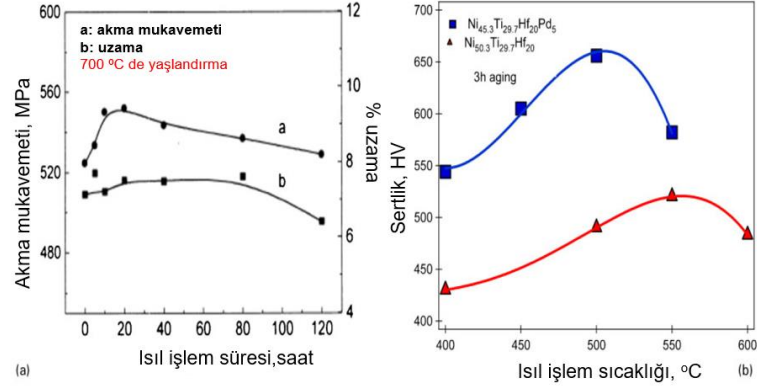
Şekil 6: NiTiHfPd alaşımlarının 650 oC sıcaklıkta 3h boyunca ısı işlemi sonrası mikroyapısı.[26]

Şekil 7 de NiTiHf, NiTiHfPd ve NiTiHfCu alaşımlarının farklı sıcaklık ve sürelerde ısı işleme tabi tutulduktan sonra DSC ile gözlenen faz dönüşümleri görülmektedir. Yapılan ısı işlemler sonucu mikroyapıda çökeltiler oluşmuş ve sonuç olarak faz dönüşüm sıcaklıkları değişim göstermiştir. Şekil 7a, 7b ve 7c sırasıyla NiTiHf, NiTiHfPd ve NiTiHfCu alaşımlarının faz dönüşüm sıcaklıklarının ısı işlem ile değişimini göstermektedir.



Şekil 7: NiTiHf, NiTiHfPd ve NiTiHfCu şekil hafızalı alaşımlarının DSC eğrileri [17,33,40] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 7' den de anlaşılabilir olduğu gibi faz dönüşüm sıcaklıkları ısı işlemlerden etkilenmektedir. Üç alaşım sisteminin ortak özelliği de başlangıç malzemesi üzerinde düşük sıcaklıklarda (ör. 300 oC) yapılan ısı işlemlerden sonra faz dönüşüm sıcaklıkları düşmüş ve daha sonrasında dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. Çok yüksek ısı işlem sıcaklıklarına çıkıldıkça ise dönüşüm sıcaklıkları ya artmaya devam etmemiş ya da düşmüştür. Bu durum bize çökelti oluşumunun faz dönüşüm sıcaklıklarını artırıp azaltabildiğini göstermektedir. Basit ısı işlemlerin şekil hafızalı alaşımların özelliklerini optimize etmede oldukça etkili bir yöntem olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 8: a) 700 oC de farklı süreler boyunca yapılan ısı işlemlerin akma mukavemetine etkileri ve b) NiTiHf ve NiTiHfPd alaşımlarında ısı işlemin Vickers sertlik değerleri üzerindeki etkileri [41] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

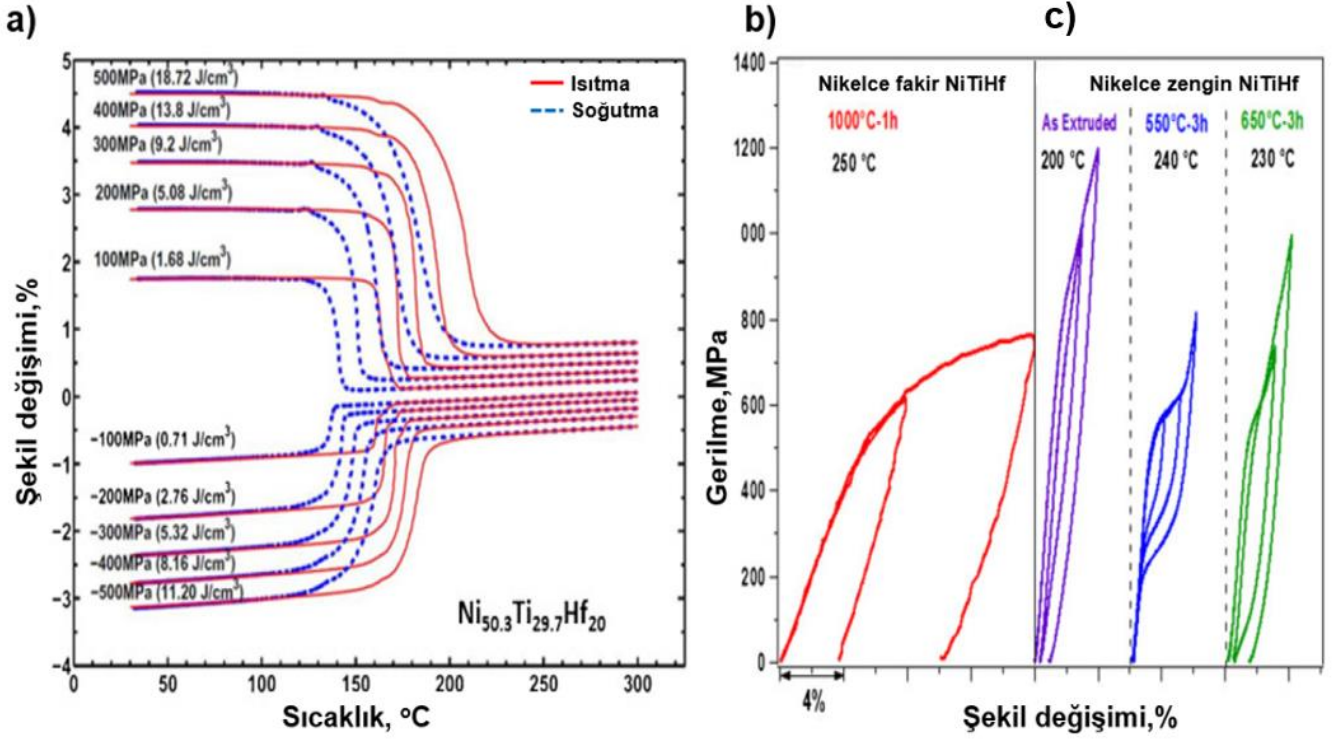
Yük altındaki mekanik ve şekil hafıza davranışları

NiTiHf alaşımlarının yaygın olarak pratik kullanımının önündeki en büyük engeller nikelce fakir alaşımlarda mukavemetin düşük olması ve nikelce zengin alaşımlarda ise yüksek derecede görülen kırılmalardır. Yapılan araştırmalar ile bu kısıtlamaların en aza indirilmesi hedeflenmektedir. Kullanılan yöntemlerden en önemli iki tanesi ısı işlem ve alaşımlamadır [2,12,20].

Isı işlemin NiTiHf-tabanlı alaşımların mekanik özelliklerini iyileştirmede çok etkili olduğu görülmüştür. Şekil 8' de ısı işlemin mekanik özellikler üzerindeki etkisi görülmektedir. Meng vd. tarafından yapılan çalışmalarda malzeme akma mukavemetinin yapılan ısı işlemler ile ayarlanabildiği bulunmuştur [41] (Şekil 8a).

Diğer taraftan sertlik değerleri de yapılan ısı işlemler ile değiştirilebilmektedir. Şekil 8b'de NiTiHf ve NiTiHfPd alaşımlarının ısı işlem ile değişen Vickers sertlik değerleri görülmektedir. Malzemeler yaklaşık 500-550 oC'de yapılan ısı işlemler ile en yüksek sertlik değerine ulaşmıştır. Diğer taraftan NiTiHfPd alaşımlarının sertlik değerlerinin NiTiHf alaşım sistemine göre genel olarak daha yüksek olduğu görülmektedir.

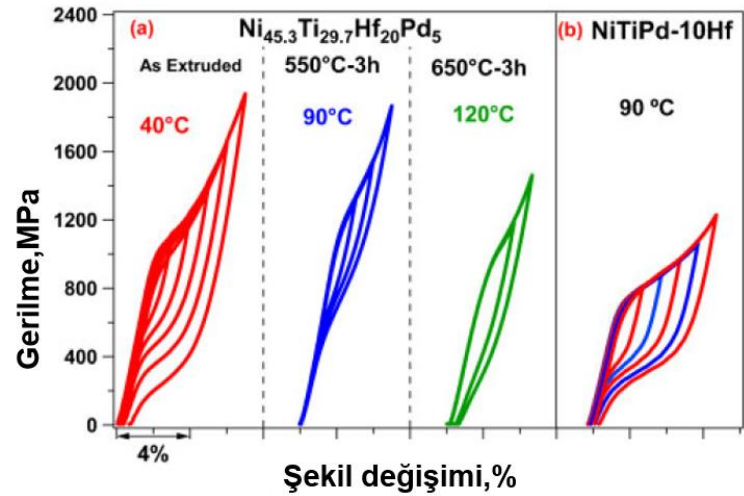
Şekil 9'da NiTiHf-tabanlı alaşımların yük altındaki şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranışları görülmektedir. Şekil 9a, NiTiHf alaşımlarının sabit basma ve çekme yükleri altında gösterdikleri şekil değişimleridir. Eğrilerin yanında belirtilen yükler (ör. 300 MPa) yüksek sıcaklıklarda malzeme üzerine uygulanmış ve alaşımlar uygulanan sabit yük altında termal çevrimlere tabi tutulmuştur. Şekilden de anlaşılacağı gibi % 5'lere ulaşan tersinir şekil değişimi gözlenmiştir.



Şekil 9: NiTiHf-tabanlı alaşımların a) yük altındaki şekil hafıza davranışı ve b) sabit sıcaklıktaki süperelastik davranışı [17,42-43]
(Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 9b ve 9c ise nikelce fakir ve nikelce zengin alaşımlar üzerinde sabit sıcaklık altında gözlenen gerilme-şekil değişimi grafiklerini göstermektedir. Nikelce fakir alaşımın sabit sıcaklıkta deforme olduktan sonra orijinal halini geri kazanamadığı görülmektedir. Bunun nedeni malzemenin sahip olduğu düşük mukavemet değerleridir. Deformasyon sırasında malzeme mikroyapısında dislokasyonlar kolayca oluşmakta ve bunun sonucu olarak tersinir şekil değişimi görülememektedir. Şekil 9c'de ise nikelce zengin alaşımların süperelastik davranışları görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi uygun ısıl işlemler ile güçlendirilmiş malzemede tersinir şekil değişimleri görmek mümkündür. Diğer taraftan mukavemet değerleride nikelce fakir alaşımlara göre daha yüksektir.

NiTiHf-tabanlı alaşımlar içerisinde NiTiHfPd alaşımlarının yüksek mukavemet ve yüksek mekanik histeresiz açısından önemli bir yeri bulunmaktadır. Bu alaşımlar 1000 MPa basma yükleri altında % 3-4 civarı tersinir şekil değişimi gösterebilmektedir. Diğer taraftan 2000 MPa gibi oldukça yüksek basma gerilmeleri altında plastik deformasyonsuz süperelastik davranış gösterebilmektedirler [26]. Şekil 10'da NiTiHfPd alaşımlarının süperelastik davranışları görülmektedir.



Şekil 10: NiTiHfPd alaşımlarının süperelastik davranışları [22,26] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

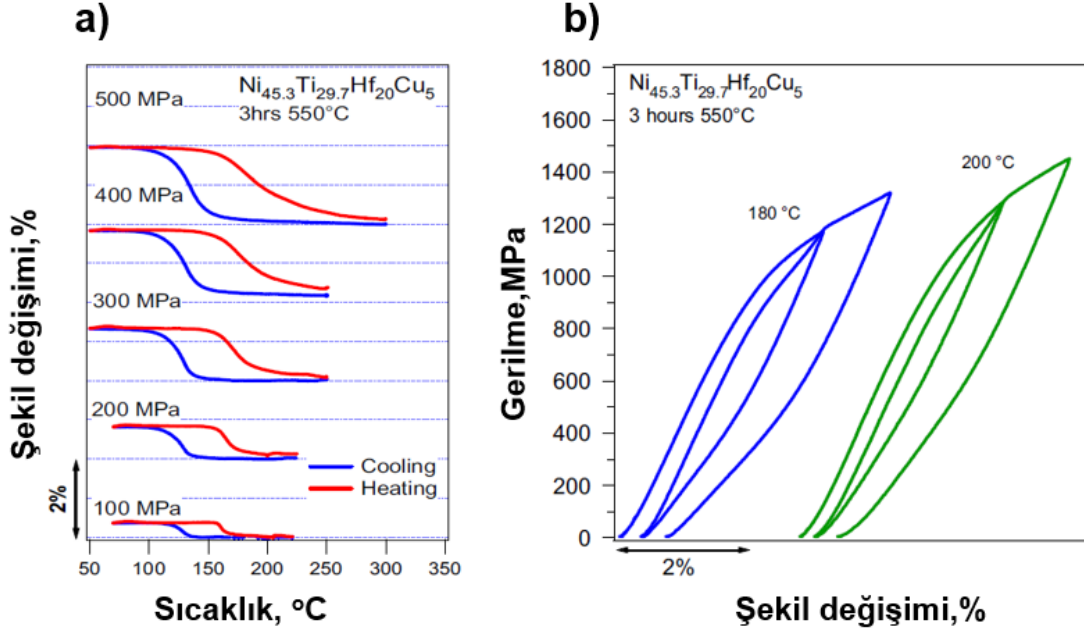
Şekil 10a % 20 Hf içeren NiTiHfPd alaşımlarının ekstrüze edilmiş ve ısıl işleme tabi tutulmuş hallerinde sabit sıcaklıktaki süperelastik davranışlarını göstermektedir. Şekil 10b'de ise % 10 Hf içeren NiTiHfPd alaşımlarının ısıl işlemsiz durumunda yapılan mekanik test sonucu görülmektedir. Alaşımlarda Hf miktarı azaldıkça elde edilen tersinir şekil değişiminin arttığı ancak şekil değişimi görülen gerilme değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Şekil 11'de ise NiTiHfCu alaşımlarının yük altında şekil hafıza davranışı ve sabit sıcaklıkta gerilme-şekil değişimi görülmektedir. NiTiHfCu alaşımlarının ısıl işlemten sonra 500 MPa basma yükü altında yaklaşık % 2 tersinir şekil değişimi

gösterdiği görülmektedir. Diğer taraftan görülen tersinir şekil değişimlerinin hepsi 100 oC'nin üzerindedir [40].

Şekil 11b'de ise sabit sıcaklıkta yapılan mekanik test sonuçları görülmektedir. Ancak bu testlerde NiTiHf ve NiTiHfPd alaşımları gibi tamamen tersinir bir şekil değişimi yoktur. Bunun

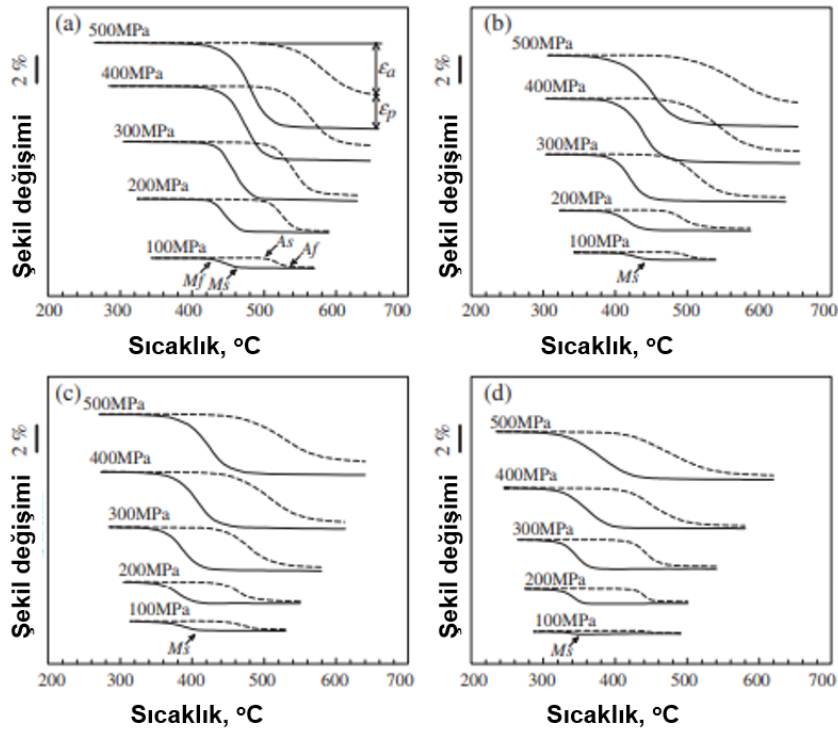
nedenlerinden en önemlileri yapılan ısıl işlem sonrası mikroyapıda mukavemet artırıcı çöktürmelerin oluşmaması ve faz dönüşümü sırasında oluşan histeresiz miktarının fazla olmasıdır. Mikroyapıda çökelti oluşmadığı zaman malzeme güçlenememekte ve süperelastik davranış görülmemektedir.



Şekil 11: NiTiHfCu alaşımlarının a) sabit yük altında şekil hafıza davranışı ve b) sabit sıcaklıkta gerilme-şekil değişimi [40] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 12'de ise NiTiHfNb alaşımlarının sabit yük altındaki şekil hafıza davranışları görülmektedir. Kim vd. tarafından yapılan çalışmada NiTiHf alaşımlarına % 5, % 10 ve % 15 oranında Nb elementi ilave edilmekte ve daha sonrasında alaşım elementinin şekil hafıza davranışı ve soğuk şekillendirilebilme üzerindeki

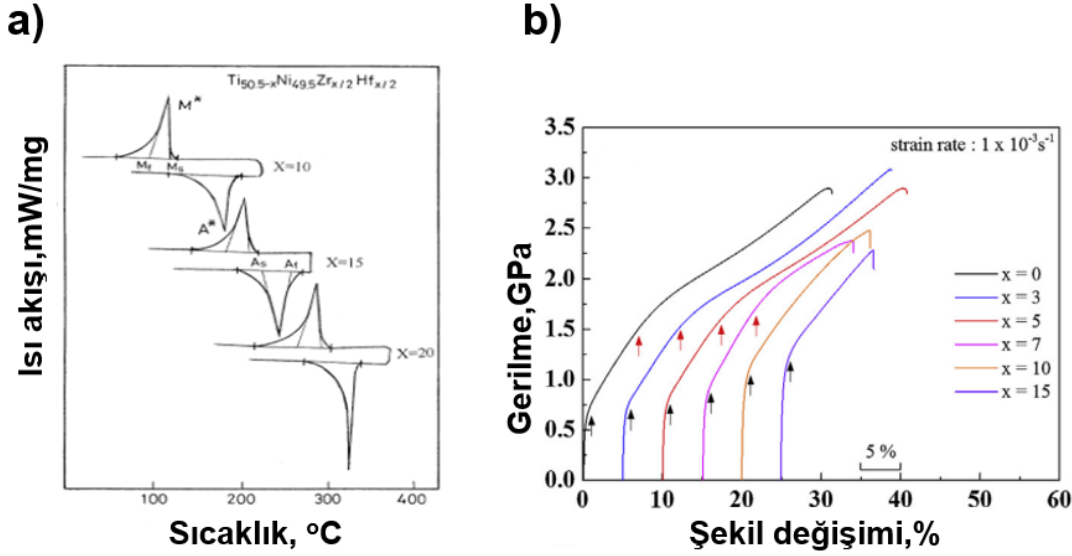
etkisi incelenmiştir. Alaşım sistemine Nb ilavesi arttıkça soğuk şekillendirmenin iyileştiği ve bununla birlikte Şekil 12'de görülen şekil hafıza davranışlarında iyileşme olduğu (kalıcı deformasyon oranının azaldığı) sonucuna varılmıştır [28].



Şekil 12: NiTiHfNb şekil hafızalı alaşımlarının sabit yük altında şekil hafıza davranışları [28] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 13a ise NiTiHfZr alaşımlarının DSC ile ölçülen ısı akışı-sıcaklık grafiklerini göstermektedir. Hsieh vd. tarafından elde edilen sonuçlara göre NiTiHf alaşımlarına % 5, % 7.5 ve %

10 oranlarında yapılan Zr ilaveleri, faz dönüşüm sıcaklıklarını ve sertlik değerlerini artırmıştır [30]. Östenit bitiş sıcaklıkları 320 oC'ın üzerine çıkmıştır.

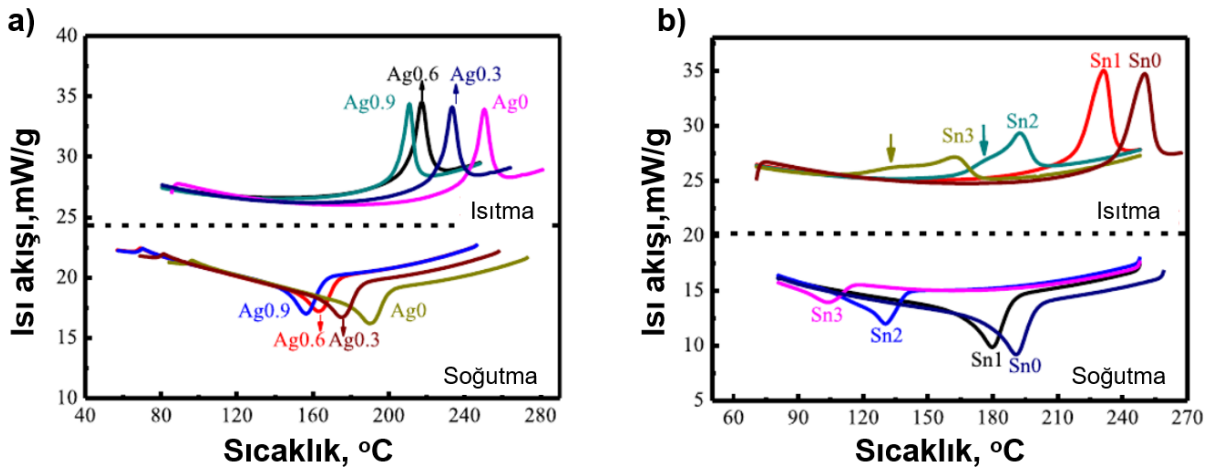


Şekil 13: NiTiHfZr alaşımlarının ısı akışı-sıcaklık grafikleri [30, 44] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Diğer taraftan Hong vd. tarafından Zr alaşım katkısının şekil hafıza ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır [44]. Şekil 13b'de görüldüğü gibi Zr elementinin kompozisyonda artması ile alaşımların akma mukavemetleri artmıştır. Diğer taraftan aynı çalışmada Zr ilave miktarı arttıkça latis parametrelerinin de arttığı belirtilmiştir [44].

Şekil 14'de Ag ve Sn elementlerinin NiTiHf alaşımlarının faz dönüşüm davranışları üzerindeki etkileri görülmektedir [45]. Yi vd. tarafından 2018 yılında yapılan çalışma da Ag ve Sn elementlerinin faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürdüğü görülmüştür. Bu alaşımlar üzerinde bilindiği kadarı ile henüz şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranış incelenmemiştir.

NiTiHfZr dördümlü alaşım sisteminin yük altında şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranışları bilindiği kadarıyla henüz incelenmemiştir.



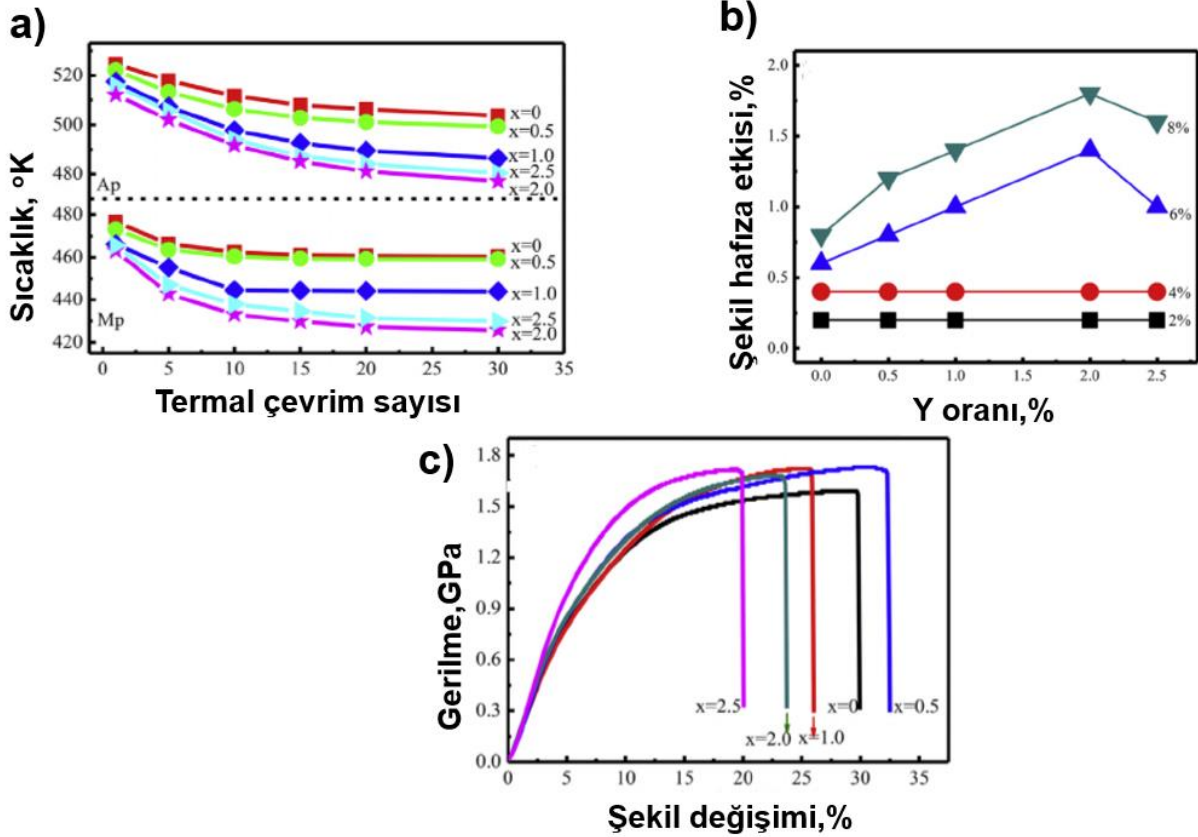
Şekil 14: Ag ve Sn elementlerinin NiTiHf alaşımlarının faz dönüşüm eğrileri üzerindeki etkileri [45] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 15 İtiryum (Y) elementinin NiTiHf şekil hafızalı alaşımları üzerindeki etkilerini göstermektedir [46]. Şekil 15a Y

elementi katkısı ile değişen faz dönüşüm sıcaklıklarını göstermektedir. Görüldüğü gibi Y elementi oranı arttıkça faz

dönüşüm sıcaklıkları düşmüştür. Şekil 15b, Y oranı ile değişen şekil hafıza etkisi değişimini göstermektedir. Yapılan çalışmada şekil hafıza etkisi değişiminin, % 2 Y oranına kadar arttığı daha sonra ise düştüğü görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi Y

oranı % 2 iken % 8 ön deformasyon sonrasında % 2'ye yakın şekil hafıza etkisi görülmektedir.

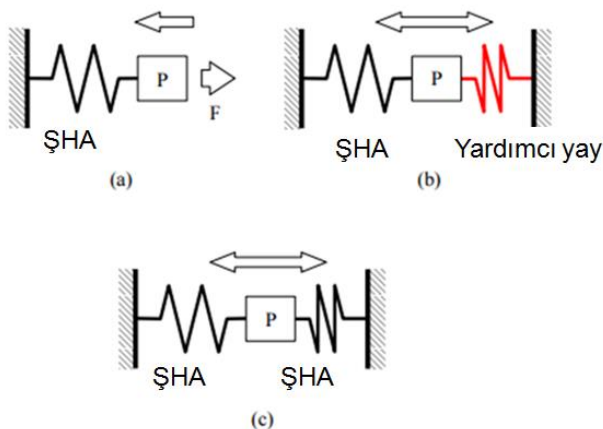


Şekil 15: Y elementinin NiTiHf alaşımlarının şekil hafıza ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri [46] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

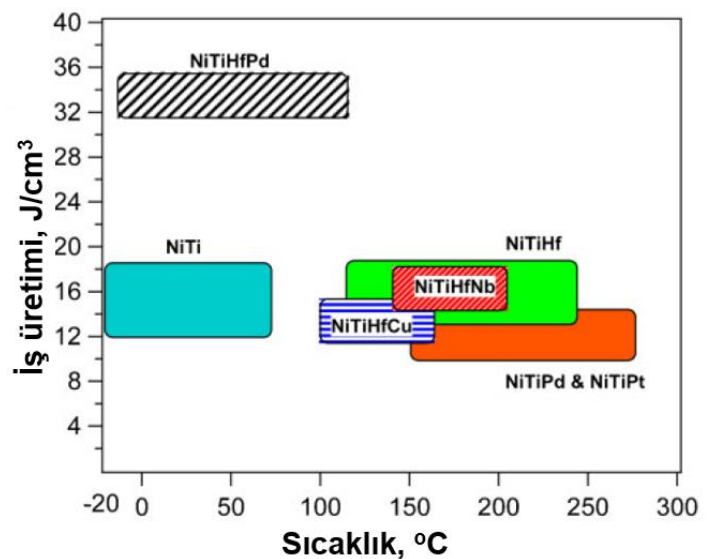
Şekil 15c Y elementi oranına göre gerilme-şekil değişimi grafiğini göstermektedir. Y oranı arttıkça NiTiHfY alaşımlarının akma mukavemetlerinin arttığı görülmektedir.

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanlarında en önemlileri aktüatör ve enerji (ör. Ses, şok dalgaları, titreşim vb.) sönümleme uygulamalarıdır. Şekil 16'da şekil hafızalı alaşımlar kullanılarak tasarlanmış basit aktüatör ve titreşim sönümleme mekanizmaları görülmektedir.

Aktüatör tasarımlarında mekanizmanın çalışacağı sıcaklığın yanında üretebileceği iş de önemli bir parametredir. Mekanizmanın üretebileceği iş ne kadar fazla olursa o kadar ağır yükler hareket ettirilebilir ya da aktüatör boyutları küçültülebilir. Buda kullanıcıya ağırlık tasarrufu ve portatıflık sağlar. Şekil 17a'da NiTiHf-tabanlı ve diğer önemli alaşımların iş üretebilme kapasiteleri ile çalışma sıcaklıkları karşılaştırılmıştır.



Şekil 16: Şekil hafızalı alaşımlar kullanılarak tasarlanan; a) basit bir aktüatör ve titreşim sönümleme mekanizması [47] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)



Şekil 17: NiTi-tabanlı ve NiTiHf-tabanlı bazı önemli alaşımların iş üretim kapasiteleri [48] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil hafızalı alaşımlarda iş üretebilme kapasitesini hesaplama yöntemlerinden en yaygın kullanılanı yük altında elde edilen şekil hafıza eğrilerinde (ör. şekil 12) uygulanan yük ile elde edilen tersinir şekil değişiminin çarpımı şeklindedir. NiTi alaşımlarında üretilen iş yaklaşık 12-18 J/cm³ iken çalışma sıcaklıkları 100 oC'nin altındadır. NiTiHf-Cu,Nb alaşımlarında ise çalışma sıcaklıkları grafikte görüldüğü gibi 100-250 oC arasındadır ve üretilen iş miktarı da 20 J/cm³ ün altındadır. Diğer taraftan NiTiHfPd alaşımlarının çalışma sıcaklıkları NiTi ile NiTiHf-Cu,Nb alaşımları arasında olup yüksek mukavemet ve şekil değişimi miktarlarından dolayı 30 J/cm³ üzerinde iş üretebilmektedir [48]. Bu yönü ile NiTiHfPd alaşımları ortalama sıcaklık ve yüksek mukavemet için oldukça iyi bir alaşım sistemi olarak görülmektedir.

Özet olarak, bilindiği kadarıyla NiTiHf üçlü alaşım sistemine günümüze kadar eklenen dördüncü alaşım elementleri Cu, Nb, Pd, Zr, Ag, Sn ve Y olarak sayılabilir [20]. Derlenen sonuçlardan anlaşılacağı gibi NiTiHf-tabanlı şekil hafızalı alaşımlar yüksek sıcaklık ve yüksek mukavemet uygulamaları için önemli potansiyele sahip alaşım sistemleridir. Bu alaşım sistemlerinin mekanik ve şekil hafıza özellikleri basit ısı işlemleri ile ayarlanabilmektedir. Isıl işlemler yardımı ile mikroyapıda oluşturulan çökeltilerin boyut ve ara mesafeleri ayarlanarak fonksiyonel özellikleri değiştirilebilmektedir. Buda alaşımların kullanım alanlarını oldukça artırmaktadır. Diğer taraftan, bu alaşım sistemlerinin yaygın olarak kullanılabilmesi için çözülmesi gereken bazı kısıtlamalar da bulunmaktadır. Bunlar yüksek kırılgenlik ve düşük çevrimsel kararlılık olarak sıralanabilir. Bu kısıtlamaların çözülmesi ve üretim maliyetlerinin de düşürülmesi ile NiTiHf-tabanlı şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları genişleyecektir.

Kaynaklar

1. Wayman, C.M., Otsuka, K.1998. Shape Memory Materials, Cambridge University Press.
2. Noebe RD, Biles T and Padula SA. 2007. 'NiTi-based high-temperature shape-memory alloys: properties, prospects, and potential applications', in 'Advanced structural materials: properties, design optimization, and applications', (ed. W. O. Soboyejo and T. S.Srivatsan); New York, Taylor & Francis Group.
3. LeBlanc L. 2001. 'Part I – "Smart metals" providing actuation, sealing, and completion functions downhole', Offshore.61 (12), 58.
4. LeBlanc L.2002. 'Part II – "Smart metals" providing actuation, sealing, and completion functions downhole', Offshore.62 (1), 54.
5. Song G, Ma N and Li HN. 2006. 'Applications of shape memory alloys in civil structures', Eng. Struct..28, (9), 1266–1274.
6. Van Humbeeck J. 1999. 'Non-medical applications of shape memory alloys', Mater. Sci. Eng. A, A273, 134–148.
7. Petrini L and Migliavacca F.2011. 'Biomedical applications of shape memory alloys', J. Metall., 501483.

8. El Feninat F, Laroche G, Fiset M and Mantovani D. 2002. 'Shape memory materials for biomedical applications', Adv. Eng. Mater.4, (3), 91–104.
9. Firstov GS, Van Humbeeck J and Koval YN.2006. 'High temperature shape memory alloys problems and prospects', J. Intell. Mater. Syst. Struct.17, (12), 1041–1047.
10. Karaca HE, Kaya I, Tobe H, Basaran B, Nagasako M, Kainuma R, Chumlyakov YI.2013. 'Shape memory behavior of high strength Ni54Ti46 alloys', Mater. Sci. Eng. A. A580, 66–70.
11. Otsuka K and Ren X.2005 'Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys', Prog. Mater. Sci. 50, (5), 511–678.
12. Ma J, Karaman I and Noebe RD.2010. 'High temperature shape memory alloys', Int. Mater. Rev. 55, (5), 257–315.
13. Kockar B, Karaman I, Kim JI and Chumlyakov YI.2006. 'A method to enhance cyclic reversibility of NiTiHf high temperature shape memory alloys', Scr. Mater. 54, (12), 2203–2208.
14. Meng XL, Cai W, Wang LM, Zheng YF, Zhao LC and Zhou LM. 2001. 'Microstructure of stress-induced martensite in a Ti- Ni-Hf high temperature shape memory alloy', Scr. Mater..45, (10), 1177–1182.
15. Meng XL, Cai W, Fu YD, Li QF, Zhang JX and Zhao LC.2008. 'Shape-memory behaviors in an aged Ni-rich TiNiHf high temperature shape-memory alloy', Intermetallics. 16, (5), 698–705.
16. Meng XL, Cai W, Chen F and Zhao LC.2006. 'Effect of aging on martensitic transformation and microstructure in Ni-rich TiNiHf shape memory alloy', Scr. Mater. 54, 1599–1604.
17. Karaca HE, Saghalian SM, Ded G, Tobe H, Basaran B, Maier HJ, Noebe RD and Chumlyakov YI. 2013. 'Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy', Acta Mater., 61, (19), 7422–7431.
18. Santamarta R, Arro' R, Pons J, Evirgen A, Karaman I, Karaca HE and Noebe RD.2013. 'TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni- Ti-Hf and Ni-Ti-Zr shape memory alloys', Acta Mater. 61,(16), 6191–6206.
19. Karaca HE, Saghalian SM, Basaran B, Bigelow GS, Noebe RD and Chumlyakov YI.2011. 'Compressive response of nickel-rich NiTiHf high-temperature shape memory single crystals along the [1 1 1] orientation', Scr. Mater. 65, (7), 577–580.
20. Karaca,H.E.,Acar,E.,Tobe,H. and Saghalian,S.M.2014. "NiTiHf-based shape memory alloys", Mater. Sci. Technol., 30;1530–1544.
21. Acar E, Karaca HE, Basaran B, Yang F, Mills MJ, Noebe RD and Chumlyakov YI.2013. 'Role of aging time on the microstructure and shape memory properties of NiTiHfPd single crystals', Mater. Sci. Eng. A. A573, 161–165.
22. Acar E, Karaca HE, Tobe H, Noebe RD and Chumlyakov YI.2013. 'Characterization of the shape memory properties of a Ni45?3Ti39?7Hf10Pd5 alloy', J. Alloys Compd. 578, 297–302.
23. Karaca HE, Acar E, Basaran B, Noebe RD, Bigelow GS, Garg A, Yang F, Mills MJ and Chumlyakov YI.2012. 'Effects of aging on [111] oriented NiTiHfPd single crystals under compression', Scr. Mater.67, (7–8), 728–731.

24. Acar E, Ozbulut OE and Karaca HE. 2015. Experimental investigation and modeling of the loading rate and temperature dependent superelastic response of a high performance shape-memory alloy, *Smart Mater. Struct.*, (24/7), 75020.
25. Acar E. 2015. Dynamic mechanical response of a Ni45.7Ti29.3Hf20Pd5 alloy, *Materias Science and Engineering A*, (633) 169-175.
26. Karaca HE, Acar E, Ded GS, Basaran B, Tobe H, Noebe RD, Bigelow G and Chumlyakov YI.2013. 'Shape memory behavior of high strength NiTiHfPd polycrystalline alloys', *Acta Mater.* 61, (13), 5036–5049.
27. Karaca HE, Acar E, Basaran B, Noebe RD and Chumlyakov YI.2012. 'Superelastic response and damping capacity of ultrahigh-strength [111]-oriented NiTiHfPd single crystals', *Scr. Mater.* 67, (5), 447–450.
28. Kim HY, Jinguu T, Nam TH and Miyazaki S.2011. 'Cold workability and shape memory properties of novel Ti–Ni–Hf–Nb high-temperature shape memory alloys', *Scr. Mater.* 65, (9), 846–849.
29. Liang XL, Chen Y, Shen HM, Zhang ZF, Li W and Wang YN.2001. 'Thermal cycling stability and two-way shape memory effect of Ni-Cu-Ti-Hf alloys', *Solid State Commun.* 119, (6), 381–385.
30. Hsieh SF and Wu SK.2000. 'Martensitic transformation of quaternary Ti50?5-XNi49?5ZrX/2HfX/2 (X50–20 at.%) shape memory alloys', *Mater. Charact.* 45, (2), 143–152.
31. Besseghini S, Villa E and Tuissi A.1999 'Ni-Ti-Hf shape memory alloy: effect of aging and thermal cycling', *Mater. Sci. Eng. A.* A273–A275, 390–394.
32. Angst DR, Thoma PE and Kao MY.1995. 'The effect of Hafnium content on the transformation temperatures of Ni49Ti51-xHfx shape memory alloy', *J. Phys. IV, Colloq.* C8, 747–752.
33. Abu Judom D, Thoma PE, Kao MY and Angst DR.1992. 'High transformation temperature shape memory alloy', US patent 5,114,504.
34. Wang YQ, Zheng YF, Cai W and Zhao LC.1999. 'The tensile behavior of Ti36Ni49Hf15 high temperature shape memory alloy', *Scr. Mater.* 40, (12), 1327–1331.
35. Zarinejad M and Liu Y.2010. 'Dependence of transformation temperatures of shape memory alloys on the number and concentration of valence electrons', in 'Shape memory alloys: manufacture, properties and applications', (ed. H. R. Chen), 339– 360; Hauppauge, NY Science Publishers.
36. Meng XL, Cai W, Lau KT, Zhao LC, Zhou LM.2005. 'Phase transformation and microstructure of quaternary TiNiHfCu high temperature shape memory alloys', *Intermetallics.* 13, (2), 197–201
37. Zarinejad M, Liu Y and Tong Y.2009. 'Transformation temperature changes due to second phase precipitation in NiTi-based shape memory alloys', *Intermetallics.* 17, (11), 914–919.
38. Zarinejad M and Liu Y.2008. 'Dependence of transformation temperatures of NiTi-based shape-memory alloys on the number and concentration of valence electrons', *Adv. Funct. Mater.* 18, (18), 2789–2794.
39. Potapov PL, Shelyakov AV, Gulyaev AA, Svistunov EL, Matveeva NM and Hodgson D.1997 'Effect of Hf on the structure of Ni-Ti martensitic alloys', *Mater. Lett.* 32, (4), 247–250.
40. Karaca HE, Acar E, Ded GS, Saghaian SM, Basarab B, Tobe H, Kok M, Maier HJ, Noebe RD, Chumlyakov YI. 2015. Microstructure and transformation related behaviors of a Ni45.3Ti29.7Hf20Cu5 high temperature shape memory alloy", *Mater. Sci. Eng. A.* ,627; 82–94
41. Meng XL, Zheng YF, Wang Z and Zhao LC.2000. 'Effect of aging on the phase transformation and mechanical behavior of Ti36Ni49Hf15 high temperature shape memory alloy', *Scr. Mater.* 42, (4), 341–348.
42. Meng XL, Cai W, Zheng YF, Tong YX, Zhao LC and Zhou LM.2002. 'Stress-induced martensitic transformation behavior of a Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloy', *Mater. Lett.* 55, (1–2), 111–115.
43. Bigelow GS, Garg A, Padula II SA, Gaydos DJ and Noebe RD.2011. 'Load-biased shape-memory and superelastic properties of a precipitation strengthened high-temperature Ni50?3Ti29?7Hf20 alloy', *Scr. Mater.* 64, (8), 725–728.
44. Hong SH, Kim JT, Park HJ, Kim YS, Suh JY, Na YS, Lim KR, Shim CH, Park JM, Kim KB. 2017. 'Influence of Zr content on phase formation, transition and mechanical behavior of Ni-Ti-Hf-Zr high temperature shape memory alloys'. *Journal of Alloys and Compounds*, 692; 77-85
45. Yi X, Pang G, Sun B, Meng X, Cai W. 2018. 'The microstructure and martensitic transformation behaviors in Ti-Ni-Hf -X (Ag, Sn) high temperature shape memory alloys'. *Journal of Alloys and Compounds.* 756;19-25.
46. Yi X, Gao W, Meng X, Gao Z, Cai W, Zhao L. 2017. 'Martensitic transformation behaviors and mechanical properties of (Ti36Ni49Hf15)100-xYx high temperature shape memory alloys'. *Journal of Alloys and Compounds.*705;98-104.
47. Huang,W.,1998. 'Shape Memory Alloys and their Application to Actuators for Deployable Structures'. PhD Dissertation ,University of Cambridge.
48. Acar, E.2014.'Precipitation, orientation and composition effects on the shape memory properties of high strength NiTiHfPd alloys', PhD Dissertation, University of Kentucky.



InGaN/GaN LED Yapıların Mozaik Yapı Analizi

İlknur Kars Durukan^{1*}, Mustafa Kemal Öztürk^{1,2}, Süleyman Özçelik^{1,2}, Ekmel Özbay³

¹ Department of Physics, Faculty of Sciences, Gazi University, Ankara, Turkey

² Photonics Research Center, Gazi University, Ankara, Turkey

³ Department of Physics, Bilkent University, Bilkent, Ankara, Turkey

(İlk Geliş Tarihi 31 Mayıs 2018 ve Kabul Tarihi 15 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.429153)

Öz

Bu çalışmada, MOCVD yöntemi ile üretilen InGaN/GaN ışık yayan diyot (LED) yapılarının mozaik yapıları analiz edildi. Safir alttaş üzerine biriktirilen, farklı In kompozisyonuna sahip InGaN/GaN bariyer tabakasının mozaik yapı üzerine etkisi Yüksek Çözünürlü X Işını Kırınımı (HR-XRD) yöntemi ile karakterize edildi. Amacımız mozaik yapı hesaplarından yararlanarak LED yapısının kalitesini arttırmaktır. Günümüzde LED'lerin geniş bir kullanım alanına sahip olmasından dolayı sektörde büyük bir pazar payı bulunmaktadır. Özellikle InGaN gibi, GaN bazlı LED'ler arsenik bazlı LED'lerden daha yüksek güç, sıcaklık ve frekans aralıklarında çalışabilirler. Ancak GaN tabanlı LED'ler hala yüksek kusur yoğunluklarına sahiptir. Bu nedenle çalışmalarımızda mozaik yapı analizi yapıldı. Hesaplamalarımızda Vegard ve William Hall yarı deneysel metotları kullanıldı. Kompozisyonun, kenar ve vida türü kusurların azalmasına yol açan önemli bir faktör olduğunu söyleyebiliriz.

Anahtar kelimeler: LED yapılar, mozaik yapı analizi, XRD, MOCVD.

Mosaic Structure Analysis of InGaN / GaN LED Structures

Abstract

In this study, Mosaic structures of InGaN / GaN light emitting diode (LED) structures produced by MOCVD method were analyzed. The effect of the InGaN / GaN barrier layer deposited on the sapphire substrate on the mosaic structure characterized by high resolution X-ray diffraction (HR-XRD) method. Our aim is to increase the quality of the LED structure by taking advantage of the mosaic structure calculations. Today, LEDs have a large market in the industry for the reason that they have a wide use. In particular, GaN-based LEDs, such as InGaN, operate at higher power, temperature and frequency ranges than arsenic-based LEDs. But GaN-based LEDs still have high defect densities. For this reason, we performed mosaic structure analysis in our work. In our calculations, Vegard and William's Hall quasi-experimental methods were used. We can say that the composition is an important factor leading to the reduction of edge and screw type defects.

Key words: LED structures, mosaic structure analysis, XRD, MOCVD.

¹ Sorumlu Yazar: Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, Teknikokullar/Ankara, ilknurdurukan@gazi.edu.tr

1. Giriş

Işık yayan diyotlar 1907 yılında icat edilmiş ve kullanılmaya başlamıştır. Ancak LED lerin ticari hale gelmesi 1960 lı yılların sonunu bulmuştur. İlk LED' ler çok küçük yoğunlukta ve düşük enerjili fotonlar yayabilen (kızılötesi ve kırmızı renkte ışık) diyotlardı. Bu diyotlar gösterge ışıklarında ikaz ve işaret verici olarak kullanılıyordu. Kırmızı LED'e ilave olarak sarı, son dönemlerde ise GaN gibi yarı iletken alaşım malzemeler kullanılarak mavi renkli ışık yayabilen LED'ler geliştirildi. Özellikle, Katkılı / katkısız Galyum Nitrat (GaN) geniş spektral aralıkta çalışma özelliğine sahip olmasının yanında yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle III-V yarı iletkenlere kıyasla yaygın olarak kullanılmaktadır [1,2]. Heteroepitaksiyal büyütmelede, GaN bazlı ışık yayan diyot (LED) katmanları esas olarak metal-organik kimyasal Buhar biriktirme tarafından sentezlenir [3,4]. Ancak, GaN ve farklı alttaşlar arasındaki termal genleşme katsayısı ve mismatch yüksek kaliteli filmlerin elde edilmesini engeller [5-7]. Dolayısıyla bu durum LED yapılarının verimliliğini ve dayanıklılığını etkiler. Büyüme sırasında, alttaş ve LED katmanları arasındaki tutarsızlık yüksek dislokasyon yoğunluklarına (10^7-10^{11} cm⁻²), yapıda zorlama, gerilme ve mozaik kusurlara sebebiyet vermektedir [8,9].

Bizim çalışmamızda, iki farklı LED çoklu kuantum kuyu yapısı c yönelimli safir (001) alttaş üzerine biriktirildi. Mozaik yapı parametreleri HR-XRD ile elde edildi ve farklı In oranı parametresinin yapıdaki kusur yoğunluğu üzerindeki etkileri tartışıldı.

2. Deneysel Şartlar

LED Çoklu kuantum kuyu (Multi Kuantum Well=MQW) yapılar c yönelimli safir (001) alttaş üzerine AlN/GaN çekirdek tabakası Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD) yöntemi ile büyütüldü. Büyütme işlemi boyunca reaktör basıncı sabit tutuldu. MQW yapı büyütülmeden önce AlN/GaN tampon tabakası üretilmiş ve daha sonra n-tipi GaN-Si tabakası büyütülmüştür. Örnek 5-periyotlu In_xGa_{1-x}N tabakası içermektedir. Daha sonra GaN aktif tabakası büyütülmüştür. En üst tabaka Mg katkı p-tipi GaN biriktirilmiştir. Ayrıca, blok tipi tabaka için p-tipi AlN kullanılmıştır. Birinci (örnek A) ve ikinci (örnek B) örneklerin kalınlıkları 14.707 nm ve 13.386 nm dir. Örnek A ve B nin In oranları ise % 9.658 ve % 16.396 dir. Örneklerin yapısal özellikleri ve kusur analizi HR-XRD tekniği ile karakterize edildi.

p-blok tipi tabaka	GaN
InGaN/GaN bariyer tabakası	InGaN
	GaN
n ⁺ kontak	GaN
Tampon tabaka	AlN/GaN
Çekirdek	AlN/GaN
Alttaş	Safir

Şekil 1: LED yapılarının şematik görüntüsü

3. Sonuçlar ve Tartışma

Tablo 1 de Örnek A ve B nin GaN tabakalarının (002), (004), (006), (102) ve (121) düzlemlerinin teta ve FWHM (ortalama yarı genişlik) değerleri verilmektedir. (002), (004), (006) düzlemleri hegzagonal kristal yapının düzlemleridir [10]. Hegzagonal yapıların yapı kalitesi ve kusur özellikleri talodaki veriler aracılığıyla analiz edilebilir. In_xGa_{1-x}N tabakasının kalitesi, GaN tabakası aktif tabaka olduğu için, GaN tabakasına oldukça bağlıdır [11]. Tablo 1 incelendiğinde, A ve B örneği için (002) düzleminde FWHM değerlerinin birbirine çok yakın olduğunu, diğer simetrik (004) ve (006) düzlemlerinde ise B örneğinin, A örneğine göre FWHM değerinin daha düşük olduğunu görmekteyiz. Bu durum bize yüksek In oranına sahip B örneğinin A örneğine göre yapı kalitesinin daha iyi olduğu sonucunu göstermektedir. Aynı tablodan asimetrik düzlemleri olan (102) ve (121) düzlemleri incelendiğinde yine A örneğinin FWHM değeri B örneğinden yüksek olduğu görülmektedir. Asimetrik düzlemler, simetrik düzlemlerle aynı davranışı gösterdiğinden aynı şekilde B örneğinin yapı kalitesinin A örneğinden daha iyi olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Tablo 1: A ve B örnekleri için GaN tabakalarının (002), (004), (006), (102) ve (121) düzlemlerinin teta ve FWHM değerleri

Örnek A			Örnek B		
(hkl)	θ	FWHM	(hkl)	θ	FWHM
(002)	17.497	0.063	(002)	17.328	0.057
(004)	36.677	0.101	(004)	36.466	0.062
(006)	63.152	0.238	(006)	62.955	0.078
(102)	24.037	0.311	(102)	24.049	0.105
(121)	48.833	0.466	(121)	48.818	0.136

Leszczynski ve ark. yaptığı çalışmada yüksek çözünürlüklü XRD kırınımı kullanılarak homoepitaksiyel GaN' ın strainsiz örgü parametreleri a: 3.187 Å şeklinde bulunmuştur [12]. Bizim çalışmamızda ise a parametresi A ve B örnekleri için sırasıyla 3.298 Å ve 3.189 Å olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada c: 5.185 Å olarak bulunmuştur [12]. Bizim çalışmamızdaki c parametresi ise yine A ve B örnekleri için 5.108 Å ve 5.179 Å olarak bulunmuştur.

LED yapıya ait a ve c zorlama değerleri, a ve c örgü parametreleri kullanılarak elde edilebilir. Zorlamanın sayısal değeri, zorlamanın türüne göre negatif veya pozitif olabilmektedir. Eğer değer pozitif ise zorlama germe şeklinde, negatif ise sıkıştırma şeklindedir [13]. Yapının a-yönündeki zorlama değerleri A örneği için 3.43×10^{-2} Å ve B örneği için 4.41×10^{-5} Å dır. A örneğinin a-yönündeki zorlama değeri, B örneğinden daha yüksek olduğu ve ayrıca zorlama türünün germe şeklinde olduğu görülmektedir. LED örneklerindeki c yönündeki zorlama değerleri A ve B örnekleri için 14.7×10^{-3} Å ve 1.07×10^{-3} Å değerlerinde olup, zorlamanın türü sıkıştırma şeklindedir.

Biaksial (çift eksenli) zorlama ve hidrostatik (hacimsel) zorlama değerleri, zorlama ve yarıdeneysel denklemler ($\epsilon_c = \epsilon_c^b + \epsilon_h$ ve $\epsilon_a = \epsilon_a^b + \epsilon_h$) kullanılarak hesaplandı.

Nokta türü kusurlar, hidrostatik zorlamaya sebep olur. GaN yapısındaki hidrostatik zorlama N_{Ga},Ga_N yerdeğişim tipi

nokta kusurlar, N_i ve Ga_i ara yer tipi nokta kusurlar ve V_N ve V_{Ga} boşluk tipi kusurlardan oluşur. Ga atomunun kovalent yarıçapı N atomundan oldukça geniştir. Bu nedenle yapıda Ga_N , Ga_i ve N_i tipi kusur varsa yapıda örgü genişlemesi olur, N_{Ga} , V_{Ga} ve V_N tipi kusur varsa yapıda örgü daralması oluşur. B örneğinin hidrostatik zorlama değeri (-0.68×10^{-3}), A örneğinden (2.29×10^{-3}) daha küçüktür. Hidrostatik zorlama değerinin mutlak değeri önemlidir. Negatif işaret olması yapı üzerinde sıkıştırma etkisi olduğunu ve ayrıca N_{Ga} , V_{Ga} ve V_N tipi kusurların olduğunu göstermektedir [14].

Biaksial zorlama, hidrostatik zorlamadan farklıdır. Örgü parametreleri düzlemde eşit şekilde genişler. Heteroepitaksiyel filmlerdeki stres biaksiyeldir [15-19]. GaN/Al_2O_3 heteroyapılarındaki aratabakalar ve alttaş örgü parametrelerinin arasındaki örgü uyumsuzluğu tarafından oluşturulan gerilme biaksialdır. c ve a yönündeki biaksial zorlama ϵ_c^b şeklinde verilir. Hidrostatik zorlama ise ϵ_h ,

$$\epsilon_h = \frac{1-\nu}{1+\nu} \left(\epsilon_c + \frac{2\nu}{1-\nu} \epsilon_a \right) \quad [1]$$

$$\nu = \frac{c_{13}}{c_{13}+c_{33}} \quad [2]$$

ν poisson oranıdır, c_{13} ve c_{33} GaN'nin elastik sabitleridir. Brillion saçılması ölçümleri ile elde edilen c_{13} ve c_{33} elastik sabitlerinin değerleri Wright tarafından hesaplanmıştır [20]. GaN için bu değerler $c_{13} = 106 \text{ GPa}$ ve $c_{33} = 398 \text{ GPa}$ dir. a-yönündeki biaksiyel zorlama değerleri A örneği için 3.20×10^{-2} ve B örneği için 7.24×10^{-4} olarak bulunmuştur. c-yönündeki biaksiyel zorlama değerleri ise A örneği için -1.70×10^{-2} ve B örneği için 3.9×10^{-4} olarak bulunmuştur. a-yönündeki biaksiyel zorlamanın türü gerilme iken c-yönündeki ise sıkışma şeklindedir. Biaksiyel zorlama, soğutma süreci boyunca farklı tip dislokasyonlar nedeniyle oluşur.

Gerçekte heteroepitaksiyel yapılarda baskın olan stress biaksiyeldir. Biaksiyel stresin temel nedeni ise aratabaka ve alttaş arasındaki örgü uyumsuzluğudur. GaN tabakasındaki biaksiyel stress

$$\sigma_f = M_f \epsilon_a^b \quad [3]$$

ifadesi ile verilir. Burada M_f biaksiyel elastik modülüdür. M_f ise

$$M_f = c_{11} + c_{12} + 2 \frac{c_{13}^2}{c_{33}} \quad [4]$$

ile verilir. c_{ij} değerleri kullanılarak [14] $M_f = 478.5 \text{ GPa}$ olarak bulunmuştur. LED örneklerinin düzlem içi biaksiyel zorlama değerleri A örneği için 15.33 iken B örneği için 0.34 olarak hesaplanmıştır. In oranı arttıkça düzlem içi biaksiyel zorlama değeri azalmıştır.

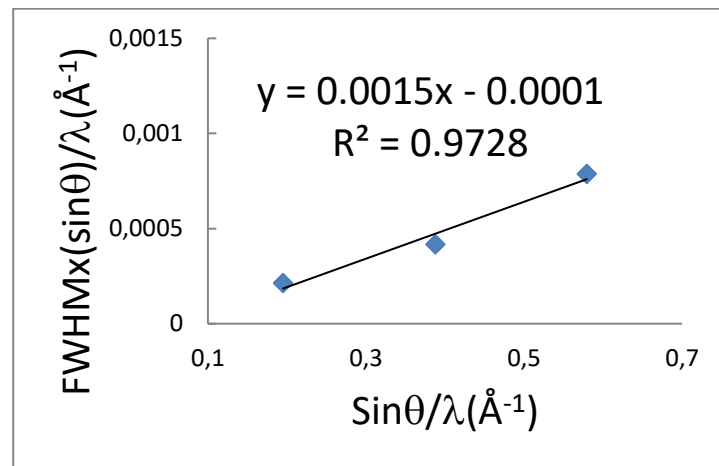
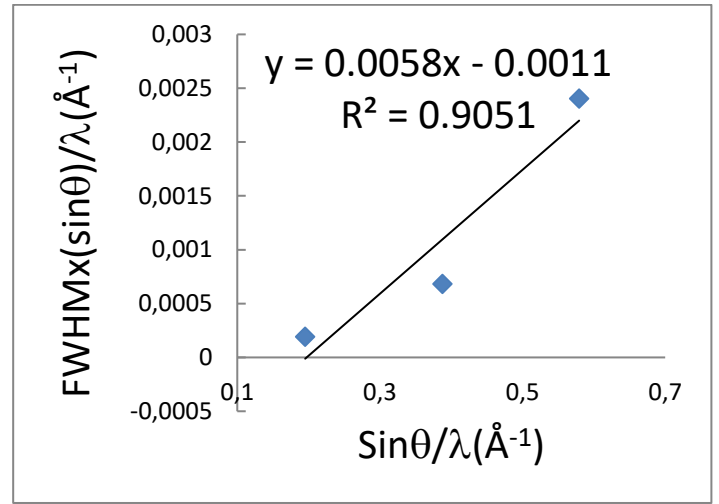
Epitaksiyel tabakaların kusur yoğunluğu mozaik model ile açıklanmıştır. Bu model ile dört parametre Tilt (eğim) ve twist (burkulma) açıları ve Yanal-dikey kristal uzunlukları tanımlanır. Tilt ve twist açıları, kristalografik yönelimin açılal

dağılımını belirler. Dikey ve yanal kristal uzunlukları, mozaik blok büyüklüğü hakkında bilgi verir [21].

Yatay mozaik uzunluğu ve eğim açısı (002), (004) ve (006) hegzagonal miller düzlemleri kullanılarak William-Hall yönteminin grafiği çizilerek bulundu (Şekil 2) [22,23]. Grafiğin eğiminden eğim açısı bulundu. A örneği için eğim açısı 0.0058 bulunurken, B örneği için 0.0015 olarak bulundu. Grafiğin y eksenini kestiği noktadan y_0 belirlenerek yatay mozaik uzunluğu

$$L_u = \frac{0.9}{2y_0} \quad [5]$$

denklemleri kullanılarak bulunur. A örneği için yatay mozaik uzunluğu 4.95×10^{-4} bulunurken, B örneği için 0.45×10^{-4} olarak bulundu. A örneğinin R^2 uyum değeri 0.9051 iken, B örneğinin R^2 uyum değeri 0.9728 olarak bulundu. Bu değerlerin makededeki sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca; B örneğinin LED yapılar için daha uygun olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 2: LED yapıların William Hall grafikleri

A ve B örneklerinin vida ve kenar tipi kusur değerleri hesaplandı. Vida tipi kusur değerleri aşağıdaki denklem ile bulunur.

$$K_{vida} = \frac{\text{eğim açısı}^2}{4.35|b|^2} \quad [6]$$

Denklemdaki b Burger vektör uzunluğudur ve değeri 0.519 dur. A ve B örneklerinin vida tipi kusur değerleri 8.75×10^5 ve 5.85×10^4 dir.

Kenar tipi kusur değerleri aşağıdaki denklem ile verildi. Denklemdaki b Burger vektör uzunluğudur ve değeri 0.039 dur. L_{II} ise yatay mozaik uzunluğudur.

$$K_{kenar} = \frac{\text{burkulma açısı}}{2.1|b|L_{II}} \quad [7]$$

A ve B örneklerinin kenar tipi kusur değerleri 2.99×10^9 ve 8.69×10^7 dir. Her iki tip kusur yoğunluğunda In oranı arttıkça kusur yoğunluğunun azaldığı görülmektedir.

4. Tartışma

LED Çoklu kuantum kuyu (Multi Kuantum Well=MQW) yapılar c yönelimli safir (001) alttaş üzerine AlN/GaN çekirdek tabakası Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD) yöntemi ile büyütüldü. LED üretiminde sıklıkla kullanılan bu yapıların, In oranının artışı ile mozaik yapılarındaki etki incelendi. In oranının artışı ile zorlama etkisinin ve kenar-vida dislokasyon yoğunluğunun azaldığı sonuçlarına varıldı. In oranı % 16.396 olan B örneğinin LED yapılar için daha uygun olduğu görüldü.

Referanslar

- [1] Cho, H.K., Lee, J.Y., Yang, G.M., Kim, C.S., 2001. Appl. Phys. Lett. 79 (2), 215–217.
- [2] Colby, R., Liang, Z., Wildeson, I.H., Ewoldt, D.A., Sands, T.D., García, R.E., Stach, E.A., 2010. Nano, 10 (5), 1568–1573.
- [3] Chang, S.J., Lin, Y.C., Su, Y.K., Chang, C.S., Wen, T.C., Shei, S.C., Ke, J.C., Kuo, C.W., Chen, S.C., Liu, C.H., 2003. Solid-State Electron., 47 (9), 1539–1542.
- [4] S. Hu, S. Liu, Z. Zhang, H. Yan, Z. Gan, H. Fang, 2015. J. Cryst. Growth, 415, 72–77.
- [5]. Öztürk, M. K., Arslan, E., Kars, İ., Özçelik, S., Özbay, E., 2013. Mater. Sci. in Semi.Pro., 16, 83–88.
- [6] Arslan, E., Ozturk, M.K., Ozcelik, S., Özbay, E., 2009. Current Applied Physics, 9 (2), 472–477.
- [7] Huang, L., Liu, F., Zhu, J., Kamaladasa, R., Preble, E.A., Paskova, T., Evans, K., Porter, L., Picard, Y.N., Davis, R.F., 2012. J. Cryst. Growth, 347 (1), 88–94.
- [8] Hu, Y.-L., Krämer, S., Fini, P.T., Speck, J.S., 2012. Appl. Phys. Lett., 101 (11), 112102–112105.
- [9] Lobanova, A.V., Kolesnikova, A.L., Romanov, A.E., Karpov, S.Y., Rudinsky, M.E., Yakovlev, E.V., 2013. Appl. Phys. Lett., 103, 15.
- [10] Kars Durukan, İ., Öztürk, M.K., Çörekçi, S., Tamer, M., Baş, Y., Özçelik, S. and Özbay, E., 2017. J. Nanoelectron. Optoelectron. 12, 109-117.
- [11]. Kars Durukan, İ., Öztürk, M. K., Özçelik, S., and Özbay, E., 2017. Politeknik Dergisi, 20(3), 531-536.

[12] Leszczynski, M., Teisseyre, H., Suski, T., Grzegory, I., Bockowski, M., Jun, J., Pakula, K., Baranowski, J.M., Foxon, C.T. and Cheng, T.S., 1996. Applied Physics Letters, 69,73.

[13] Cho, S. I., Chang, K. and Kwon, M. S., 2007. Journal of Materials Science, 42, 3569–3572.

[14] Harutyunyan, V.S., Aivazyan, A.P., Weber, E.R., Kim, Y., Park, Y., Subramanya S.G., 2001. Journal of Physics D: Applied Physics, 34, A35.

[15] Kisielowski, C., Kruger, J., Ruvimov, S., Suski, T., Ager, J. W., Jones, E., Liliental-Weber, Z., Rubin, M., Weber, E. R., Bremser, M.D. and Davis, R. F., 1996. Physical review B, 54, 17745.

[16] Kisielowski, C., 1999. Semiconductors and Semimetals, 57, 275-317.

[17] Perry, W. G., Zheleva, T., Bremser, M. D., Davis, R. F., Shan, W. and Song, J. J., 1997. Journal of Electronic Materials, 26, 224.

[18] Skromme, B. J., Zhao, H., Wang, D., Kong, H. S., Leonard, M. T., Bulman, G. E. and Molnar, R. J., 1997. Applied Physics Letters, 71, 829.

[19] Cetin, S. S., Öztürk, M. K., Özçelik, S., Özbay, E., 2012. Crystal Research and Technology, 47, 824– 833.

[20] Polian, A., Grimsditch, M. and Grzegory, I., 1996. Journal of Applied Physics, 79, 3343.

[21] Kars Durukan, İ., Akpınar, Ö., Avar, C., Gultekin, A., Öztürk, M. K., Özçelik, S., and Özbay, E., 2018. J. Nanoelectron. Optoelectron., 13, 331–334.

[22] Metzger, T., Höppler, R., Born, E., Ambacher, O., Stutzmann, M., Stömmer, R., Schuster, M., Göbel, H., Christiansen, S., Albrecht, M. and Strunk, H.P., 1998. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects, 77,1013.

[23] Williamson, G. K. and Hall, W. H., 1953. Acta Metallurgica, 1, 22.



The Assessment and Comparison of Health Information Systems in Turkey and in the World

Menekşe Kılıçarslan^{1*}

¹ İstanbul Aydın University, Health Management Department, İstanbul, Turkey

(This article is presented orally in International Conference on Social and Related Sciences (ICSoReS 2017))

(First received 26 September 2018 and in final form 15 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.459456)

Abstract

Today, developments in the information Technologies not only have enabled information to grow and spread but also have increased the global competition. Businesses should follow the information technologies more than ever to keep up and continue their existences. The voters involved in the political decision-making mechanism are politicians, bureaucrats, groups violate existing legal religious moral and cultural norms in the society by providing private benefits. (1) Businesses, which provide health services, also get involved in this competition and knowledge of these businesses has grown rapidly with legal obligations and relations with the insurance companies, hospitals and healthcare organizations, and they have become unwieldy and costly. The development of information technologies helps management level make best decisions in this competition environment. Health information systems have importance in terms of the evaluation of data; determining the failing points of the system on time; determining policies regarding health; determining the priorities and problems of health sector; providing the best health services; monitoring income and expenses; proper mobilisation of resources; giving information to hospital administration to make strategic decisions and accessing the information in an effective and rapid way. In addition, with the effective use of information systems both in the world and in Turkey, it is aimed to avoid the waste of efforts and time of patients and health professionals, find a solution health management process and increase the financial productivity. Increase in the expectations of patients about health services, fulfilling the legal obligations and necessities such as providing the expected quality lead to a rapid increase in the hospital operation expenses. Regional differences have been tried to be solved with these agencies. (2) Healthcare organizations resort the integration of information technologies and information systems to balance between service quality and costs and increase effectively and efficiently the management performance. In this study, health information systems in Turkey and in the world will be analysed by making a literature review.

Keywords: Hospital 1, Information System 2, Health Information System 3.

1. Introduction

Most of the businesses use information technologies and information systems to increase service quality, productivity levels, their efficiencies in the sector and customer satisfaction, and decrease the costs. Information systems and technologies, indispensable parts of the information age that we are going through are used in every sphere of life. Health sector is also the primary sector that uses effectively these systems and technologies. Information systems, which are used in the health sector, are called Health Information Systems (HIS).

Health Information Systems are classified as functional and clinical information systems. Every functional unit, such as supply, marketing, selling, accounting, financing, personnel, public relations, makes use of distinctive modular functional information systems to perform. (3).

1.1. Health Information Systems

Satisfying the need in the health care services, effect of difficulties on the use of healthcare system and peaking of the information use, call forth health information system as a discipline. The terms of health information and medical information have been widely used in the world since 2000s. (4)

Health Information Systems (HIS) is the name, which is given to hardware, software and practices which are install to produce all kinds of information about the management and providing of preventive health services and therapeutic health care services, use and transmit them effectively. (5) HIS is important in terms of the integration of people who work for the management; transformation, gathering and expansion of information; principles and other sources in a healthcare organization. In addition, it has an important role in the organizational resource management and the development of patient records of healthcare organization. (6) Health Information System are classified into two main groups as Clinical Information System (CIS) and Diagnostic Treatment System (DTS) (Table 1). (7).

¹ Corresponding Author: İstanbul Aydın University, Health Management Department, İstanbul, Turkey, meneksevarol69@gmail.com

Table.1 The Classification of Health Information Systems

Health Information Systems	Sub Systems	Functions
Clinical Information Systems	<ul style="list-style-type: none"> - Electronic Health/Patient Records, - Clinical Decision Support System, - Nurse Information Systems, -Medical Imaging Management and Storing Systems, - Patient Follow-up Systems, - Clinical Communication Systems - Telemedicine - Case composition - Virtual Reality Practices, - Smart Card Practices, - Hospital Information Systems, - Standards, -Clinical guidelines and Care Maps. 	Systems that gather the clinical information about patients and make them usable
Diagnostic and Treatment Systems	<ul style="list-style-type: none"> - Imaging Systems - Laboratory Diagnosis Systems - Other Medical Technologies. 	Systems that provide support in diagnosis and treatment

“Health Information Systems”. Nobel Publishing. p.90. (3)

Table.2 Comparison of E-Health Practices in Turkey and in the World

COUNTRY	GOALS	E-HEALTH PRACTICES
The USA	It is aimed to generalize of the use of information technologies in the health sector nation-wide, make healthcare system more productive, decrease paper works for patients and physicians, provide everyone to access the most	National Health Information Network (NHIN), Certification Commission on Health Information Technology (CCHIT), American Health Information Community (AHIC)

	proper health care service nation-wide and healthy next generations. (21)	Regional information sharing projects, common infrastructure, electronic health record and promotion to health information technologies Safety & privacy cooperation, bio-observation (electronic health record for public health, chronic care (safe message transmission, strengthening of consumer (electronic record summary, electronic medical history), Electronic health records (laboratory data). (21)
ENGLAND	The aim of NHSDO is to help citizens understand the health and health care, offer suggestion about nutrition and individual protection, provide healthcare services in the area and best treatment websites, give information about issues, about which patients wonder, with frequently asked questions and interactive tools. (22)	NHSDO (Direct Online Division) program, launched by NHS, enables citizens and health professionals to access health information online. With smartphones, patients can create personal health record, access health record and consult physicians via video. (22)
GERMANY	Telemedicine application has decreased the hospital bed fee nearly by half and increased the lifetime and safety of patients. (23)	Patients with chronic heart problem and diabetic can be observed at home with the devices that they put on. By measuring the tension and blood levels of these patients, these devices send the results to Public Health Telemedicine Service via cell phones. (23)
ITALY	Preventing active diseases, building a national appointment system, making telemedicine more widespread in the healthcare system. (24)	Tele-pathology, tele-consultation, tele-diagnose and online training services are created. (24)
SWEDEN	Developing a software which help nurses define possible negative drug interactions in elderly patients. (25)	Nurses use pocket computer, installed mobile drug management software connected to FASS (Sweden National Drug Database). (25)
HOLLAND	Implementing new technologies to healthcare services according to scientific and financial studies. (26)	A web-based patient clinical system has been developed to anonymously scan people with the risk of having sexually transmitted disease. (26)

CZECH REPUBLIC	To develop a system which help patients and health professionals make the best decision by cooperating. (27)	With a system, called IZIP, people can access their electronic health record online. There are hospital visitations, dental treatment, laboratory and imaging records in the electronic health records of patient. (27)
INDIA	With the widespread tele-medicine attempts, it is aimed to provide health care, which is not reachable otherwise, to citizens in case of emergency or accident by connecting to big hospitals, primarily in very small towns and villages. (28)	This project enables the connection with the leading hospital in India via mobile VSAT (Very small Aperture Terminal) stations. With this technology, practitioners, in villages and towns, can consult interactively with specialists in big hospitals. (28)
HONG KONG	It is aimed to remove paper consumption and minimize the faults by electronically recording all drug prescriptions and electronically transmitting them to pharmacies. (29)	Besides the medical history of patient, CMS also develops the patient protection. Clinical decision-making support function warns nurses and physicians about drug-food interactions and drug-drug interactions. (29)
SINGAPORE	It is aimed to create a paper-free environment; decrease the problems in the admission to hospital; increase the productivity in the control of contagious diseases; develop the determination period of vital findings and abnormalities of patients; provide an online assessment about the medical condition of patient; decrease the faults in documentation; increase the operational efficiency and patient safety in the Sing Health Organization by developing technology-based point-of-care practices. (30)	Digital Ward project is developed to provide health professionals clinical information and transform access path. (30)
TURKEY	It is aimed to establish an efficient, qualified and accessible health policy and increase patient satisfaction, improve health indicators and protect from financial risks (T.R. Ministry of	Health-NET. Family Practice Information System (AHBS), Central Physician Appointment System (MHRS), Telemedicine, Drug Follow-up System, Decision Support

Health, Department For Administrative And Financial Affairs, E-Health Information and Communication Portal).	System (KDS), Ministry of Health Communication Centre (SABİM), Unified Accounting System (UAS), Basic Health Statistics Module (TSİM), Core Resource Management System (ÇKYS), E-Prescription, Electronic Dispatch System (T.R. Ministry of Health, Department For Administrative And Financial Affairs, E-Health Information and Communication Portal).
--	--

Health information system plays a key role in providing quality healthcare services. (8) The aim of these practices about healthcare services is to increase providing of service, efficiency and productivity in terms of management. Carrying of administrative and medical services into the electronic media is important in terms of healthcare policies. Easy access to necessary data for planning, financing and management of providing of healthcare services enhances the decision-making mechanisms. (9)

1.2. Hospital Information Management System

With the development of technology, opportunity of access to patient and hospital increases, productive service delivery is provided and the usage of health data system gets easy. Decrease in workload provides savings in terms of both service providers and service receivers. Hospital Information Management Systems (HIMS) are complicated structures, which should perform functions like radiology and laboratory systems, follow-up medicine and medical equipment, clinical decision support; as well as administrative function such as human resources management, planning, financing and accounting, materials management. (10)

The main aim of HIMS is to create a harmonized work environment between all units by enabling all sources of healthcare organizations to be used effectively and rapidly evaluating data in a safe environment. HIMS is a technological and sociological process that requires the participation of personnel from each level by providing daily activities of health care organizations to be carried out in an orderly manner and leading decision-making and control mechanisms of health care organizations. (11)

1.3. E-Health

Besides technological functions that primarily include a big part of health information, the term of e-health, which has been used from the beginning of 2000s, is related to clinical information, maintenance and services. (5) There are many definitions for the e-health concept, which is under the classification of health information. The main definitions are as (12):

The more comprehensive definition of e-health of WHO is: "It is the cost-effective and safe use of information and communication technologies in every area related to health such

as supporting health and healthcare systems; health observance, health literature; health education; medical knowledge and health surveys" (WHO).

National E-Health Transition Authority (NEHTA) defines e-health as; "Electronically collection, management, use, storage and share of health information". (13)

E-health has two main aims. The first one is to give more responsibilities, power and information to patient and the latter one is to increase the interaction between patient and healthcare provider in the primary and secondary health care by providing the effective use of information and communication technologies. (14)

1.4. Digital Hospitals (E-Hospital)

Digital Hospital is a fully-integrated hospital that includes hospital information system, digital medical records, PACS, digital medical archive, barcode, RFID technologies, medicine and equipment follow-up, mobile and tablet computers, medical technologies, building, energy, lighting technologies and information systems, communication systems, data, technologies of sound, image and multimedia, TELEMEDICINE, TELE-TRAINING, virtual autopsy, virtual operation, virtualization and management elements such as management services, consultancy, guidance, garden, parking area and all kinds of integrated services. (15)

Digital hospitals, whose first examples can be seen in the USA, has started a new period in the health sector with the use of mobile technologies. With the use of cell phone in the USA, general examination technologies has made a breakthrough with its cost-free and effortless features in the world. Although there are many great and small healthcare organizations around the world, the examples of digital hospitals are limited and cannot reach the expected standards. (16)

In the modelling of digital hospital, the primary aim is to use health information in an effective and easy way. (17) Due to the developments of mobile technologies, digital hospital system provides rapid access opportunity to patient record for physician, patient and other medical personnel from everywhere. In addition, there are many advantages like low cost, minimum fault, patient and personnel satisfaction, diagnose and treatment success. (18)

Healthcare Information and Management Systems Society (HIMSS), well accepted around the world, which works for the

organisation of membership in the health sector, especially the improvements in the health sector, is focused on the most effective and proper use of information in health sector. HIMSS evaluates (from 1 to 7) digital processes in the transformation of both public and private hospitals, which apply to them, and determines how digitalized they are, with the well-accepted accreditation and standard systems in the worldwide. Hospitals, which complete their digital processes up to six and seven levels, are graded. (19)

In the modelling of digital hospital, the primary aim is to use health information in an effective and easy way. (20) Due to the developments of mobile technologies, digital hospital system provides rapid access opportunity to patient record for physician, patient and other medical personnel from everywhere. In addition, there are many advantages like low cost, minimum fault, patient and personnel satisfaction, diagnose and treatment success. (21)

Healthcare Information and Management Systems Society (HIMSS), well accepted around the world, which works for the organisation of membership in the health sector, especially the improvements in the health sector, is focused on the most effective and proper use of information in health sector. HIMSS evaluates (from 1 to 7) digital processes in the transformation of both public and private hospitals, which apply to them, and determines how digitalized they are, with the well-accepted accreditation and standard systems in the worldwide. Hospitals, which complete their digital processes up to six and seven levels, are graded. (19)

In the modelling of digital hospital, the primary aim is to use health information in an effective and easy way. (20) Due to the developments of mobile technologies, digital hospital system provides rapid access opportunity to patient record for physician, patient and other medical personnel from everywhere.

References

- [1] Bakkal S, Bakkal M, Kantar M. The effects of 1 November 2015 elections in Turkey on macro economy. *TURAN-SAM*. 2018;10(37):229.
- [2] Bakkal M, Bakkal S, Yıldırım H. Regional economic instabilities in turkey and ways of solution. *Journal of Social Sciences Studies*. 2018 Mar;4(15):799-800.
- [3] Güleş HK, Özata M. *Sağlık Bilişim Sistemleri*. İstanbul: Nobel Publishing; 2005.
- [4] Demirhan A, Güler İ. Information and health. *International Journal of Informatics Technologies*. 2011;4(3):13-20.
- [5] Aktürk EB. Perception regarding ethical rules implemented in the context of corporate governance: A study in banking sector [Doctoral Dissertation]. İstanbul; Beykent University; 2016.
- [6] Chen CH. Factors affecting physicians' use of medical informatics system. ProQuest. 2006
- [7] Raymond B, Dold C. Clinical information systems: achieving the vision. Kaiser Permanente Institute for Health Policy, Oakland. 2002.
- [8] Ball MJ. Hospital information systems: perspectives on problems and prospects, 1979 and 2002. *International Journal of Medical Informatics*. 2003;69(2):83-89.
- [9] Çolak HE, İnan H. Positional Database Health Information System Offer for Turkey. TMMOB (Union Of Chambers Of Turkish Engineers And Architects) Chamber of Survey and Cadastre Engineers 13th Turkey Surveying Scientific and

Technical Congress 18-22 April 2011, Ankara.

- [10] Akbolat M. The Establishment Process of Hospital Information Systems Information Systems in Healthcare Organizations (Ed. A. Yılmaz), Eskişehir. 2013.
- [11] Akkoç L. An investigation of efficiency of Hospital Information Administration Systems on health care sector in Isparta province of Turkey. Doctoral dissertation, Social Sciences. 2009.
- [12] Pagliari C. "E-Health", open clinical knowledge management for medical care. 2005. Available from: <http://www.openclinical.org/e-Health.html>.
- [13] Lehnbohm E, McLachlan A, Brien J. E-Health: what are we talking about? *Internal Medicine Journal*. 2010;72.
- [14] Jung ML. From health to e-health: understanding citizens' acceptance of online health care Doctoral dissertation, Luleå tekniska universitet). 2008.
- [15] Republic of Turkey Ministry of Health. Statistical yearbook of health care institutions in 2006 [Internet]. Ankara; Republic of Turkey Ministry of Health. Available from: <http://dijitalhastane.saglik.gov.tr/TR,24483/dijital-hastane-calismalari.html>.
- [16] Öner F. Health information, health information system and digital hospitals in turkey. Master's Thesis. İstanbul: Beykent University. 2014.
- [17] Kılıçarslan M. Quality and Inpatient Satisfaction in Health Institutions X State Hospital Example. *IBANES*. 2017;3(3). Available from: http://www.ibaness.org/bnejs/2017_03_03/011_Kilicaslan.pdf
- [18] Dijital Hastane. Digital Hospital Vision [Internet]. İstanbul; Dijital Hastane. Available from: <http://www.dijitalhastane.org/>
- [19] Republic of Turkey Ministry of Health. Health-Net Web Page [Internet]. Ankara; Republic of Turkey Ministry of Health. 2017 [cited 2017 Sep 10]. Available from: <http://www.esaglik.gov.tr/DuyuruDetaylari.aspx?DuyuruId=575>
- [20] Kılıçarslan M. Quality and Inpatient Satisfaction in Health Institutions X State Hospital Example. *IBANES*. 2017;3(3).
- [21] Gong, X. eHealth: A New Economic Growth Point, A New Gold Mine. United Nations Public Administration Network. 2008:14. Available from <http://unpan1.un.org/intradoc/groups/public/documents/apcity/unpan031130.pdf>
- [22] E-Health Impact [Internet]. NHS Direct, UK – NHS Direct Online (NHSDO) Information Service. [2006].
- [23] E-Health Europe [Internet]. Telemedicine growing in use in Germany. [2007 Jun 18; cited 2017 Sep 21]. Available from: <http://www.ehi.co.uk/news/primary-care/2787>
- [24] E-Health Europe [Internet]. Italy's National Electronic Health Programme. [2007; cited 2017 Sep 20]. Available from <http://www.ehealthurope.net/Features/item.cfm?docId=201>
- [25] E-Health Europe [Internet]. PDA Software Lets Nursing Assistants Review Drugs. [2007 Oct 24; cited 2017 Sep 19]. Available from <http://ehealthurope.net/news/3150>
- [26] E-Health Europe [Internet]. Amsterdam to launch STD clinic online. [2011 Oct 22; cited 2017 Sep 20]. Available from <http://www.ehi.co.uk/news/primary-care/3114>

[27] E-Health Impact [Internet]. IZIP, Czech Republic: A web-based, nation-wide electronic health record system. [2006 May 7; cited 2017 Sep 19]. Available from http://www.ehealth-impact.org/case_tool/show.php?doc=67

[28] The Economic Times. More V-sat mobile units to connect hospital network. 2007.

[29] Tsang S. Healing Hands, The healthcare industry provides cures for its own illness. 2007.

[30] Wee D. Digital Ward - Innovating for the Hospital of the Future. *Synthesis Journal*. 2007:103.

Blazona B, Koncar M. (2004), HL7 and Dicom based integration of radiology departments with healthcare enterprise information systems. *International Journal of Medical Informatics*; 76(3): p.425-432.

Borzekowski R. (2009). Measuring the cost impact of hospital information systems: 1987-1994. *Journal of Health Economics*; 28(5):938-949.

Edward H. Shortliffe JJC. *Biomedical Informatics: Computer Applications in Health Care and Biomedicine*. 2006, p. 475-511.

Güleş, H. K. (2013). The Place and Importance of Information Systems in Total Quality Management. *Dokuz Eylül University Journal of Faculty Of Economics And Administrative Sciences*,15(1).

Haux, R. (2006). Health information systems; past, present, future. *International Journal of Medical Informatics*, 75, 268–281.

Hevner, A. R., Salvatore T. M., Jinsoo P. ve Sudha R. (2006). Design science in information systems research. John Leslie King And Kalle Lyytinen (Eds.). In, *Information Systems The State of the Field* (ss. 191-232). West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.

Jaana M. (2005). Clinical information technology in hospitals: a comparison between the state of Iowa and two provinces in Canada. *International Journal of Medical Informatics*; 74(9):719-31.

Lillehaug S.I., Requirements for Integrating Effective Decision Support in Hospital Information systems , *Journal of Courseware Engineering*, 1998, Vol:1 , s: 21-30.

Mumcu G. (2011). *Elektronik Sağlık Kayıt Sistemi: Sağlık Hizmetlerinde Bilişim Teknolojisinin Uygulama Alanları* (Electronic Health Record System: Fields of Application of Information Technologies in Healthcare Services). Bedray Publishing, Ankara.

Tengilimoğlu, D., Işık, O. and Akbolat M. (2009). *Sağlık İşletmeleri Yönetimi* (Management of Healthcare Organizations). Ankara: Nobel Publishing



Şekil hafızalı alaşımların biyomedikal uygulamaları

Emre Acar^{1*}

¹ Uçak Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Melikgazi, 38039, Kayseri

(İlk Geliş Tarihi 31 Mayıs 2018 ve Kabul Tarihi 14 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.429048)

Öz

Şekil hafızalı alaşımlar ilgi çekici özelliklerinden dolayı birçok mühendislik uygulaması için potansiyel oluşturmaktadır. Mühendisliğe ek olarak, özellikle NiTi şekil hafızalı alaşımlarının mekanik özelliklerinin yanında biyouyumlu olmasından dolayı biyomedikal alanında da yaygın olarak kullanılabilen ve imalat maliyetlerinin düşmesi ile orantılı olarak kullanım oranının artacağı tahmin edilmektedir. Bu derleme makalesinde şekil hafızalı alaşımların genel özelliklerinden kısaca bahsedilmekte ve daha sonra bu alaşımların diş hekimliği, ortopedi ve genel cerrahi uygulamaları tanıtılmaktadır.

Anahtar kelimeler: Şekil hafızalı alaşımlar; biyomedikal; stent; martenzitik faz dönüşümü; akıllı malzemeler.

Biomedical applications of shape memory alloys

Abstract

Shape memory alloys are attractive materials for many engineering applications due to their superior and rare properties compared to conventional alloys. Beside good mechanical properties, good biocompatibility of NiTi alloys make these materials possible candidates for biomedical industries in addition to engineering applications. They are predicted to be used in biomedical field more widely as the manufacturing and processing costs can be decreased. In this review paper, general properties of shape memory alloys are documented and current/possible applications of these materials in dentistry, orthopedics and general surgery are discussed.

Key words: Shape memory alloys; biomedical; stent; martensitic phase transformations; smart materials.

¹ Sorumlu Yazar: Uçak Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Melikgazi, 38039, Kayseri, emreacar@erciyes.edu.tr

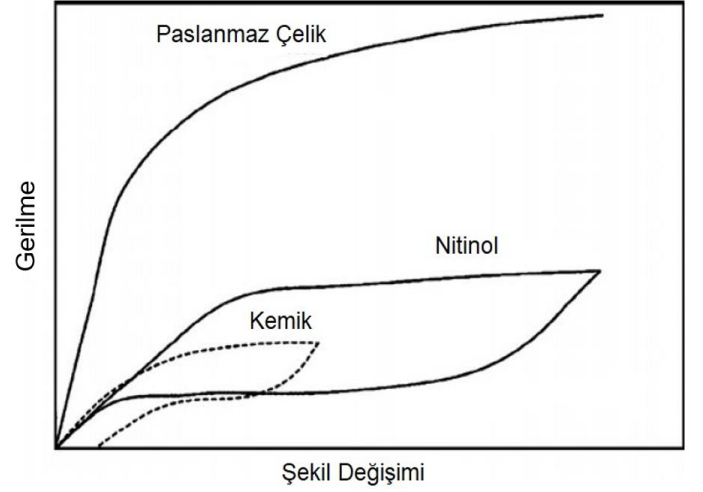
1. Giriş

Şekil hafızalı alaşımlar metalik akıllı malzemeler olup, ilgi çekici fiziksel (ör. Düşük yoğunluk vb.) ve mekanik özelliklerinden (ör. Mukavemet, yorulma direnci vb.) dolayı biyomedikal ve havacılık başta olmak üzere birçok endüstri biriminde kullanıma potansiyeli bulunmaktadır. Şekil hafızalı alaşımların en ilgi çekici iki özelliği “şekil hafıza” ve “süperelastisite” özelliğidir [1]. Geleneksel alaşım sistemlerinde bulunmayan bu iki nadir özellik tersinir termoelastik faz dönüşümü sayesinde gerçekleşmektedir. Bu faz dönüşümü sayesinde sıcaklık ve/veya kuvvet değişimi ile tersinir katı faz dönüşümleri ve bunun sonucu olarakta % 5-10'a kadar (şekil hafıza alaşım sistemine bağlı olarak) tersinir şekil değişimleri elde etmek mümkün olmaktadır [1]. Ayrıca oldukça yüksek mukavemet (>700 MPa) değerlerinde tersinir şekil değişimi sayesinde yüksek iş üretimi elde edilebilmekte ve bunun sonucu olarakta bu alaşımlar bir çok endüstriyel uygulama da kullanıma potansiyeli göstermektedir [2-6].

Biyomedikal alanında kullanılan şekil hafızalı alaşımlardan en yaygın olanı NiTi (Nitinol) alaşımlarıdır [7]. Bu alaşım sisteminin tercih edilmesinin en önemli nedenleri ise biyoyumluluğu, korozyon direnci ve yorulma direnci olarak sayılabilir [7-8]. Bununla birlikte NiTi alaşımlarının manyetik rezonans görüntüleme ve bilgisayarlı tomografi işlemlerinde uyumlu olduğu bilinmektedir [9-10].

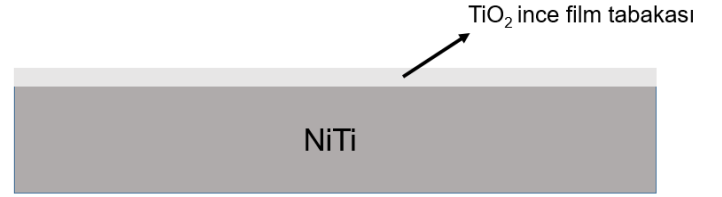
Biyomedikal uygulamalarda biyoyumluluk en gerekli özelliklerin başında gelmektedir. NiTi alaşımlarının biyomedikal uygulamalarda kullanımında en çok karşılaşılan endişe, Ni elementinin vücuda salınımının zararlı ve kanserojen oluşudur [11]. Ancak burada bilinmesi gereken Ni elementi Ti ile alaşım yaptığı zaman bu zararlı etkinin ortadan kalktığıdır. NiTi alaşımları vücut ile etkileşime geçtiği zaman, kullanılan NiTi alaşımının yüzeyinde TiO₂ ince film tabakası oluşmaktadır [9]. Bu ince tabaka hem Ni elementinin vücuda salınımını ihmal edilebilir düzeyde tutmakta hemde NiTi alaşımının vücut sıvısı ile reaksiyonunu engelleyerek korozyon hızını azaltmaktadır [9-10]. Daha önce yapılan çalışmalarda NiTi alaşımlarının biyoyumluluğu ve korozyon dayanımının vücut içinde kullanılması için uygun olduğu bulunmuştur [12-13]. Bazı çalışmalarda NiTi alaşımları üzerine osteoblast ve fibroblast hücre kültürleri uygulanmış ve bu alaşımların sitotoksisite (cytotoxicity) ve korozyon hızları incelenmiştir. Sonuç olarak herhangi bir toksik etkilerinin olmadığı sonucuna varılmıştır [10]. Diğer bir çalışmada ise NiTi alaşımları farelerin femur kemik kırıklarında iyileştirmeye yardımcı çivi olarak kullanılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda NiTi alaşımlarının geleneksel paslanmaz çelikten imal edilmiş femur çivilerine göre iyileşmede daha etkin olduğu ve yine paslanmaz çelik çivilere göre korozyona daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda, biyomedikal uygulamalarda NiTi alaşımlarının en az paslanmaz çelik ve Ti-6Al-4V alaşımları kadar hatta onlardan daha da iyi olduğu sonucuna varılmıştır [10].

Şekil 1'de NiTi, paslanmaz çelik ve kemiğin gerilme altındaki şekil değişim değerleri görülmektedir. Paslanmaz çeliğin tersinir şekil değişimi % 0.5 den az iken Nitinol alaşımları için bu değer % 8 den fazla olabilmektedir. Benzer şekilde kemikte tersinir şekil değişimi gösterebilmekte ancak bu değer % 1 civarındadır.



Şekil 1: Nitinol, paslanmaz çelik ve kemiğin gerilme-şekil değişimi grafiği [14]

NiTi alaşımının biyoyumluluğunun iyi olması temel olarak yüzey özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi Ti, Ni elementine göre daha hızlı oksitlenmektedir. Bundan dolayı daha öncede bahsedildiği gibi alaşımın üzerinde TiO₂ pasivasyon tabakası oluşmaktadır [9]. Oluşan bu pasivasyon tabakası şematik olarak Şekil 2' de gösterilmektedir.



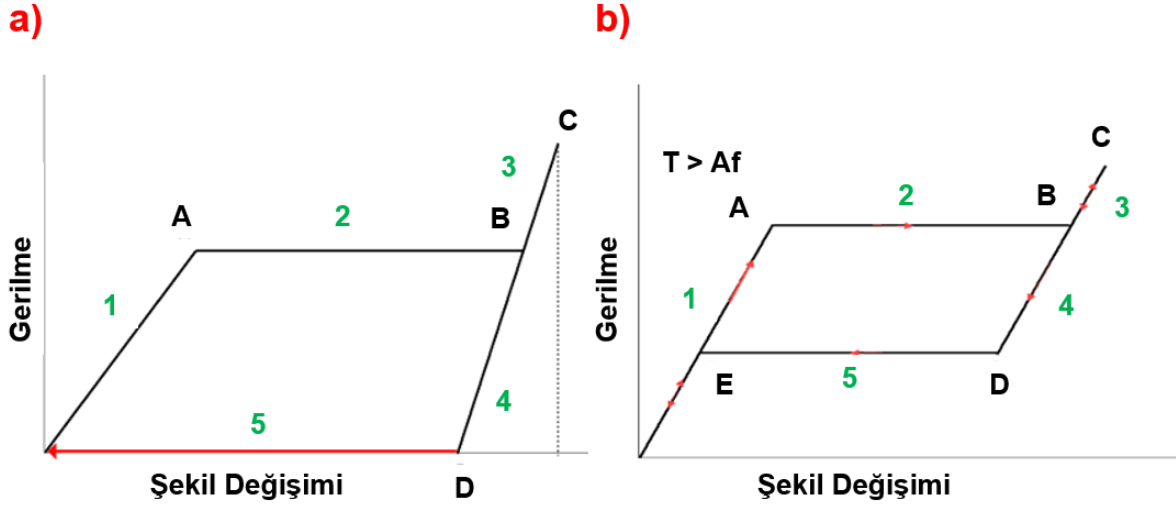
Şekil 2: TiO₂ pasivasyon tabakası şematik gösterim

Bu ince film tabakası, Ni iyonlarının vücuda geçmesini yüksek oranda engellemekte ve alaşımın korozif vücut sıvısında bile sağlam kalabilmesini sağlamaktadır. Vücut içinde kullanılan alaşımın yüzeyinin geniş olması (gözenekli alaşım yüzeylerinde olduğu gibi) ya da ortam sıvısının aşırı korozif olması durumunda (örneğin ağız içi) vücutta kullanılması düşünülen NiTi için dağlama, kaplama, ısıtma işlemi, laser eritme vb. gibi fazladan yüzey iyileştirme tekniklerinin uygulanması gerekebilmektedir [15].

Bilindiği gibi şekil hafızalı alaşımlar çoğunlukla iki farklı faz yapısına sahiptir. Bunlardan bir tanesi düşük sıcaklıkta görülen “martenzit” fazı diğeri ise yüksek sıcaklıkta görülen “östenit” fazıdır [1]. Bu iki faz arasındaki temel fark kristal yapılarıdır. Yani atomların diziliş düzenlerinin farklı olmasıdır. Bu sayede sıcaklık ve/veya kuvvet/manyetik etki yardımı ile atomlar düzen değiştirdiğinde “katı faz dönüşümü” gerçekleşmektedir. Bu faz dönüşümünün tersinir olması durumunda ise eski halini hatırlayan şekil hafızalı alaşımlar ortaya çıkmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi şekil hafızalı alaşımların en temel iki fonksiyonel özelliği şekil hafıza etkisi ve süperelastisite’ dir. Şekil 3’ de şekil hafıza etkisi ve süperelastik etki şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 3a tipik bir şekil hafıza davranışdır. Bu davranışın elde edilebilmesi için malzemenin martenzit fazında yani alaşım sistemine göre (ör. NiTi, TiAl vb) değişen düşük bir sıcaklıkta olması gerekmektedir [1].

Şekilde görülen 1. bölge martenzit fazının elastik deformasyonunu göstermektedir. 1. bölgenin bitiminde ise martenzit fazındaki ikizlenmeler uygulanan gerilmenin etkisi ile düzleşmektedir (de-twinning) ve bu durum 2. bölgenin sonuna kadar sürmektedir. 3. bölgede ise düzleşmiş ikiz yapılar elastik olarak deforme olmaktadır. Malzeme üzerindeki yük C noktasında kaldırılır ise malzeme üzerinde gerçekleşen elastik deformasyonlar geri kazanılacaktır. Ancak malzeme orijinal şekline geri dönemeyecek ve eğri D noktasına ulaşacaktır. Bu durumda malzeme üzerinde 2. bölgede gerçekleşen ikiz düzleşmesinden dolayı malzeme eski şekline geri dönememiştir. Malzemenin eski şeklini geri kazanması için (düzleşmiş ikiz yapıların eski halini alması

için) alaşımın ısıtılması gerekmektedir. Malzeme ısıtıldığı zaman östenit fazı için gerekli olan sıcaklığa çıkar ise malzeme orijinal fazı olan östenit fazına dönüşür ve böylece atomların eski pozisyonlarını alması sağlanır. Dolayısı ile malzeme deformasyondan önceki şeklini almış olur. Daha sonra soğutulan malzeme herhangi bir şekil değişimi geçirmeden teste başlangıç fazı olan martenzite dönüşür. Bu tersinir şekil değişimi şekil 3a'da 5. Bölge (kırmızı çizgi) ile gösterilmiştir [16].



Şekil 3: Şekil hafızalı alaşımlarda a) şekil hafıza etkisi ve b) süperelastik etki [16]

Şekil 3b' de ise tipik bir süperelastik davranış görülmektedir. Şekil hafızalı alaşımların bu davranışı gösterebilmeleri için malzemenin östenit fazında yani alaşım sistemine göre değişen yüksek bir sıcaklıkta olması gerekir. Şekil 3b'de gösterilen şematikte 1. bölge östenit fazının elastik deformasyonunu göstermektedir. Daha sonra A noktasında eğri plato şekline dönerek düzleşmektedir. A noktasında, östenit fazı uygulanan gerilmenin yardımı ile martenzit fazına dönüşmeye başlar ve bu faz dönüşümü AB eğrisi boyunca devam eder. Östenit-martenzit dönüşümü B noktasında teorik olarak tamamlanır ve eğrinin BC kısmı oluşan martenzit fazının elastik deformasyonunu gösterir. Uygulanan gerilme kaldırılır ise malzeme tekrar eski haline dönmeye başlayacaktır. Eğrinin CD kısmında martenzit üzerindeki elastik deformasyon geri kazanılır ve DE kısmı bize martenzit-östenit geri faz dönüşümünü ifade eder. Son kısımda ise östenit üzerindeki elastik deformasyon geri kazanılmış olur. Böylece malzeme testin başlangıcındaki östenit fazına yani orijinal şekline geri dönmüş olur [16].

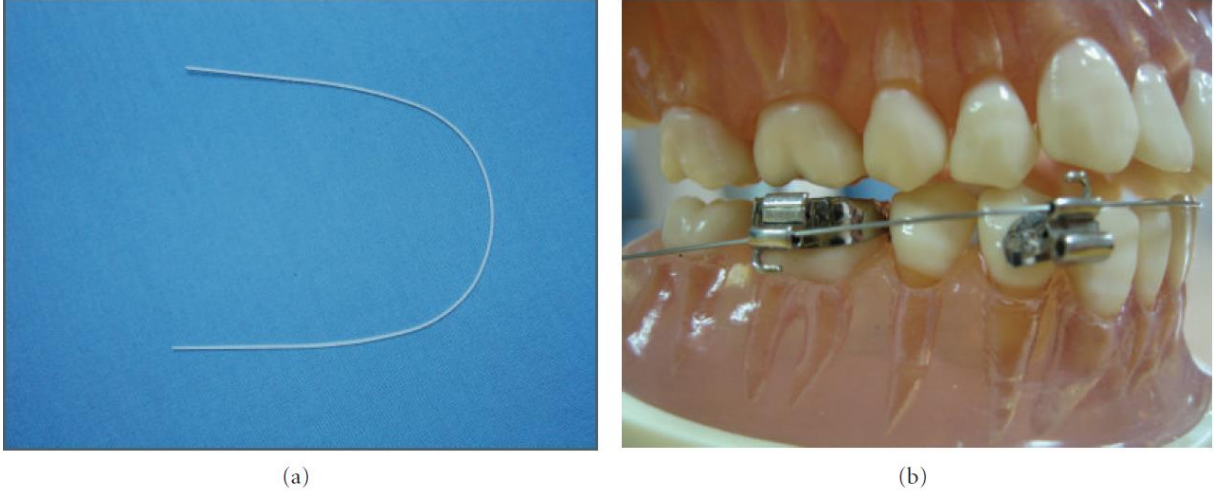
Şekil hafıza davranışlarına ek olarak biyomedikal uygulamalar için bir diğer önemli malzeme özelliği de yorulma dayanımıdır [17]. Vücut içerisinde kullanılan malzemeler tekrarlı yük ve şekil değişimlerine maruz kaldıklarından dolayı kullanılan cihazın görevini yapabilmesi için yorulma dayanımının istenen aralıklarda olması hayati önem taşır. Örneğin damarda kullanılan bir stentin yıllık yaklaşık tekrarlı şekil değişim sayısının 40 milyondan fazla olabileceği bilinmektedir [18-20]. Aynı şekilde kalp pillerinde

kullanılan iletken malzemelerin yıllık ortalama çevrim sayısı da oldukça yüksektir. Bundan dolayı vücut içinde kullanılacak malzemelerin biyouyumlu olması kadar yorulma dayanımının da iyi olması şarttır. NiTi alaşımları geleneksel malzemelere göre farklı bir mekanizma ile (ör. Faz dönüşümü, ikizlenme vb.) şekil değişimi gösterdiği için diğer metallerde kullanılan yorulma analiz modelleri bu akıllı malzemelerin davranışlarını açıklayamamaktadır. Bununla birlikte yorulma dayanımlarının geleneksel metalik biyomalzemelerden kötü olmadığı yapılan çalışmalar ile ortaya çıkarılmıştır [17-20].

2. Biyomedikal uygulamalar

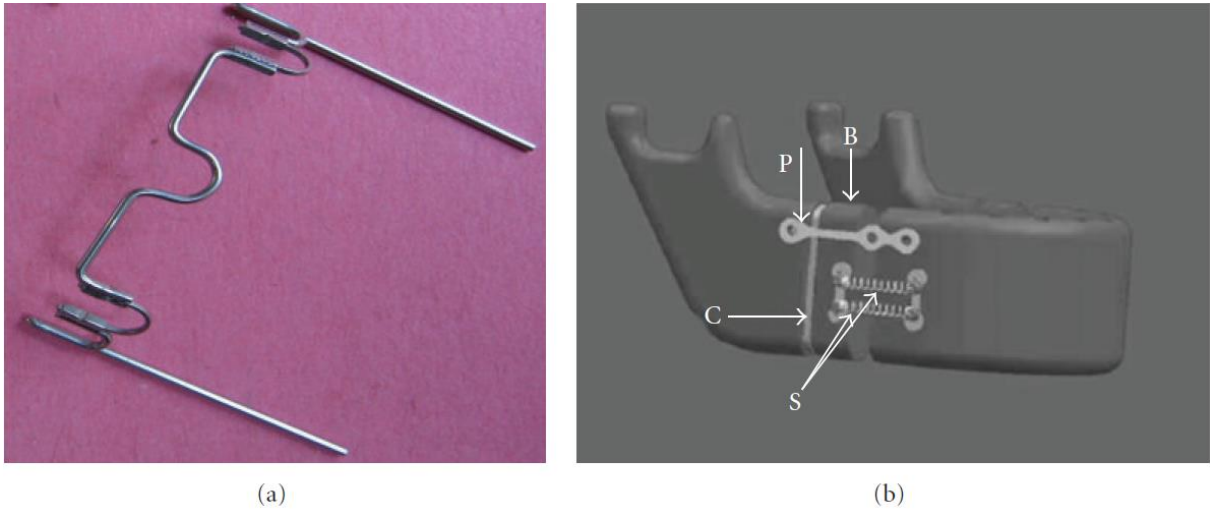
a. Diş hekimliği uygulamaları

Şekil hafızalı alaşımların biyomedikalde bilinen ilk uygulaması dişçilik alanında olmuştur. 1971 yılında yapılan araştırmalarda NiTi tellerinin sabit ve yeterli çekme kuvvetini uzun süreler boyunca uygulayabildiğini fark eden araştırmacılar, ortodonti de NiTi tellerinin paslanmaz çeliklere kıyas ile daha başarılı olduğunu görmüşlerdir [21]. Bu gelişmeden sonra malzeme bilimciler ve ortodontistler yoğun olarak bu malzemelerin klinik uygulamalarını araştırmaya başlamışlardır. Yapılan bu araştırmaların bir sonucu olarak, günümüzde halen NiTi telleri diğer metallere göre daha maliyetli olmasına rağmen ortodontide en çok kullanılan malzemeler arasında yer almaktadır [22]. Şekil 4' de NiTi alaşımlarından imal edilmiş ortodontik teller görülmektedir.



Şekil 4: a) NiTi telin dişlere uygulanmadan önceki hali ve b) NiTi telin gerdirme anahtarları ile birlikte ortodontik tedavilerde kullanım şekillerinden bir tanesi [23]

NiTi alaşımlarının ortodontik tel uygulamalarının yanında dişçilikte başka bir kullanım alanı da çene cerrahisidir. Şekil 5'te çene cerrahisinde kullanılan damak kemeri ve ortodontik distrakter görülmektedir.

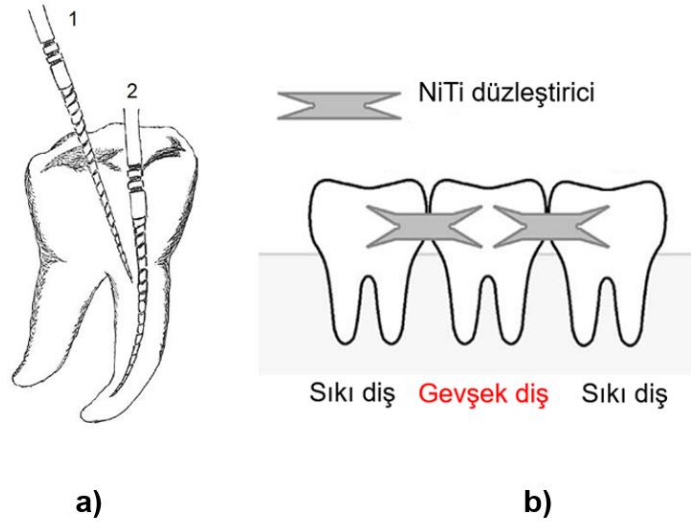


Şekil 5: a) NiTi damak açıcı ve b) NiTi ortodontik distrakter [24]

Yukarıdaki uygulamalarda şekil hafızalı alaşımların süperelastik özelliğinden yararlanılmaktadır. Bu tür uygulamalarda kullanılan malzemenin tedavi süresince dişlere ve damağa sabit yük uygulaması gerekmektedir. Diğer taraftan dokulara zarar vermemesi ve hiyalin oluşmaması için bu yükün düşük seviyelerde ve değişken olmaması gerekmektedir. Şekil hafızalı alaşımlar süperelastik özellikleri nedeniyle düşük seviyede bir yükü uzun süre sabit bir şekilde uygulayabilir. Ağız içi ortam sıcaklığının neredeyse sabit olduğunu düşünürsek şekil hafızalı alaşımlar ortodontik uygulamalar için geleneksel biyomedikal alaşımlara göre oldukça avantajlı bir duruma gelmektedir. Her hasta ve durum için uygulanması gereken kuvvet miktarı farklı olabilmektedir. Bundan dolayı şekil hafızalı alaşımın uygulayacağı kuvvet basit ısıl işlemler ile ayarlanabilmektedir [25].

Diğer taraftan ortodontik tel uygulamalarında paslanmaz çelik kullanılması durumunda tellerin gerdirilmesi için hastanın 3-4 haftada bir kontrole gitmesi gerekmektedir. Ancak şekil hafızalı alaşımların kullanılması durumunda ise gerdirme, malzemenin doğal süperelastik özelliğinden kaynaklandığı için uzun süreler gevşememektedir. Bundan dolayı hastanın yılda birkaç defa kontrol amaçlı hekimi görmesi yeterli olmaktadır [26]. Buda hasta için avantajlı bir durumdur.

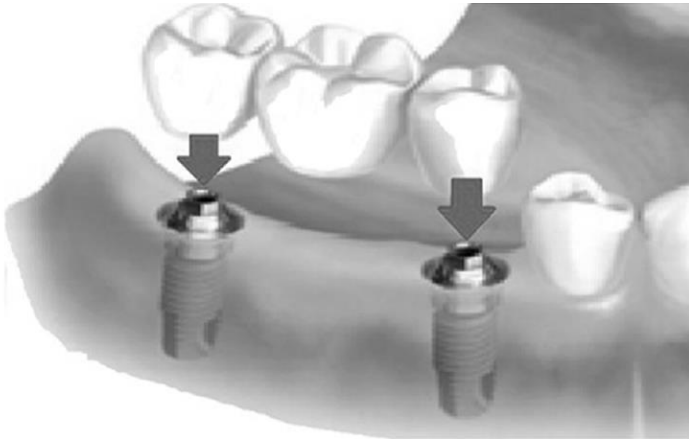
Şekil hafızalı alaşımların bir diğer başarılı uygulaması ise kanal tedavisinde kullanılan şekil 6a'da gösterilen diş frezleridir. 1 nolu diş frezi geleneksel alaşımlar ile üretilmiş, 2 nolu diş frezi ise Nitinolden üretilmiş bir diş frezidir. İki malzeme arasındaki esneklik farkı şekilden anlaşılmaktadır.



Şekil 6: a) NiTi diş frezi ve b) NiTi düzeltici [26]

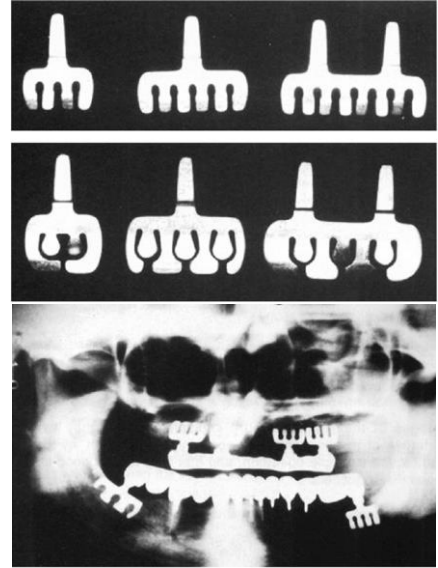
Endodonti de kullanılan diş frezlerinin hasarsız çalışabilmesi için esnekliklerinin yanında mukavemet ve yorulma ömürlerinin de yüksek olması gerekmektedir. Ancak böyle bir durumda frezler diş köklerine kadar kırılmadan ulaşabilir ve uzun süre kullanılabilir [27-28]. Şekil 6b ise yine ortodontide kullanılan düzeltici uygulamalarını göstermektedir. Bu uygulamada ise NiTi alaşımları iki sağlam diş arasında kalmış ve hareket eden gevşek dişi sağlamlaştırmak için kullanılmaktadır. Süperelastik alaşımlardan yararlanılarak, sallanan diş sağlam dişlere sabitlenmekte ve dişin düşmesi engellenebilmektedir [26].

Benzer olarak diğer bir uygulama ise ağız içerisinde kullanılan implantlardır. Şekil 7'de şekil hafızalı alaşımlardan imal edilmiş bir diş implantı görülmektedir.



Şekil 7: NiTi implant [29]

Bununla birlikte kemik içine yerleştirilebilen implant uygulamaları da mevcuttur. Şekil 8'de görüldüğü gibi NiTi den üretilmiş implant damak içerisine yerleştirilebilir. Bu tür uygulamalarda şekil hafızalı implantlar malzeme östenit fazında iken üretilir ve uçları keskin bırakılır.



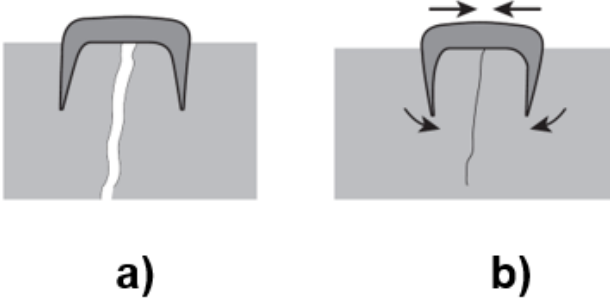
Şekil 8: Kök tipi çene implantı [29]

Daha sonra oda sıcaklığında yani malzeme martenzit fazında iken implantın uçları düzleştirilir ve damak içerisine yerleştirilir. Daha sonra vücut ısısı ile sıcaklığı artan implant faz dönüşümü geçirecek orijinal fazı olan östenite döner ve bu sayede kendiliğinden damak içerisine batır ve tutunur. Böylece yapıştırıcı vb. kullanmadan implant ağız içerisine yerleştirilmiş olur [29]. Burada önemli olan malzeme faz dönüşüm sıcaklıklarının vücut sıcaklığına göre ayarlanmış olması gerektiğidir. Malzeme vücut sıcaklığında östenit fazında ve implantın yerleştirildiği oda sıcaklığında martenzit fazında olmalıdır. Buda malzeme üzerinde yapılacak termomekanik işlemler ile mümkündür.

b. Ortopedi uygulamaları

Şekil hafızalı alaşımların diğer bir uygulama alanı ise ortopedidir. Bu akıllı alaşımlar genelde birbirinden ayrılmış kemikleri tekrar eski haline getirmek için kullanılır. Birleştirilecek kemikler önce birbirine tesbit edilir daha sonra ise sıkıştırma kuvveti uygulanarak belli bir süre bir arada tutulmalıdır. Diğer taraftan bu tedavide kullanılacak malzemenin biyouyumlu, sıkıştırma kuvveti uygulamaya

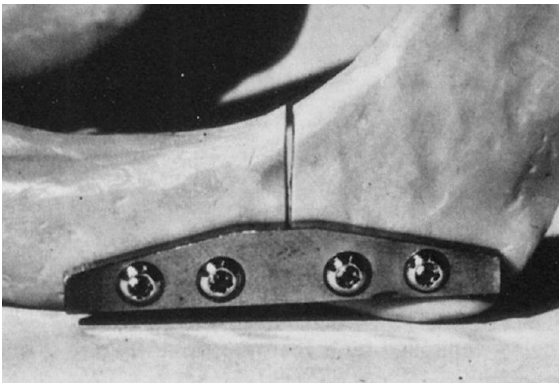
uygun ve invazif olması gerekmektedir. Tüm bu ihtiyaçlar şekil hafızalı alaşımlar tarafından etkin bir şekilde karşılanabilmektedir [30]. Ayrıca bu alaşımların süperelastik özelliklerinden dolayı doğal olarak uygulayabildikleri sıkıştırma kuvvetleri, şekil hafızalı alaşımları ön plana çıkarmaktadır. Şekil 9’ da şekil hafızalı alaşımlardan imal edilmiş ortopedik bir zımba görülmektedir.



Şekil 9: Şekil hafızalı alaşım ortopedik zımba [29]

Ortopedik zımba şekil hafızalı alaşımlardan üretilebilecek en basit ve etkili mekanizmalardan biridir. Zımba oda sıcaklığında ve martenzit fazında iken biraraya getirilmek istenen bölgeye uygulanır ve malzemeye istenen şekil verilebilir (Şekil 9a). Şekildeki durumda zımbanın uçları bir miktar açılır. Daha sonra zımba vücut sıcaklığına erişince martenzit fazı atomları düzen değiştirerek östenit fazına dönüştür ve zımba ilk üretildiği şekli almak ister. Yani zımbanın açılan ayakları faz dönüşümü etkisi ile kapanmak ister (Şekil 9b) ve ayrılmış iki kemik parçası böylece birleştirilmiş olur [29-30]. Zımba ayaklarının kapanmak istemesi ile oluşan sıkıştırma kuvveti ortam sıcaklığı değişmediği sürece var olmaya devam eder. Bu şekilde doğal olarak uygulanan bir sıkıştırma kuvveti elde edilmiş olur. Bu mekanizma eklem-içi, çene ve yüz kırıkları gibi birçok kırıkta başarı ile uygulanabilmiştir. Diğer taraftan bu yöntemin tıbbi operasyon süresini azaltarak klinik açıdan avantaj sağladığı bildirilmiştir [31-33].

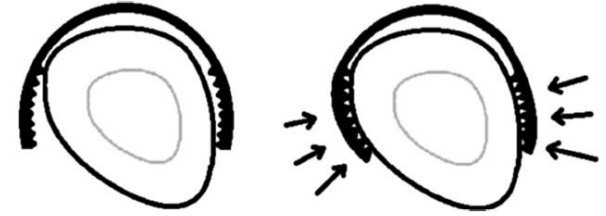
Buna benzer bir uygulama ise kırık bölgesine vida yardımı ile uygulanan protezlerdir. Şekil 10’da gösterilen protez, kırık bölgesindeki kemiklerin düz tutulması için vida yardımı ile kemiklere tutturulur ve özellikle çene, yüz, burun vb. gibi dış alçılamanın zor olduğu bölgelerde kullanılabilir [26,34].



Şekil 10: Şekil hafızalı alaşımdan imal edilmiş protez [26]

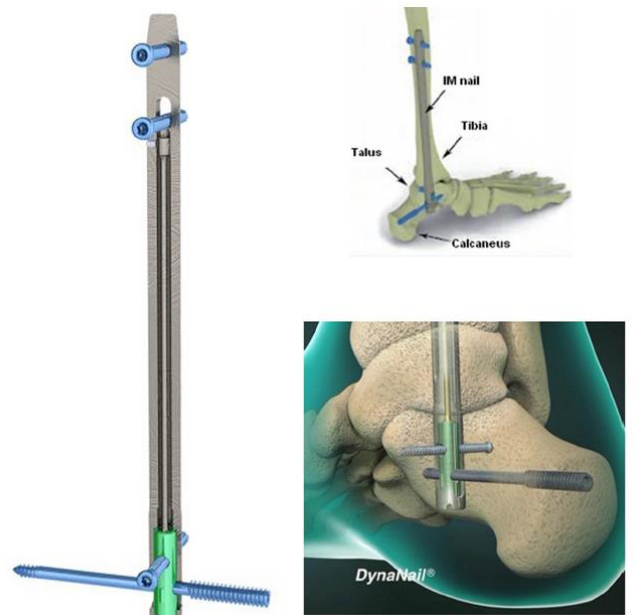
Diğer bir uygulama ise eksternal fiksator uygulamalarıdır. Şekil 11’ de gösterilen fiksatorler martenzit fazında deforme

edilir (genişletilir) ve tesbit edilecek yere yerleştirilir. Daha sonra fiksatorün sıcaklığı vücut sıcaklığına ulaşınca malzeme östenit fazına geçmiş olur ve böylece ilk şeklini geri alır. Böylece tedavi bölgesini sarar ve o bölgeye doğal olarak (malzeme tarafından üretilen) bir baskı kuvveti uygulanır. Yapılan çalışmalarda bu baskı kuvvetinin iyileştirmeyi hızlandırdığı bulunmuştur [34].



Şekil 11: Şekil hafızalı alaşımdan imal edilmiş eksternal fiksatorler [26]

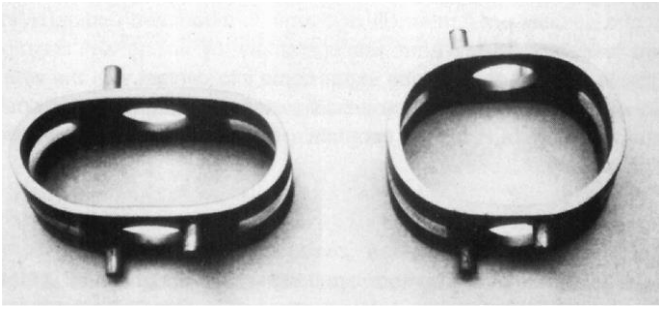
Şekil hafızalı alaşımların ortopedi de kullanılan diğer önemli bir uygulaması ise kemik içi çivi uygulamalarıdır [36-37]. Bu tür uygulamalar genelde uzun kemiklerin tedavilerinde kemik içine metal bir çubuğun yerleştirilmesi şeklinde yapılır. Şekil 12’de kemik içi çivi uygulaması görülmektedir.



Şekil 12: Şekil hafızalı alaşım kemik içi çivi uygulaması [37]

Bu uygulamada çivi martenzit fazında iken emik içine yerleştirilir ve vücut sıcaklığında ulaştığında ise malzeme östenit fazına geçeceğinden orjinal halini alır ve sıkılaşma sağlanır. Bu tür uygulamalar, bileklerde oluşabilecek yumuşak doku hasarlarında da hastanın ağrısını azaltmakta yararlı olabilmektedir [36-37].

Şekil hafızalı alaşımların ortopedide diğer bir kullanım yeri ise omurga hasarlarıdır. Şekil 13'de omurga zedelenmelerinde kullanılan şekil hafızalı alaşım omurga bileziği görülmektedir [29]. Omurga bilezikleri kas ve ya lif gevşeklikleri sonucunda oluşabilecek omurga dengesizliklerini gidermede kullanılmaktadır. Omurga dengesizliğinin olması durumunda iki kemik arasında normalin dışında eğilme olabilir. Buda spinal kanalın sıkışmasına neden olabilir. Geleneksel vida kullanma yöntemine göre uygulaması çok daha basit ve bununla birlikte omur ve sinir zedelenme riski açısından daha güvenilir bir yöntem olduğu yapılan çalışmalarda ortaya çıkarılmıştır [38-39].



Şekil 13: Omurga bileziği [29]

Şekil hafızalı alaşımlardan yapılmış omurga bilezikleri skolyoz benzeri hastalıkların tedavisinde de başarı ile kullanılabilir [40]. Sahip oldukları süperelastik özellikten dolayı iki omur arasına yerleştirilen bilezik sabit bir geri yük uygulamakta ve tedavi sırasında istenmeyen omurga oynamalarını engellemektedir. Süperelastik özellik sayesinde sürekli ve sabit bir yük oluşmakta ve hastanın duruş pozisyonuna bağlı olmaksızın etkiyen bu yük ile hastanın hareket kabiliyeti artmaktadır [40-41].

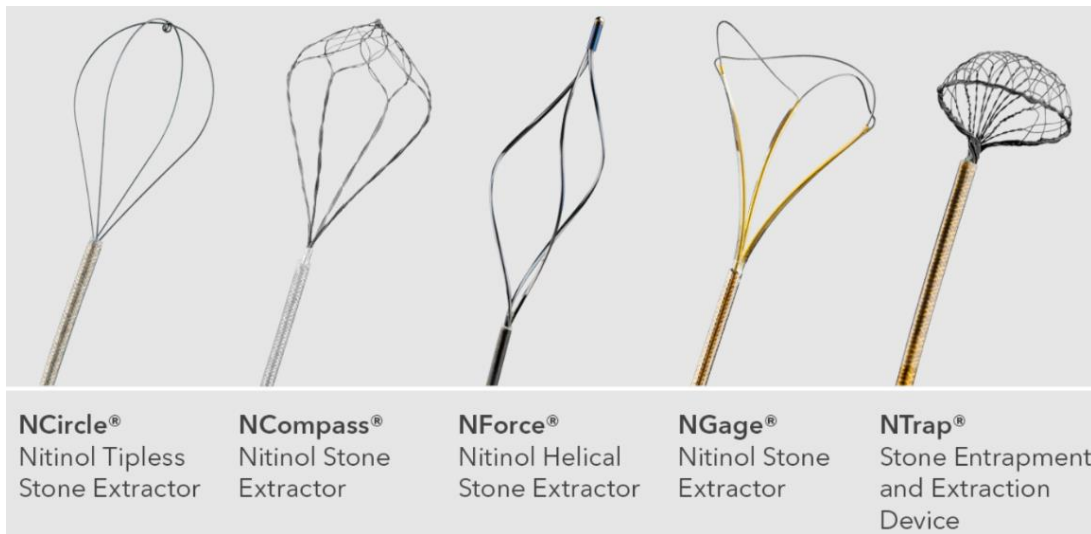
Skolyoz tedavisinde kullanılan farklı bir cihaz ise şekil hafızalı fiksatorlerdir [41]. Yapılan çalışmalar ile NiTi ile geleneksel biyomedikal Ti alaşımları skolyoz tedavisinde fiksator olarak kullanılmış ve NiTi alaşımlarının daha güvenli ve kademeli olarak iyileşme sağladığı görülmüştür. Ayrıca bu hastalarda fiksator protezden dolayı herhangi bir sinirsel ya da kas komplikasyon şikayetine rastlanmamıştır [41].

c. Genel cerrahi uygulamaları

Şekil hafızalı alaşımların biyomedikalde bir diğer uygulama alanı ise genel cerrahidir. Özellikle endoskopik uygulamalarda kullanılan mini cihazlar şekil hafızalı alaşımların fonksiyonel özelliklerini kullanmaktadır. Mini boyutlarda tasarlanan cerrahi aletler kullanılarak insan vücudunda açılan küçük delikler ile iç organlara müdahale etmek mümkün olmaktadır. Buda hastalara daha az komplikasyon, daha az ağrı ve hızlı iyileşme gibi avantajlar sağlamaktadır [42].

Bununla beraber endoskopi uygulamalarda cerrahi aletler dar bölgelerde çalışmak zorunda olduklarından, bu aletlerin oldukça esnek, kıvrılmaya dayanıklı ve bazı durumlarda geniş deformasyon altında sabit yük üretebilmeleri gerekmektedir. Gerekli olan bu özellikler ise şekil hafızalı alaşımları geleneksel biyomedikal alaşımlarına (ör. Paslanmaz çelik, Ti6Al4V) göre çok daha avantajlı hale getirmektedir [26]. Şekil hafıza etkisi ve süperelastisite, şekil hafızalı alaşımları esnek ve daha küçük cerrahi aletler için elverişli duruma getirmektedir. Şekil hafızalı alaşımların endoskopik cerrahide kullanımı için yapılan çalışmalar 1990 yıllarına dayanmaktadır [43].

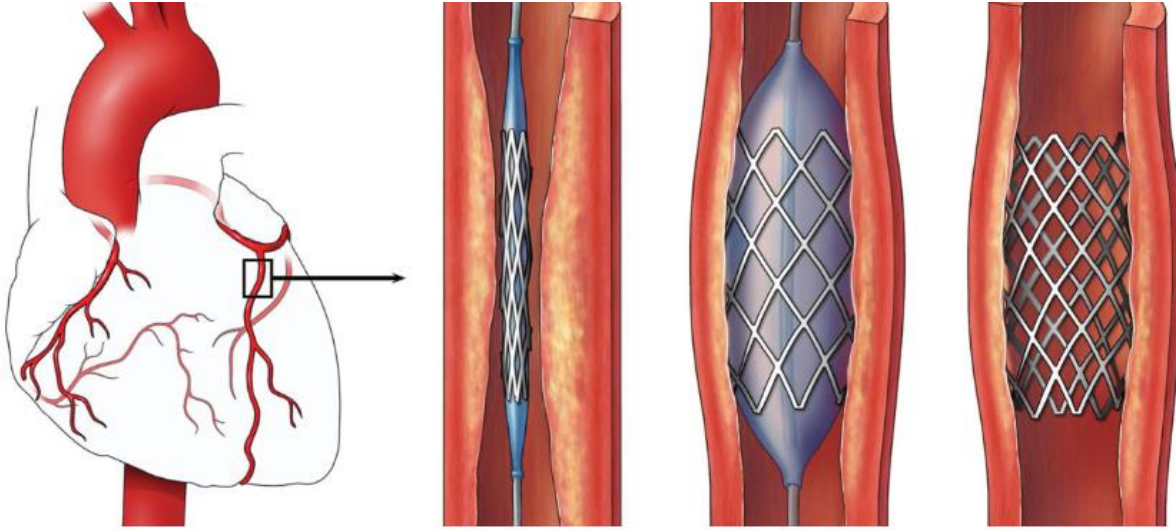
NiTi alaşımların genel cerrahide ilk kullanımlarından biri RITA (Radiofrequency Interstitial Tissue Ablation) cihazıdır. Bu cihaz ile dokulardan parça almak mümkün olmaktadır [28]. Diğer bir şekil hafızalı biyomedikal uygulama ise safra kanalı ve böbrek taşlarını çıkarmakta kullanılan Şekil 14 deki cihazdır. Bu aletlerde, şekil hafızalı alaşımların faz dönüşüm özelliğinden yararlanılarak tasarlanan aletler ile organ içindeki küçük taşlar alınabilmektedir. Şekil 14'te farklı şirketler tarafından ticarileştirilmiş cerrahi aletler görülmektedir.



Şekil 14: Safra kanalı ve böbrek taşlarını çıkarmakta kullanılan şekil hafızalı alaşımdan imal edilmiş cihaz [44]

Şekil hafızalı alaşımların diğer başarılı bir uygulaması ise kendiliğinden genişleyebilen damar stentleridir. NiTi stentler kardiyoloji de kullanılan en popüler şekil hafızalı alaşım

uygulamalarından biridir [45-46]. Şekil 15’de şekil hafızalı alaşımdan imal edilmiş bir damar stentinin uygulanması görülmektedir.

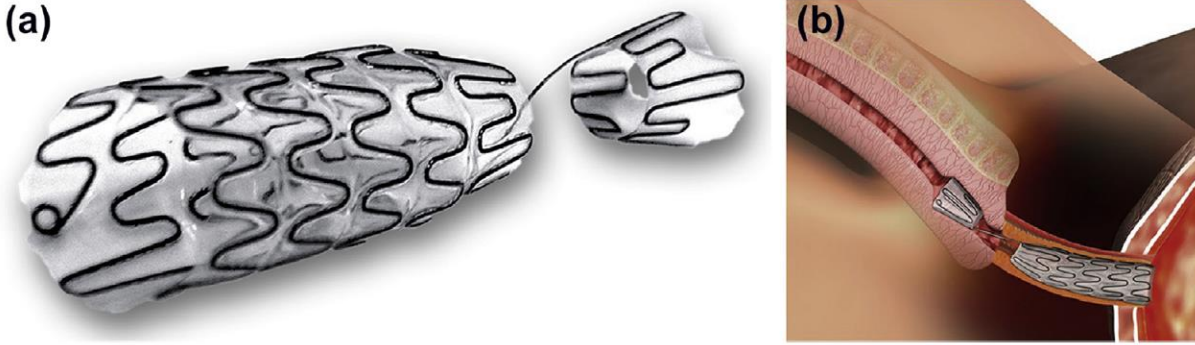


Şekil 15: Nitinol stent ve damar içi uygulanması [49]

Tıkanıklık olan bölgeye baloncuk vasıtasıyla büzülmüş olarak martenzit fazında yerleştirilen stent, vücut ısısı yardımı ile östenit fazına dönüştüğü zaman orijinal şeklini almakta ve genişlemektedir. Dolayısı ile tıkanıklık olan yer stent yardımı ile şekilde görüldüğü gibi açılmaktadır. Stent kullanım süresince vücut sıcaklığında kalacağından dolayı genişlemiş halini koruyacağından dolayı damar tıkanıklığı giderilmiş olacaktır [47-48].

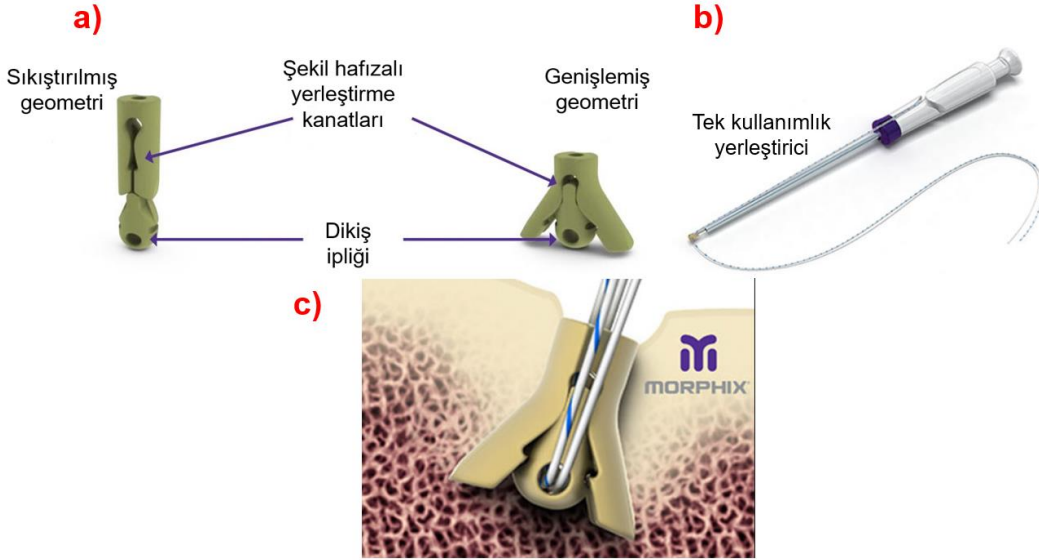
tıkanıklıkları tedavisinde kullanılabilir. Hastalar üzerinde yapılan çalışmalarda NiTi alaşımından üretilen üretral stentin hastaların tedavisinde etkili olduğu ve hastaların yaşam kalitesine katkı sağladığı bulunmuştur [51-52].

Şekil hafızalı alaşımların bir diğer stent uygulaması da ürolojide kullanılmaktadır. Şekil 16’ da görülen üretral stent esnek ve kıvrılabilir olma özelliğinden dolayı idrar yolu



Şekil 16: a) Üretral stentin görünümü ve b) üretral stentin uygulanma şematiği [50]

Şekil hafızalı alaşımlar ile tasarlanmış bir diğer biyomedikal alet ise Medshape şirketi tarafından ticarileştirilen ve Şekil 17’de görülen Morphix isimli dikiş kancasıdır [37]. Dikiş kancaları yırtılmış tendonları tekrar kemiğe tutturmak için kullanılan kancalardır [53].



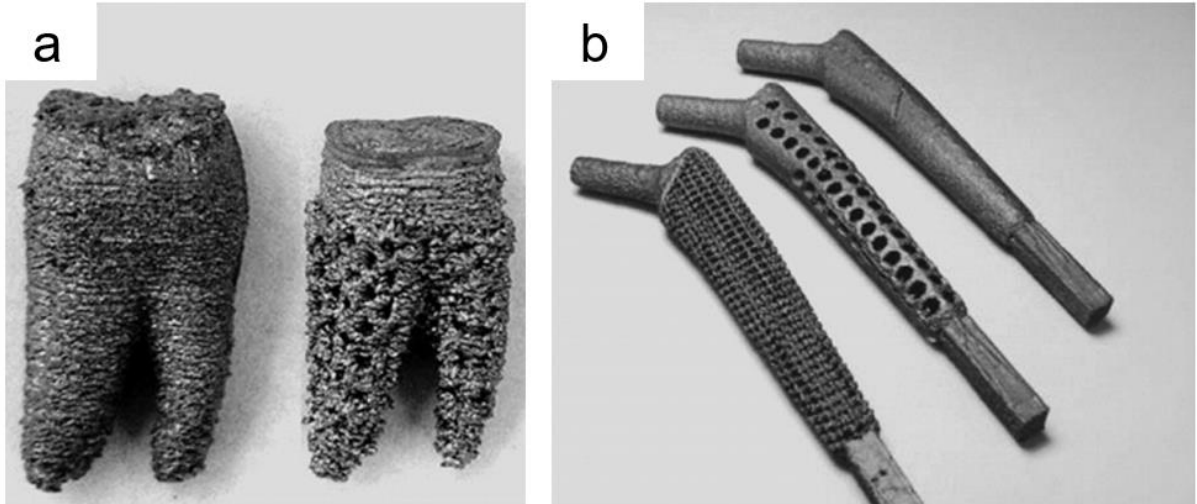
Şekil 17: Morphix dikiş kancası [37]

Cerrahi müdahaleden sonra iyileşmenin kısa zamanda başlayabilmesi için dikiş kancalarının kemikten çıkma mukavemetlerinin yüksek olması gerekmektedir. Aksi takdirde iyileşme uzayabilmektedir. Şekil 17’de görülen şekil hafızalı alaşım kullanılarak tasarlanmış Morphix kancasının özelliği, sıkıştırılmış bir geometri ile kemiğe yerleştirilmesi ve böylece bu işlemin kolay olmasıdır. Kancanın kemiğe yerleştirilme aşamasında kancayı oluşturan malzemenin martenzit fazında olması gerekir. Daha sonra vücut ısısı ile sıcaklığı artan kanca şekilde gösterildiği gibi genişlemiş geometrisini kazanacak ve kanatları açılacaktır. Böylece basit bir geometrik değişim ile kancanın kemikten çıkması zorlaşacak ve çıkma mukavemeti artmış olacaktır. Bu basit yöntem yırtık tendon tedavisinde iyileşmeyi hızlandırmaktadır [53].

Daha öncede belirtildiği gibi, NiTi şekil hafızalı alaşımları, kemik ya da diş yerine implant olarak

kullanılabilmeleridir [54]. Şekil 1’deki grafikte de görüldüğü gibi kemiğin mekanik davranışı ile NiTi alaşımının mekanik davranışı arasında önemli bir benzerlik bulunmaktadır. Bu benzerlikte NiTi şekil hafızalı alaşımlarının biyomekanik uyumunun oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

NiTi alaşımlarının kemik yerine implant olarak kullanılabilmelerinin önündeki en büyük kısıtlama ise kemik ve NiTi alaşımlarının farklı olan elastik modülleridir [54]. Bu kısıtlama da implant olarak kullanılacak şekil hafızalı alaşımların gözenekli olarak imal edilmesi ile aşılabilmektedir. Şekil 18’de NiTi alaşımından üretilmiş farklı gözeneklik miktarlarına sahip implantlar görülmektedir.



Şekil 18: Farklı gözeneklik oranlarında NiTi implantlar a) diş implantları ve b) kalça eklem implantları [55-57]

Bu yöntemde şekil hafızalı alaşımlar gözenekli olarak üretilmekte ve malzemedeki gözenek miktarı ayarlanarak alaşımın elastik modülü kemiğin elastik modülüne yaklaştırılabilmektedir. Böylece kullanılan implantlar gerçek kemiklere benzer mekanik özellikler gösterebilmektedir.

Özet olarak, şekil hafızalı alaşımlar üzerinde yapılan çalışmalar geçtiğimiz 20-30 yıl içinde oldukça hızlı bir şekilde artmış ve bunun sonucunda bu akıllı malzemeler biyomedikal dâhil birçok alanda yaygın olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Bu malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar günümüzde de oldukça yoğun bir şekilde devam etmektedir. Şekil hafızalı

alaşımın endüstride yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engeller üretim zorluğu ve buna bağlı olarak artan maliyetleridir. Eğer bu dezavantajlar ortadan kaldırılabiliyor ise bu alaşımların kullanımı da aynı oranda artış gösterecektir.

Kaynaklar

[1] Wayman CM. and K. Otsuka. 1998. Shape Memory Materials. Cambridge University Press.

[2] Acar E, Ozbulut OE and Karaca HE. 2015. Experimental investigation and modeling of the loading rate and temperature dependent superelastic response of a high performance shape-memory alloy, *Smart Mater. Struct.*, (24/7), 75020.

[3] Kaya I, Tobe H, Karaca HE, Acar E, and Chumlyakov YI, 2016. Shape Memory Behavior of [111]-Oriented NiTi Single Crystals After Stress-Assisted Aging, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, (29 /3) 282–286.

[4] Karaca HE, Saghaian SM, Tobe H, Acar E, Basaran B, Nagasako M, Kainuma R, and Noebe RD. 2014. Diffusionless phase transformation characteristics of Mn75.7Pt24.3, *J. Alloys Compd.*, (589), 412–415.

[5] Acar E. 2015. Dynamic mechanical response of a Ni45.7Ti29.3Hf20Pd5 alloy, *Materials Science and Engineering A*, (633) 169-175.

[6] Acar E, Karaca HE, Tobe H, Noebe RD and Chumlyakov YI. 2013. Characterization of the shape memory properties of a Ni45.3Ti39.7Hf10Pd5 alloy, *J. Alloys Compd.*, (578) 297–302.

[7] Machado LG, Savi MA. 2002. Medical applications of shape memory alloys, *Braz J Med Biol Res* (36 /6) 683-691.

[8] Duerig T, Pelton A, Stoeckel D. 1999 An overview of nitinol medical applications. *Mater Sci Eng A* (273-275),149-160.

[9] Es-Souni M, Fischer-Brandies H. 2005 Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Anal Bioanal Chem* (381),557-567.

[10] Ryhanen J. 2000. Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy [Ph.D. dissertation]. Faculty of Medicine, Department of Surgery, University of Oulu.

[11] Wever D, Veldhuizen A, Sanders M, Schakenraad J, Van Horn J. 1997. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials* (18),1115-120.

[12] Guidoin R, Zhang Z, Dionne G, Douville Y, King M, Legrand A, et al. 2005. Corrosion of the nitinol wire of endovascular prostheses: does nickel ion impair the devices performance? In: Medlin D, Helmus M, editors. *Medical device materials II e proceedings of the materials and processes for medical devices conference* St. Paul, MN; 284-289.

[13] Barcelos AM, Luna AS, de Assis Ferreira N, Braga AV, do Lago DC, de Senna LF. 2012. Corrosion evaluation of orthodontic wires in artificial saliva solutions by using response surface methodology. *Mater Res*(16),50-64.

[14] Krishna BV, Bose S, Bandyopadhyay A. 2007. Laser processing of net-shape NiTi shape memory alloy. *J Metal Mater Trans A* (38),1096–1103.

[15] Shabalovskaya S, Anderegg J, Van Humbeeck J. 2008. Critical overview of nitinol surfaces and their modifications for medical applications. *Acta Biomater* (4),447-467.

[16] Acar E, Oktay T.2018. Havacılık ve uzay uygulamalarında şekil hafızalı alaşımlar, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, (7 /1), 335-349.

[17] Robertson S, Pelton A, Ritchie R. 2012. Mechanical fatigue and fracture of nitinol. *Int Mater Rev* (57/1),1-37.

[18] Hornbogen E. 2004. Review thermo-mechanical fatigue of shape memory alloys. *J Mater Sci* (39/2), 385-399.

[19] Pelton A. 2011. Nitinol fatigue: a review of microstructures and mechanisms. *J Mater Eng Perform* (20/(4-5),613-617.

[20] Petrini L, Dordoni E, Wu W, Guala C, Silvestro C, Migliavacca F, et al. 2013. Fatigue resistance of nitinol peripheral stents. In: 6th ECCOMAS conference on smart structures and materials (SMART2013), Politecnico di Torino, 24-26.

[21] Thompson SA. 1999. An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. *Int Endod J* 33, 297-310.

[22] Method and system for orthodontic moving of teeth. 1973. Patent US 4037324.

[23] Petrini L, Francesco M, 2011. Biomedical applications of shape memory alloys, *Journal of Metallurgy*, 501483.

[24] Kujala S, Ryhänen J, Järmsä T et al.. 2002. Bone modeling controlled by a nickel-titanium shape memory alloy intramedullary nail. *Biomaterials*, (23/12) ,2535–2543.

[25] Torrisi L and Di Marco G. 2000. Physical characterization of endodontic instruments in NiTi alloy, in *Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Materials*, Materials Science Forum, (327),75–78.

[26] Auricchio F, Boatti E, Conti M. 2015. SMA biomedical applications, *Shape Memory Alloy Engineering*, Butterworth-Heinemann.

[27] Montenegro-Santillan R, Alegre-Domingo T, Faus-Matoses V, Faus-Llacer V.2013. An in vitro comparison of cyclic fatigue resistance of ProTaper universal and GT series X files. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* (18/3),e533536.

[28] Pelton, Stockel, Duerig TW. 2000. Medical uses of nitinol. *Mater Sci Forum* (327-328),63-70.

[29] VVAA. 1990. In: Duerig TW, editor. *Engineering aspects of shape memory alloys*. Butterworth-Heinemann Limited.

[30] Tarnita D, Tarnita D, Bolcu D. 2011. In: Fazel-Rezai R, editor. *Biomedical engineering e from theory to applications*.

[31] Dai KR, Hou XK, Sun YH, Tang RG, Qiu SJ, Ni C. 1993. Treatment of intra-articular fractures with shape memory compression staples. *Injury* (24/10),651-655.

[32] Lekston Z, Stroz D, Drusik-Pawlowska M.2012. Preparation and characterization of nitinol bone staples for cranio-maxillofacial surgery. *J Mater Eng Perform* 21,2650-2656.

[33] Shape memory alloy staple. 1999. Patent EP 1173102 B1.

[34] Youyi C. 2001. Orthopedic application of NiTi shape memory alloys in China. In: *SMST-2000: proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies*.

[35] Intramedullary nail to be inserted into a fractured long bone. 2008. Patent EP 2133034 A1.

- [36] Kujala S, Ryhanen J, Jamsa T, Danilov A, Saaranen J, Pramila A, et al. 2002. Bone modeling controlled by a nickel-titanium shape memory alloy intramedullary nail. *Biomaterials* (23/12),2535-2543.
- [37] MedShape www.medshape.com. (Consultation: February 2013).
- [38] Kim D, Eun J, Park J. 2012. Posterior cervical fixation with a nitinol shape memory loop for primary surgical stabilization of atlantoaxial instability: a preliminary report. *J Korean Neurosurg Soc* (52),21-26.
- [39] Sanchez Marquez J, Sanchez Perez-Grueso F, Fernandez-Baillo N, Gil Garay E. 2012. Gradual scoliosis correction over time with shape-memory metal: a preliminary report of an experimental study. *Scoliosis* ,(7/1).
- [40] Kuong E, Cheung K, Samartzis D, Yeung K, Luk K. 2012. Superelastic rods: the future of scoliosis curve correction. *J Bone Joint Surg Br* (94)102.
- [41] Wang Y, Zheng G, Zhang X, Zhang Y, Xiao S, Wang Z. 2011. Temporary use of shape memory spinal rod in the treatment of scoliosis. *Eur Spine J* ,(20),118-122.
- [42] Kianzad S, Amini A, Karkouti S. 2011. Force control of laparoscopy grasper using antagonistic shape memory alloy. In: 2011 1st Middle East conference on biomedical engineering, MECBME 2011, Sharjah; pp. 335-338.
- [43] Cuschieri A. 1991. Variable curvature shape-memory spatula for laparoscopic surgery. *Surg Endosc*(;5), 179-181.
- [44] 2018. (<https://www.cookmedical.com/urology/our-history-nitinol-stone-extractors/>)
- [45] Costamagna G, Tringali A, Spicak J, Mutignani M, Shaw J, Roy A, et al. 2012. Treatment of malignant gastroduodenal obstruction with a nitinol self-expanding metal stent: an international prospective multicentre registry. *Dig Liver Dis* (44),37-43.
- [46] Rossi P, Bezzi M, Rossi M, Adam A, Chetty N, Roddie M, et al. 1994. Metallic stents in malignant biliary obstruction: results of a multicenter European study of 240 patients. *J Vasc Interv Radiol* (5),279-285.
- [47] Talreja J, Eloubeidi M, Sauer B, Al-Awabdy B, Lopes T, Kahaleh M, et al. 2012. Fully covered removable nitinol self-expandable metal stents (SEMS) in malignant strictures of the esophagus: a multicenter analysis. *Surg Endosc* (269),1664-1669.
- [48] Kujawski K, Stasiak M, Rysz J. 2012. The evaluation of esophageal stenting complications in palliative treatment of dysphagia related to esophageal cancer. *Med Sci Monit* (18), 323-329.
- [49] 2018. (<http://centralgaheart.com/need-know-heart-stent/>)
- [50] Allium Medical Solutions Ltd. www.allium-medical.com. (Consultation: May 2013).
- [51] Matsuzaki A, Morita T, Tokue A, Kobayashi Y. 2004. Clinical study of intraurethral stent (MEMOKATH") for prostatic hyperplasia e study of the changes in uroflowmetry and international prostate symptom score in the early phase after insertion of the stent. *Nishinohon J Urol* (66), 637-643.
- [52] Muller B, Deyhle H, Mushkolaj S, Wieland M. 2009. The challenges in artificial muscle research to treat incontinence. *Swiss Med Wkly* (139),591-595.
- [53] Yakachi CM, Griffis J, Paikalova M, Gall K. 2008. Bearing area: A new indication for suture anchor pullout strength?. *Journal of Ortopaedic Research*. (27/8), 1048-1054.
- [54] Elahinia ME, Hashemi M, tabesh M. 2012. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review, progress in *Materials Science*, (57), 911-946.
- [55] Chahine G, Koike M, Okabe T, Smith P, Kovacevic R. 2008. The design and production of Ti-6Al-4V ELI customized dental implants. *JOM* (60),50-55.
- [56] Upadhyaya GS. 2002. Powder metallurgy technology. Cambridge International Science Publishing; 68-117 [chapters 6 and 7].
- [57] Harrysson O, Cansizoglu O, Marcellin-Little D, Cormier D, West H. 2008. Direct metal fabrication of titanium implants with tailored materials and mechanical properties using electron beam melting technology. *Mater Sci Eng C* (28),366-373.



Kronik Obstrüktif Akciğer Hastaları ile Sağlıklı Bireylerin Solunum İş Yükünün Termodinamik Analizi

Jale Çatak^{1*}

¹ İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, İstanbul, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 19 Ekim 2018 ve Kabul Tarihi 13 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.472665)

Öz

Kronik Obstrüktif Akciğer Hastalığı (KOAH) sigara dumanı ve diğer zararlı partiküller nedeniyle akciğer enflamasyonu ve hava yolu limitasyonu ile karakterize bir hastalıktır. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), yüksek morbidite ve mortaliteye sahip KOAH nedeni ölümlerin 2030 yılında üçüncü sırada olacağını öngörmektedir. Havayolu limitasyonu ve respiratuvar kasların yapısal ve fonksiyonel olarak değişmesi solunum kas kuvvetinde azalmaya neden olarak solunum iş yükünü artırır. Respiratuvar kasların termodinamik analizi ile, iş veriminin azalmasına yol açan enerji kayıplarının ölçülmesi (entropi) ve maksimum yararlı işin (ekserji) yıkımı hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada, KOAH hastaları ile sağlıklı bireylerin solunum kas işlerinin termodinamik analizle karşılaştırılması amaçlanmıştır. Respiratuvar kasların yaptığı işe termodinamiğin birinci ve ikinci kanunları uygulanmıştır. KOAH'lı hastaların ve sağlıklı bireylerin respiratuvar kaslarında termodinamik analizler kütle, enerji, ekserji ve entropi balansları uygulanarak yapılmıştır. KOAH'lı hastalar ile sağlıklı bireylerin solunum iş yükünün termodinamik analizi sonucunda ekserji yıkımı sırasıyla 1.23×10^{-2} kJ/min ile 6.01×10^{-3} kJ/min olarak hesaplanmıştır. Entropi üretimi ise KOAH'lı hastalarda 4.12×10^{-5} (kJ/K)/min iken sağlıklı bireylerde 2.02×10^{-5} (kJ/K)/min olduğu görülmüştür. Enerji dengesi analizi sonuçlarına göre solunum işi için harcanan glikoz miktarları KOAH'lı ve sağlıklı bireyler için sırasıyla 0.32-0.16 mmol/min olarak hesaplanmıştır. Bu termodinamik analiz ile, KOAH hastası bireylerde respiratuvar kasların yaptığı iş yükünün artmasıyla ekserji yıkımı ve entropi üretiminin arttığı belirlenmiştir. Enerji dengesi analizlerinin sonuçlarına bakıldığında, solunum işi için KOAH hastası bir bireyin, sağlıklı bireye göre 2 kat daha fazla glikoz kullandığı görülmüştür. KOAH hastalarında entropi üretimi ve ekserji yıkımı sağlıklı bireylere göre yüksek olduğundan, bu hastalarda entropi artışının dokulardaki hasarla sonuçlanacağı ve sağlıklı yaşlanma üzerinde olumsuz etkileri olacağı düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Gıda-Solunum Enerji Dönüşümü, Solunum Termodinamiği, Solunum Ekserji Yıkımı, Solunum Entropi Üretimi, Solunum İş Yükü Termodinamik Analizi, Kronik Obstrüktif Akciğer Hastalığı Termodinamik Analizi, KOAH.

Thermodynamic Analysis of Work of Breathing of Healthy Individuals and Patients with Chronic Obstructive Pulmonary Disease

Abstract

Chronic Obstructive Pulmonary Disease (COPD) is a disease characterized by lung inflammation and airway limitation due to cigarette smoke and other harmful particles. World Health Organization (WHO) predicts that COPD with high morbidity and mortality will become the third leading cause of death worldwide by 2030. Airway limitation and structural and functional changes of respiratory muscles decrease respiratory muscle strength and increase work of breathing. By the thermodynamic analysis of the respiratory muscles, the measurement of energy losses (entropy) and the destruction of the maximum useful work (exergy) can be calculated. The aim of this study was to compare the work of respiratory muscles of patients with COPD and healthy individuals by thermodynamic analysis. Thermodynamic analyses were performed by applying the first and second laws of thermodynamics to the work done by respiratory muscles. Thermodynamic analyses of respiratory muscles of COPD patients and healthy individuals were performed by mass, energy, exergy and entropy balances. As a result of the thermodynamic analysis of the work of breathing of COPD patients and healthy subjects, exergy destruction was calculated as 1.23×10^{-2} kJ/min and 6.01×10^{-3} kJ/min respectively. Entropy generation was 4.12×10^{-5} (kJ/K)/min in individuals with COPD while 2.02×10^{-5} (kJ/K)/min in healthy individuals. According to the results of energy balance analysis, the amount of glucose consumed for work of breathing was calculated as 0.32-0.16 mmol/min for COPD and healthy subjects, respectively. With this thermodynamic analysis, it was determined that the exergy destruction and entropy generation increased with the increase of work of breathing in patients with COPD.

Key words: Food-respiration energy conversion, respiratory thermodynamics, respiratory exergy destruction, respiratory entropy generation, respiratory work of breathing thermodynamic analysis, Chronic Obstructive Pulmonary Disease thermodynamic analysis, COPD.

¹ Sorumlu Yazar: İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, İstanbul, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2718-0967>, Tel: 0212 692 8729, jalecatak@gmail.com

1. Giriş

Kronik Obstrüktif Akciğer Hastalığı (KOAH) sigara dumanı ve diğer zararlı partiküller nedeniyle akciğer enflamasyonu ve hava yolu limitasyonu ile karakterize bir hastalıktır (Celli ve ark., 2004; Mirici ve Kocabaş, 2008). Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), yüksek morbidite ve mortaliteye sahip KOAH nedenli ölümlerin 2030 yılında üçüncü sırada olacağını öngörmektedir (World Health Organization (WHO), 2004; Mathers ve Loncar, 2006; WHO, 2008). ABD’de Üçüncü Ulusal Sağlık ve Beslenme Araştırması’nda (Third National Health and Nutrition Examination Survey -NHANES III), yetişkin nüfusta 23.6 milyon kişiye KOAH tanısı konulmuş ve KOAH prevalans hızı %13.9 olarak belirlenmiştir (Whittemore ve ark., 1995). ABD’de 1996 yılında KOAH hastalarının sayısı, 18 yaş ve üzeri nüfusta 11.9 milyon olarak tahmin edilmiştir (Adams ve ark., 1996). T.C. Sağlık Bakanlığı’na yapılan Küresel Hastalık Yükü çalışmalarına göre Türkiye’de en sık görülen ölüm nedenleri arasında KOAH üçüncü, hastalık yükü nedenleri içinde ise sekizinci sırada yer almaktadır. Yine bu çalışmaya göre KOAH prevalansı %10.2 olarak tespit edilmiştir ve bu oranın erkeklerde %8.4 iken kadınlarda ise %11.9 olduğu bildirilmiştir (Sağlık Bakanlığı Hastalık Yükü Çalışması, 2004).

Akciğerlerde fonksiyonel yapısal etkileri olan KOAH, solunum sistemi dışında, vücuttaki diğer sistemler üzerine de etkilidir. Bu sistemik etkilerden en önemlileri beslenme anomalileri ve kilo kaybı, kondüsyon azlığı, iskelet kası disfonksiyonu, kardiyovasküler hastalıklar, kemik iliği ve iskelet sistemi anormallikleri ile anksiyete/depresyondur (Alvar ve Agusti, 2005). Şiddetli KOAH hastalarının % 50’sinde, orta şiddetli hastaların ise % 10-15’inde kilo kaybı görülmektedir. Bu durum büyük ölçüde kas kütle kaybına bağlıdır (Agusti, 2007). KOAH’lı hastalarda hiperinflasyon nedeniyle diyaframın dezavantajlı bir pozisyonda olması, beslenme bozukluğu, steroid kullanımı ve ileri yaş gibi faktörler solunum kas kuvvetinin azalmasına neden olmaktadır (Gayan-Ramirez ve ark., 2006; MacIntyre, 2008).

Solunum, gıdalar yoluyla alınan ve insan vücudunda bulunan organik besinlerin çeşitli yollarla parçalanmasıyla vücudun adozin 5’-trifosfat (ATP) enerjisi üretmesidir. Kan yoluyla hücrelerimize besin ve oksijen taşınmaktadır. Hücrelerimize taşınan besinler oksijen tarafından yakılır ve böylece besin-oksijen birleşimiyle oluşan enerji durumu ile solunum meydana gelmektedir (Guyton ve Hall, 2011).

Termodinamiğin birinci kanuna göre; enerji yoktan var edilemez, vardan yok edilemez, ancak bir formdan diğer bir forma dönüştürülebilir ya da kütle, ısı ve iş olarak transfer edilebilir. Termodinamiğin ikinci kanunu ise entropiyi tanımlar ve enerji kayıplarını ölçmemizi sağlar.

Canlı organizmalar, gıdalardaki kimyasal enerjiyi, biyomoleküllerin diğer formlarına dönüştürürler. Termodinamik açıdan, biyolojik sistemler açık sistemler olarak kabul edilir. Bu proses sırasında yan ürün olarak ısı açığa çıkar ve termodinamiğin ikinci kanununa göre entropi üretimiyle etrafa yayılır.

Entropi birikimiyle, düzensizliğin arttığı canlı organizmalar, yüksek organizasyon halini korumak

zorundadır (Schrödinger, 1944; Von Stockar ve Liu, 1999). Metabolik ısı ve serbest radikaller gibi, entropi oluşumu ile sonuçlanan ve yaşlanma sürecinde biyolojik moleküllerin yapısının değişmesine yol açarak ölümlere neden olan faktörler arasındadır. Entropi üretimi, biyomoleküllerin enerji durumlarının değişmesine neden olur ve bu da onları inaktif veya hasarlı hale getirir (Hayflick, 2007).

Termodinamiğin ikinci kanunu, canlı organizmalar da dahil olmak üzere, herhangi bir süreçte entropi üretimi yoluyla enerji dağılımını açıklar (Schrödinger, 1944). Organizmalar, sistemlerinin her bileşeninde kombine bir entropi sürecini yönetirler ve herhangi bir alt sistemdeki bir değişim diğerlerini ve de tüm sistemi etkiler (Schrödinger, 1944; Luo, 2009; Molnar ve ark., 2011; Boregowda ve ark., 2012). Organizmalar içindeki entropi üretimi çok sayıda araştırmaya konu olmuştur (Prigogine ve Wiame, 1946; Zotin ve Zotina, 1967; Balmer, 1982; Aoki, 1994; Rahman, 2007; Silva ve Annamalai, 2008; Silva ve Annamalai, 2009; Neto ve ark., 2010; Henriques ve ark., 2014) ve bu çalışmaların bazıları direk solunum üzerine odaklanmaktadır (Neto ve ark., 2010; Henriques ve ark., 2014).

Son yıllarda yapılmış olan termodinamik çalışmalar, yaşam süresi beklentisinin gıda tüketimi ile ilgili olduğu ve obezite durumunda olduğu gibi, ihtiyaç duyulan temel seviyenin ötesinde gıda tüketiminin yaşam beklentisini azalttığını bildirmektedir (Silva ve Annamalai, 2008; Silva ve Annamalai, 2009; Çatak ve ark., 2015).

Kas, gıdalar yoluyla aldığımız kimyasal enerjiyi işe dönüştüren termodinamik bir motordur. Kaslardaki kimyasal enerji, biyokimyasal reaksiyonlarla işe dönüştürülür. Termodinamik analizler bu sürecin (proses) fizibilitesi için kullanılabilir. Termodinamiğin ikinci kanununun tanımladığı entropi, bir sistemin düzensizliğinin ölçüsüdür. Sistemin düzensizliğini; üretilen entropi miktarı ile sayısal olarak hesaplayarak, enerji kayıplarını ölçebiliriz. İnsan vücudundaki entropi üretiminin belirlenmesinde kas iş verimliliği önemli bir parametredir.

Gıdaların ekserjisinin kas işine dönüşümü; metabolik verimlilik ve mekanik kas verimliliği ile açıklanmaktadır (Çatak ve ark., 2018). Ekserji, maksimum yararlı iş olarak tanımlanır ve her geri dönüşümsüz prosesde, entropi üretimi sonucu ekserji yıkımı gerçekleşir. Ekserji; entropi üretiminin neden olduğu kullanılabilir enerji kaybını belirleyen bir ifadedir. Son yıllarda, metabolizmaya dayalı proseslerde ekserji kullanımının etkinliğinin değerlendirilmesi ile ilgili biyolojik sistemlerde ekserji analizi üzerine çok sayıda çalışma yayınlanmıştır (Dinçer ve Çengel, 2001; Jubrias ve ark., 2008; Özilgen, 2011; Mady ve ark., 2012; Genç ve ark., 2013; Çatak ve ark., 2015; Sorgüven ve Özilgen, 2015; Yalçinkaya ve ark., 2016; Çatak ve ark., 2018; Semerciöz ve ark., 2018; Spanghero ve ark., 2018; Martinez Garcia ve ark., 2018; Özilgen, 2018a; Özilgen, 2018b). Özilgen (2018a), çalışmasında termodinamik analizlerde kullanılmak üzere, gıdaların ekserjileri ile ilgili geniş bir veri kaynağı sunmuştur (Özilgen, 2018a). Ekserji analizleri için canlı organizmaların değerlendirilmesi, umut vadeden bir alandır. Yaşayan organizmaların, yaşam, hastalık ve yaşlanma süreçlerinin ekserji davranışlarını çözerek, çeşitli şartlar altında uzun dönemdeki davranışlarını

tahmin etmek için iyi bir termodinamik yaklaşımla anlaşılması amacıyla kullanılabilir.

Termodinamik açıdan diyafram; bir solunum döngüsü sırasında harcadığı enerjinin bir kısmını işe dönüştüren bir makine (piston) olarak çalışan açık termal bir sistemdir. Periyodik olarak durmaksızın işleyen prosede, entropi birikimine bağlı olarak dokunun düzensizliği artış gösterir ve bu da zamanla diyafram kasında iş veriminin azalmasına yol açabilir.

Termodinamik açıdan solunum kasları ise; bir solunum döngüsü sırasında harcadığı enerjinin bir kısmını işe dönüştüren bir makine olarak çalışan açık termal bir sistemdir. Hiç durmadan işleyen bu sürekli prosede, dokunun düzensizliği entropi birikimine bağlı olarak artar. Süreç boyunca respiratuvar kasların iş veriminin azalması da solunumda hasara yol açabilir. Havayolu limitasyonu ve respiratuvar kasların yapısal ve fonksiyonel olarak değişmesi solunum kas kuvvetinde azalmaya neden olarak solunum iş yükünü arttırmaktadır (Celli, 2004; Crisafulli ve ark., 2007; Mirici ve Kocabaş, 2008; Gea ve ark., 2013). Respiratuvar kasların termodinamik analizi ile, iş veriminin azalmasına yol açan enerji kayıplarının ölçülmesi (entropi) ve maksimum yararlı işin (ekserji) yıkımı hesaplanabilmektedir.

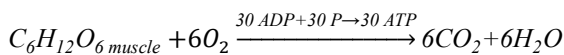
Bu nedenle bu çalışmada, insan vücudunun fonksiyonel kaslarından olan diyafram ve respiratuvar kasları araştırılmaktadır. Literatürde; kas performansının fizyolojik mekanizmasını belirlemede termodinamik analiz çalışması sınırlı sayıda olmasına rağmen (Neto ve ark., 2010; Henriques ve ark., 2014), KOAH'lı hastalarda solunum kas işinin termodinamik olarak değerlendirildiği bir çalışmaya rastlanılamamıştır.

Bu çalışmanın amacı, diyafram kası tarafından yapılan işin termodinamik analizi ile, ekserji yıkımının ve entropi üretiminin hesaplanması ve KOAH hastaları ile sağlıklı bireylerin solunum kas işlerinin termodinamik analizle karşılaştırılmasıdır.

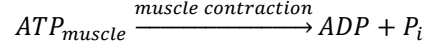
2. Materyal ve Metot

Gıdanın tipi ve metabolik yolağın belirleyici parametreler olduğu bu prosede kaslardaki kimyasal enerji, biyokimyasal reaksiyonlarla işe dönüştürülür. Bir kas tarafından üretilen mekanik enerji, ATP' nin hidroliziyle salınan enerjiden türetilir. ATP' den üretilen enerjinin bir kısmı işe dönüştürülmez, ancak ısı olarak bırakılır (Pollack, 1990). Katabolizmanın bir sonucu olarak üretilen ATP' nin mol sayısı, gıdanın ve metabolik yolağın türüne bağlıdır. Örneğin, bir mol glikozun oksidasyonu sırasında 30 ila 38 mol ATP üretilir (Genç ve ark., 2013). Şekil 1, kas kasılma sürecini şematik olarak göstermektedir.

30 mol ATP üretimi aşağıdaki reaksiyon ile ifade edilebilir:



Benzer şekilde, iş üretimi için ATP kullanımı aşağıdaki gibidir:



Gıda maddelerinin ATP' ye dönüşüm oranı metabolik verimlilikle belirlenir. ATP' nin kas çalışmasına dönüşümü ise kas iş verimliliği ile değerlendirilir. İkinci kanun iş verimliliği; metabolik ve mekanik iş verimliliklerinden elde edilir.

Enerji Dengesi

Kas sistemi etrafındaki enerji dengesi şu şekilde hesaplanır (Şekil 1):

$$Q - W + \sum_i (mh)_{in} - \sum_i (mh)_{out} = \Delta E = 0$$

a. Ekserji Yıkımı

Ekserji yıkımı aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$Ex_{destroyed} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) - W + (mex)_{in} - (mex)_{out}$$

b. Entropi Dengesi

Entropi üretimi şu şekilde hesaplanır:

$$S_{gen} = \frac{Ex_{destroyed}}{T_0}$$

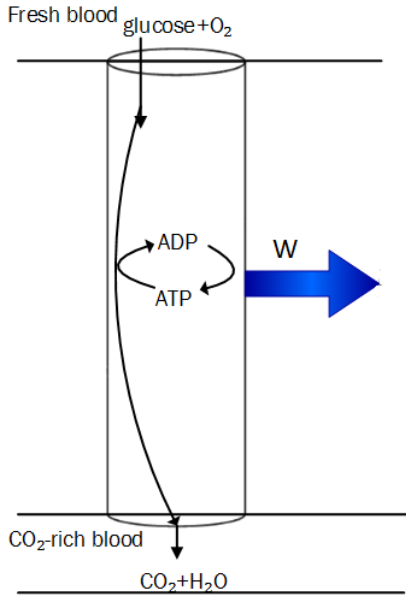
c. Verimlilik

Kas kasılmasının verimliliği, kimyasal enerji girdisinden ne kadar harici iş yapıldığını ölçer. Birinci kanun verimliliği; aynı zamanda mekanik veya termodinamik verimlilik olarak da bilinmektedir ve aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\eta_t = \frac{W_{muscle}}{\Delta H_{glycolysis}}$$

İkinci kanun verimliliği ise, üretilen gerçek işin maksimum yararlanılabilir işe oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$\eta_u = \frac{W_{muscle}}{W_{max}} = \frac{W_{muscle}}{\Delta G_{glycolysis}}$$



Şekil 1. Kas kasılma sürecinin şematik gösterimi.

2.1. İnsan Solunum (Diyafram) İskelet Kaslarının Termodinamik Analizi

İnsan solunum sistemi; diyafram kası üzerinden modellenmiş, termodinamiğin bir ve ikinci kanunları uygulanarak analizler yapılmıştır. Literatürdeki deneysel veriler, sağlık problemlerinin tanımlanmasında, klasik tıbbi çalışmaların ötesinde ek bilgi elde etmek amacıyla, diyafram kası iş performansının termodinamik analizlerini gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Sağlıklı erişkin bir bireyin dinlenme halindeki solunum (diyafram) için yaptığı minimum iş ve maksimum iş sırasıyla 3.36×10^{-3} kJ ve 4.8×10^{-3} kJ olarak bildirilmiştir (Shelledy ve Peters, 2014). Diyafram kası etrafında termodinamik analizler kütle, enerji, ekserji ve entropi balansları uygulanarak yapılmıştır. Analiz sonucunda diyafram kası tarafından yapılan iş için, kullanılan glikoz tüketimi, ekserji yıkımı ve entropi üretimi hesaplanmıştır.

2.2. Kronik Obstrüktif Akciğer Hastaları ile Sağlıklı Bireylerin Solunum İş Yükünün (Respiratuvar Kaslar) Termodinamik Analiz ile Hesaplanması

Sağlıklı bireylerin ve KOAH hastası bireylerin respiratuvar kaslarının yaptığı işe ait data literatürden alınmıştır (Cabello ve Mancebo, 2012) ve termodinamik

olarak modellenerek, termodinamik hesaplamalarla analiz edilmiştir. Termodinamik analizler, respiratuvar kasların yaptığı işe termodinamiğin birinci ve ikinci kanunları uygulanarak yapılmıştır. KOAH'lı hastaların ve sağlıklı bireylerin respiratuvar kaslarına kütle, enerji, ekserji ve entropi balansları uygulanmıştır. Solunum sırasında respiratuvar kaslarda gerçekleşen ekserji yıkımı ve entropi üretimi, kasların yaptığı işe bağlı olarak, kan dolaşımıyla birlikte çalışılmıştır. Respiratuvar kaslar tarafından yapılan iş için, ne kadar glikoz tüketildiği, ekserji yıkım miktarı ve üretilen entropi miktarı analizler sonucunda hesaplanmıştır.

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Tablo 1, ikinci yasa verimliliğine göre; insan respiratuvar kaslarında glikoz tüketim oranının, ekserji yıkım oranının ve entropi oluşum oranının değişimini göstermektedir. Sağlıklı erişkin bir bireyin dinlenme durumundaki solunum (diyafram) için yaptığı minimum ve maksimum işlerin termodinamik analizi sonucunda ekserji yıkımının minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 8.41×10^{-3} kJ/min ile 12×10^{-3} kJ/min arasında değiştiği hesaplanmıştır. Entropi üretiminin ise 2.82×10^{-5} ile 4.03×10^{-5} arasında olduğu görülmüştür. Diyafram kasının kullandığı glikoz minimum ve maksimum iş değerleri için hesaplanmıştır. Termodinamiğin birinci kanununa göre enerji dengesi analizi sonuçlarına bakıldığında, bu iş için harcanan glikoz miktarları minimum ve maksimum iş değerleri için sırasıyla 0.22 ve 0.31 mmol/min olarak hesaplanmıştır (Tablo 1).

KOAH'lı hastalar ile sağlıklı bireylerin solunum iş yükünün termodinamik analizi sonucunda ise; hesaplanan ekserji yıkımı, entropi üretimi ve solunum işi için harcanan glikoz miktarları Tablo 2' de verilmiştir. KOAH'lı hastalar ile sağlıklı bireylerin solunum iş yükünün termodinamik analizi sonucunda ekserji yıkımı sırasıyla 1.23×10^{-2} kJ/min ile 6.01×10^{-3} kJ/min olduğu görülmüştür. Entropi üretiminin ise KOAH'lı bireylerde 4.12×10^{-5} iken sağlıklı bireylerde 2.02×10^{-5} olduğu görülmüştür.

Enerji dengesi analizi sonuçlarına göre; solunum işi için harcanan glikoz miktarları KOAH'lı bireylerde 0.32 mmol/min iken, sağlıklı bireylerde 0.16 mmol/min bulunmuştur.

Tablo 1. İkinci yasa verimliliği ile insan respiratuvar kaslarındaki glikoz tüketim oranının, ekserji yıkım oranının ve entropi oluşum oranının değişimi (Sağlıklı erişkin bireyin dinlenme halindeki solunum (diyafram) için yaptığı minimum iş: 3.36×10^{-3} ve maksimum iş: 4.8×10^{-3}).

η	m_{glikoz}	m_{glikoz}	Kandaki glikoz	$Ex_{\text{yıkım,kas}}$	Süretimi,kas
	(mol/min)	(mmol/min)	konsantrasyonu (mmol/L)	(kJ/min)	(kJ/K)/min

0.3 (min iş için)	2.89×10^{-6}	0.22	4.34×10^{-2}	8.41×10^{-3}	2.82×10^{-5}
0.3 (max iş için)	4.13×10^{-6}	0.31	6.20×10^{-2}	1.20×10^{-2}	4.03×10^{-5}

Tablo 2. KOAH'lı hastalar ile sağlıklı bireylerin solunum iş yükünün termodinamik analizi sonucunda ekserji yıkımı, entropi üretimi ve solunum işi için harcanan glikoz miktarları.

η_{II}	m_{glikoz} (mol/min)	m_{glikoz} (mmol/min)	Kandaki glikoz konsantrasyonu (mmol/L)	$E_{\text{Yıkımı,kas}}$ (kJ/min)	$S_{\text{üretimi,kas}}$ (kJ/K)/min
KOAH	4.22×10^{-6}	0.32	6.30×10^{-2}	1.23×10^{-2}	4.12×10^{-5}
Sağlıklı	2.06×10^{-6}	0.16	3.10×10^{-2}	6.01×10^{-3}	2.02×10^{-5}

Kas iş verimliliği, metabolik veya yapısal bozulma ya da yaşlanmayla birlikte, mitokondrideki metabolik enerji dönüşümünün azalması sonucu düşmektedir. Mitokondriyal enerji üretiminin azalması, kas yapısının daha da bozulmasına neden olur ve bu da kas iş verimliliğinin daha da azalmasına sebep olmaktadır. Kas iş verimliliği, vücuttaki entropi üretiminin belirleyici faktördür.

Çatak ve ark. (2015)' e göre, yaşam süresi boyunca çiğneme kaslarının entropi üretimi miktarı, çiğnenen gıdanın tipine ve alınan kaloriye bağlı olarak tahmin edilebilir. Bu çalışmada; çiğneme kası yaşlanması ölümün doğrudan bir nedeni olarak düşünülmesi de, bu kaslar tarafından yaşam boyu entropi birikiminin, yaşam süresi beklentisinin bir göstergesi olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Çatak ve ark., 2015).

Sosyo-ekonomik düzeyi düşük olan ülkelerde, yetersiz beslenme, sigara kullanımı, hava kirliliği ve sağlık hizmetlerinden yararlanma güçlüğü gibi nedenlerle KOAH görülme sıklığı daha fazladır (Mannino ve Buist, 2007). Antioksidanların yetersiz olması oksidan/antioksidan dengenin bozulmasına neden olur. KOAH gelişiminde beslenmenin rolü konusunda çalışma sonuçları çelişkili olmakla beraber antioksidan vitaminlerin, doymamış yağ asitlerinin ve magnezyumun KOAH gelişimine karşı koruyucu olduğunu bildiren çalışmalar mevcuttur (de Marco ve ark., 2011).

Özilgen (2018a), çalışmasında gıdaların termodinamik özelliklerini açıklayarak, gıda ve beslenme ile ilgili termodinamik analizlerde kullanılmak üzere veri kaynağı sunmaktadır. Bu çalışmada sunulan verilerle, gıda alımı ile beslenme durumları ve aynı zamanda gıda üretim sistemleri değerlendirilirken, insanlar ve hayvanlar etrafında enerji ve ekserji dengelerinin gerçekleştirilmesini kolaylaştıracağı bildirilmiştir (Özilgen, 2018a).

4. Sonuç

Sonuç olarak; diyaframın yaptığı kas işi maksimuma çıktığında ekserji yıkımı da artmaktadır. Entropi üretimi substrat kullanımı ile arttığından, sağlıklı bireyin solunumunda diyaframın yaptığı iş maksimum olduğunda buna bağlı olarak entropi üretimi de artmaktadır. Diyafram kasının yaptığı işin termodinamik analiz ile değerlendirilmesiyle, solunum sistemiyle ilgili iş performansının belirlenmesinde ek bilgiler sağlayabilir.

Bu termodinamik analiz ile, KOAH olan bireylerde respiratuvar kasların yaptığı iş yükünün artmasıyla ekserji yıkımı ve entropi üretiminin arttığı belirlenmiştir. Enerji dengesi analizlerinin sonuçlarına bakıldığında, solunum işi için KOAH hastası bir bireyin, sağlıklı bireye göre 2 kat daha fazla glikoz kullandığı görülmüştür. KOAH hastalarında entropi üretimi ve ekserji yıkımı sağlıklı bireylere göre yüksek olduğundan, bu hastalarda entropi artışının dokulardaki hasarla sonuçlanacağı ve sağlıklı yaşlanma üzerinde olumsuz etkileri olacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

Adams PF, Hendershot GE, Marano MA., 1996. Current estimates from the National Health Interview Survey., National Center for Health Statistics. Vital Health Stat 1991; 200: 93.

Alvar, G., Agusti, N. 2005. Systemic Effects of Chronic Obstructive Pulmoner Disease. Proceedings of the American Thoracic Society, 2,367-370.

Agusti, A. 2007. Systemic effects of chronic obstructive pulmonary disease: what we know and what we don't know (but

- should). Proceedings of the American Thoracic Society, 4 (7), 522-525.
- Aoki, I. 1994. Entropy Production in Human Life Span: A Thermodynamical Measure for Aging. *Age*, 17:29-31.
- Balmer, R.T. 1982. Entropy and Aging in Biological Systems. *Chemical Engineering Communications*, 17:171-181.
- Boregowda, S.C., Choate, R.E., Handy, R. 2012. Entropy Generation Analysis of Human Thermal Stress Responses. *ISRN Thermodynamics*.
- Cabello, B., Mancebo, J. 2012. Work of breathing. In *Applied Physiology in Intensive Care Medicine 1* (pp. 11-14). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Celli, B.R., MacNee, W., Force, A.E.T. 2004. Standards for the diagnosis and treatment of patients with COPD: a summary of the ATS/ERS position paper. *European Respiratory Journal*, 23 (6), 932-946.
- Crisafulli, E., Costi, S., Fabbri, L.M., Clini, E.M. 2007. Respiratory muscles training in COPD patients. *International Journal of Chronic Obstructive Pulmonary Disease*, 2 (1), 19-25.
- Çatak, J., Develi, A. C., Sorguven, E., Özilgen, M., Inal, H. S. 2015. Lifespan entropy generated by the masseter muscles during chewing: an indicator of the life expectancy?. *International Journal of Exergy*, 18(1), 46-67.
- Çatak, J., Özilgen, M., Olcay, A. B., Yılmaz, B. 2018. Assessment of the work efficiency with exergy method in ageing muscles and healthy and enlarged hearts. *International Journal of Exergy*, 25(1), 1-33.
- de Marco R, Accordini S, Marcon A, et al., 2011. Risk factors for chronic obstructive pulmonary disease in a European cohort of young adults. *European Community Respiratory Health Survey (ECRHS)*. *Am J Respir Crit Care Med* 183:891-7.
- Dincer, I., Cengel, Y. A. 2001. Energy, entropy and exergy concepts and their roles in thermal engineering. *Entropy*, 3(3), 116-149.
- Gayan-Ramirez, G., Koulouris, N., Roca, J., Decramer, M. . 2006. Respiratory and skeletal muscles in chronic obstructive pulmonary disease. *European Respiratory Journal*, 38, 201-223.
- Gea, J., Agusti, A., Roca, J. 2013. Pathophysiology of muscle dysfunction in COPD. *Journal of Applied Physiology*, 114 (9), 1222- 1234.
- Genc, S., Sorguven, E., Kurnaz, I. A., Ozilgen, M. 2013. Exergetic efficiency of ATP production in neuronal glucose metabolism. *International Journal of Exergy*, 13(1), 60-84.
- Guyton, A., Hall, J. 2011. In: *Textbook of Medical Physiology*, 12th edition, Elsevier Saunders, Philadelphia.
- Hayflick, L. 2007. Entropy Explains Aging, Genetic Determinism Explains Longevity, and Undefined Terminology Explains Misunderstanding Both. *PLoS Genetics*, 3:2351-2354.
- Henriques, I. B., Mady, C. E. K., Neto, C. A., Yanagihara, J. I., Junior, S. O. 2014. The effect of altitude and intensity of physical activity on the exergy efficiency of respiratory system. *International Journal of Thermodynamics*, 17(4), 265-273.
- Jubrias, S. A., Vollestad, N. K., Gronka, R. K., Kushmerick, M. J. 2008. Contraction coupling efficiency of human first dorsal interosseous muscle. *The Journal of physiology*, 586(7), 1993-2002.
- Luo, L.F. 2009. Entropy Production in a Cell and Reversal of Entropy Flow as an Anticancer Therapy. *Frontiers of Physics in China*, 4:122-136.
- MacIntyre, N.R. 2008. Mechanisms of functional loss in patients with chronic lung disease. *Respiratory Care*, 53 (9), 1177-1184.
- Mady, C. E. K., Ferreira, M. S., Yanagihara, J. I., Saldiva, P. H. N., de Oliveira Junior, S. 2012. Modeling the exergy behavior of human body. *Energy*, 45(1), 546-553.
- Mannino, D.M., Davis, K.J. 2006. Lung function decline and outcomes in an elderly population. *Thorax*, 61 (6), 472-477.
- Martinez Garcia, M., Une, R. Y., de Oliveira Junior, S., Keutenedjian Mady, C. E. 2018. Exergy Analysis and Human Body Thermal Comfort Conditions: Evaluation of Different Body Compositions. *Entropy*, 20(4), 265.
- Mathers, C. D., Loncar, D. 2006. Projections of global mortality and burden of disease from 2002 to 2030. *PLoS medicine*, 3(11), e442.
- Mirici, A., Kocabaş, A. 2008. Tanımdan tedaviye kronik obstrüktif akciğer hastalığı. İstanbul: Galenos Yayıncılık.
- Molnar, J., Thornton, B.S., Thornton-Benko, E., Varga, Z.G. 2011. *The Second Law of Thermodynamics and Host-tumor Relationships: Concepts and Opportunities*. INTECH Open Access Publisher.
- Neto, C.A., Pellegrini, L.F., Ferreira, M.S., de Oliveira Jr, Yanagihara, J.I. 2010. Exergy Analysis of Human Respiration Under Physical Activity. *International Journal of Thermodynamics*, 13:105-109.
- Özilgen M. 2011. *Handbook of Food Process Modeling and Statistical Quality Control*, CRC Books. 2nd ed. Taylor and Francis.
- Özilgen, M. 2018a. Nutrition and production related energies and exergies of foods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96, 275-295.
- Özilgen, M. 2018b. Assessment of nutrition with Dincer's 6-step approach of exergization. *International Journal of Energy Research*, 42(12), 3707-3710.
- Pollack, G. H. 1990. *Muscles & molecules: uncovering the principles of biological motion* (pp. 9-38). Seattle, WA: Ebner & Sons Publishers.
- Prigogine, I., Wiame, J.M. 1946. *Biologie et Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles*. Experientia, 2:451-453.
- Rahman, M.A. 2007. A Novel Method for Estimating the Entropy Generation Rate in a Human Body. *Thermal Science*, 11:75-92.
- Schrödinger, E. 1944. *What is life?: the physical aspect of the living cell; based on lectures delivered under the auspices of the Inst. at Trinity College, Dublin, in Feb. 1943*. Cambridge University Press, Cambridge.

Semerciöz, A. S., Yılmaz, B., Özilgen, M. 2018. Entropy generation behaviour of the lean and obese rats shows the effect of the diet on the wasted life span work. *International Journal of Exergy*, 26(3), 359-391.

Shelledy, D. C., Peters, J. I. (Eds.). 2014. *Respiratory Care: Patient Assessment and Care Plan Development*. Jones & Bartlett Publishers.

Silva, C., Annamalai, K. 2008. Entropy Generation and Human Aging: Lifespan Entropy and Effect of Physical Activity Level. *Entropy*, 10:100-123.

Silva, C.A. and Annamalai, K. 2009. Entropy Generation and Human Aging: Lifespan Entropy and Effect of Diet Composition and Caloric Restriction Diets. *Journal of Thermodynamics*.

Sorguven Oner, E., Ozilgen, M. 2015. First and second law work production efficiency of a muscle cell. *International Journal of Exergy*, 18(2), 142-156.

Spanghero, G. M., Albuquerque, C., Lazzaretti Fernandes, T., Hernandez, A. J., Keutenedjian Mady, C. E. 2018. Exergy Analysis of the Musculoskeletal System Efficiency during Aerobic and Anaerobic Activities. *Entropy*, 20(2), 119.

T.C. Sağlık Bakanlığı 2004. RSHMB Hıfzıssıhha Mektebi Müdürlüğü. Türkiye Hastalık Yüğü Çalışması. Ankara: Aydoğdu Ofset; 2006. Sağlık Bakanlığı Yayın No: 701.

Von Stockar, U., Liu, J.S. 1999. Does Microbial Life Always Feed on Negative Entropy? Thermodynamic Analysis of Microbial Growth. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1412:191-211.

Whittemore AS, Perlin SA, DiCiccio Y., 1995. Chronic obstructive pulmonary disease in lifelong nonsmokers: results from NHANES. *Am. J. Public Health* 85:702-6.

WHO 2004. World Health Organization. *The Global Burden of Disease: 2004, Update*. Geneva (2004).

WHO 2008. World Health Organization. *World Health Statistics. COPD predicted to be third leading cause of death in 2030*. http://www.who.int/respirotory/copd/World_Health_Statistics . Erişim tarihi: 28 Eylül, 2018.

Yalçınkaya, B. H., Erikli, Ş., Özilgen, B. A., Olcay, A. B., Sorguven, E., Özilgen, M. 2016. Thermodynamic analysis of the squid mantle muscles and giant axon during slow swimming and jet escape propulsion. *Energy*, 102, 537-549.

Zotin, A.I., Zotina, R.S. 1967. Thermodynamic Aspects of Developmental Biology. *Journal of Theoretical Biology*, 17:57-75.



Thermo-Economic Analysis of Transcritical Carbon Dioxide Refrigeration Cycle

Bayram Kılıç^{1*}

¹ Mehmet Akif Ersoy University, Bucak Emin Gülmez Technical Sciences Vocational School, Burdur, Turkey

(First received 10 November 2018 and in final form 16 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.481224)

Abstract

The use of refrigerants such as CFC and HCFC will have been completely finalized in 2030 because of the damage to the ozone layer by the international protocols. For this reason, CO₂ refrigerant cooling cycles, which are considered to be an alternative refrigerant and give proper performance results, have begun to be used. In this study, thermo-economic analysis of transcritical carbon dioxide refrigeration cycle was examined. The necessary thermodynamic data for analysis were obtained by CoolPack program. The coefficient of performance (COP) and the annual cost analysis of the cycle in the different working conditions were examined. Energy consumption cost values required for the calculations were taken from Republic of Turkey Energy Market Regulatory Authority. The highest COP value of cycle for among all the working condition is found as 3.524 for 0 °C evaporator temperature, 30 °C gas cooler output temperature. The lowest annual cost values were found depending on the evaporator temperature change in transcritical carbon dioxide refrigeration cycle as 3269.376 Turkish Lira (TL). Obtained results were compared.

Keywords: Carbon dioxide, thermo-economic analysis, COP, refrigeration cycle.

1. Introduction

The most important characteristic of a refrigeration machine is coefficient of performance (COP). Studies are carried out to find environmentally friendly refrigerant solutions instead of chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) are used in cooling systems which negative impact on the environment, accelerator global warming, harmful to the ozone layer. Natural refrigerants that do not harm the ozone layer and no impact on global warming are the most important alternatives in this process. Carbon dioxide has emerged as an effective solution at this point. Carbon dioxide has been widely used in development stage of the refrigeration industry. But, halocarbon refrigerants were replaced to carbon dioxide. Because of decrease in the COP and the high operating pressure occurs

cause heat transfer in the near or above of the critical point. Carbon dioxide has been used again as an alternative and natural refrigerant because of negative effects on the environment of halocarbon refrigerants. Transcritical carbon dioxide refrigeration cycle has reached a competitive level in terms of efficiency thanks to current machines, the heat exchanger technology and system components. Because of 31.06 °C low critical point temperature and 73.8 bar high critical point pressure, R744 (CO₂) requires an additional technical requirement compared to conventional refrigerants. As can be seen from Table 1, CO₂ has attractive thermo-physical properties and low viscosity, high volumetric capacity, high thermal conductivity and high vapor density compared to similar halocarbon refrigerants fluids.

Table 1. Thermo-physical Properties of Commonly Known Refrigerants

Fluid	Critical Temperature [°C]	Critical Pressure [bar]	Liquid Phase Density [kg/m ³]	Gas Phase Density [kg/m ³]	Thermal Capacity [kJ/kg]	Volumetric Capacity [kJ/m ³]	Heat Transfer Coefficient [W/mK]	Dynamic Viscosity [mPa.s]
R22	96.2	49.9	1285.7	20.41	1.16	4205.28	0.09	0.22
R134a	101.1	40.6	1298.9	13.9	1.3	2773.75	0.09	0.27

¹ Corresponding Author: Mehmet Akif Ersoy University, Bucak Emin Gülmez Technical Sciences Vocational School, Burdur, bayramkiliç@mehmetakif.edu.tr

R407C	86.74	46.2	1240.8	18.86	1.4	3973.24	0.01	0.21
R507a	70.6	37.05	1161.1	30.98	1.37	5055.32	0.072	0.18
R744 (CO₂)	31.06	73.7	934.26	94.148	2.5	22089	0.11	0.101
R717	132.3	113.3	640.28	3.31	4.41	4192.51	0.56	0.172

Akdemir and Güngör have carried out thermodynamic analysis of CO₂ refrigeration cycle for different operating conditions. Performance variations were investigated and maximum performance values were determined in the study. The results of the study show that performance values can increase with optimum gas cooler pressures [2]. Llopi et al. have investigated energy performance of transcritical CO₂ refrigeration cycles. In the study has been shown that high evaporation levels were provided increasing the COP up to a maximum of 20% and the cooling capacity up to a maximum of 28.8%. The results show that this cycle is more appropriate for environment temperatures above 25 °C [3]. Bai et al. have carried out thermodynamics analysis of transcritical CO₂ refrigeration cycle. The effects of some important variables on the performance of the cycle are numerically examined based on energy and exergy analyses. The results have been shown that maximum system coefficient of performance under the given operating conditions was reached 37.61% and 31.9% over those of the cycle [4]. Goodarzi and Gheibi have examined performance analysis of a modified transcritical CO₂ refrigeration cycle. The impact of gas cooler-evaporator temperatures and gas cooler pressures on the cycle performance was examined. The results have been shown that maximum COP was improvement 26.89% compared to the original cycle at particular operation conditions [5]. Paride et al. have investigated advanced exergy analysis of a R744 booster cooling system with parallel compression. The results of the study show that the exergy evaluation, the gas cooler-condenser, high stage compressor and medium temperature display cabinet exhibited maximum enhancement potential [6]. Haitao et al. have carried out energy analysis of an R744 ground source heat pump system. The results show that the investment and operation costs of the suggested R744 system are lower than that of the existing R134a system [7].

This study is one of the first articles on thermo-economic analysis of transcritical carbon dioxide refrigeration cycle in Turkey. In addition to the performance analysis of the cooling system, its usability is investigated economically. In this respect, it gains importance. This study is also important for the experimental studies planned in the future for author.

2. Thermodynamics Analysis

Transcritical carbon dioxide refrigeration cycle was modeled as theoretically with a computer program (CoolPack). P-h diagram for transcritical CO₂ refrigeration cycle is given Fig.1.

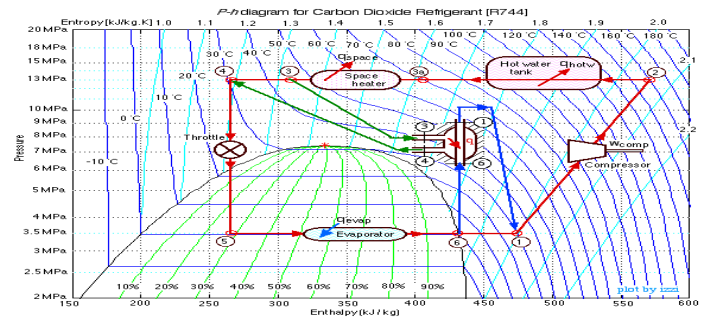


Fig.1. P-h diagram for transcritical carbon dioxide refrigeration cycle [8]

According to the first law of thermodynamics, the refrigeration capacity of the cycle can be calculated as follows:

$$\dot{Q}_E = \dot{m} (h_1 - h_5) \quad (1)$$

Compressor work load can be expressed as follows [10]:

$$\dot{W}_{Comp} = \dot{m} (h_2 - h_1) \quad (2)$$

Gas cooling heat load can be expressed as follows:

$$\dot{Q}_{GC} = \dot{m} (h_4 - h_2) \quad (3)$$

COP of the refrigeration cycle can be determined as follows [11]:

$$COP = \frac{\dot{Q}_E}{\dot{W}_{Comp}} \quad (4)$$

The annual electricity cost of the cycle can be calculated as follows:

$$AEC = UEC W_{Comp} \quad (5)$$

where AEC is the annual electricity cost, UEC is the unit energy cost and W_{Comp} is compressor work load.

3. Results and Discussion

The coefficients of performance (COP) values were found depending on the evaporator temperature change in transcritical carbon dioxide refrigeration cycle and it was given in Fig. 2. Evaporator temperatures were changed and the gas cooler output temperature was kept constant at 30 oC in the cycle. It is observed that COP values have been decreased according to the reduction of evaporator temperature in the cycle. The highest COP value of cycle for among all the working condition is found as 3.524 for 0 oC evaporator temperature, 30 oC gas cooler output temperature.

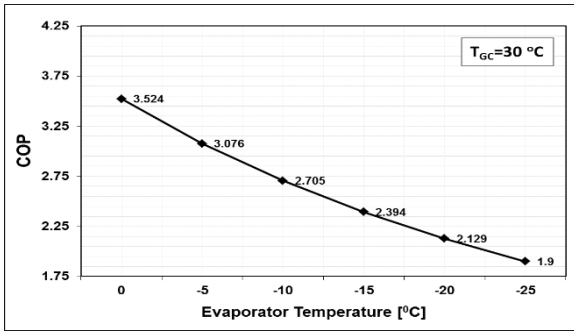


Fig.2. Variation of COP with evaporator temperature

The coefficients of performance (COP) values were found depending on the gas cooler temperature change in transcritical carbon dioxide refrigeration cycle and it was given in Fig.3. Gas cooler temperatures have been changed and the evaporator temperature was kept constant at -10 oC in the cycle. The gas cooler temperature is an important factor for carbon dioxide refrigeration cycle. The temperature of the CO₂ outputted from the gas cooler directly affects the COP value. It is observed that COP values have been decreased according to the reduction of gas cooler temperature in the cycle. The highest COP value of cycle for among all the working condition is found as 2.705 for -10 oC evaporator temperature, 30 oC gas cooler output temperature.

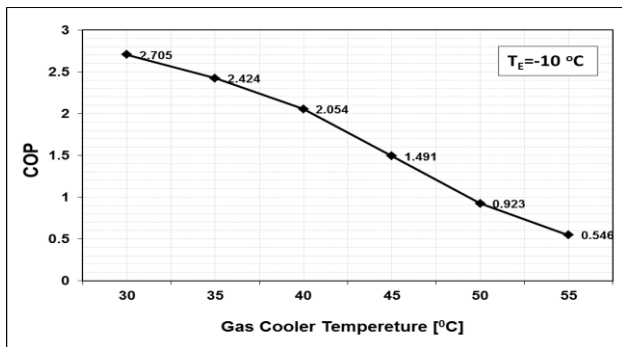


Fig.3. Variation of COP with gas cooler temperature

The coefficients of performance (COP) values were found depending on the gas cooler pressure change in transcritical CO₂ refrigeration cycle and it is given in Figure 4. Gas cooler pressures have been changed, the evaporator temperatures and gas cooler output temperature have been kept constant at -10 oC and 30 oC in the cycle. It is observed that COP values have been decreased according to the increase of gas cooler pressure in the cycle. The highest COP value of cycle for among all the working condition is found as 2.409 for -10 oC evaporator temperature, 30 oC gas cooler output temperature and 12 MPa gas cooler pressure.

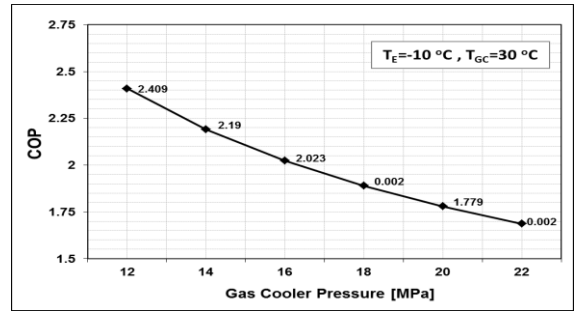


Fig.4. Variation of COP with gas cooler pressure

Analyses were made for three different working conditions in this study. For the economic calculations, annual amount of work hours 2920 h/years, unit energy costs 0.40 TL/kWh have been accepted. Unit energy costs are taken from Republic of Turkey Energy Market Regulatory Authority according to the latest data [9]. The annual cost values were found depending on the evaporator temperature change in transcritical carbon dioxide refrigeration cycle and it was given in Fig.5. It is observed that the annual cost values have been increased according to the reduction of evaporator temperature.

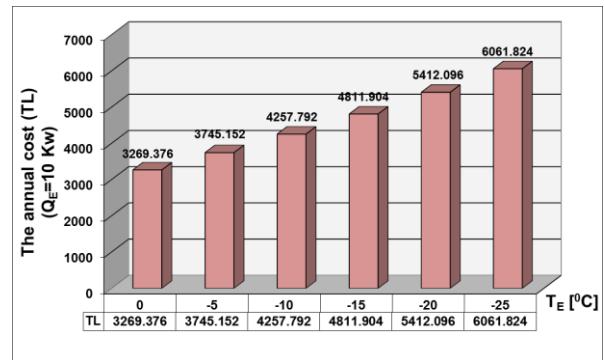


Fig.5. Variation of the annual cost with evaporator temperature

The annual cost values were found depending on the gas cooler temperature change in transcritical carbon dioxide refrigeration cycle and it was given in Fig.6. It is observed that the annual cost values have been increased according to the reduction of gas cooler temperature. Similarly, the annual cost values were found depending on the gas cooler pressure change in transcritical CO₂ refrigeration cycle and it was given in Fig.7. It is observed that the annual cost values have been increased according to the reduction of gas cooler pressure.

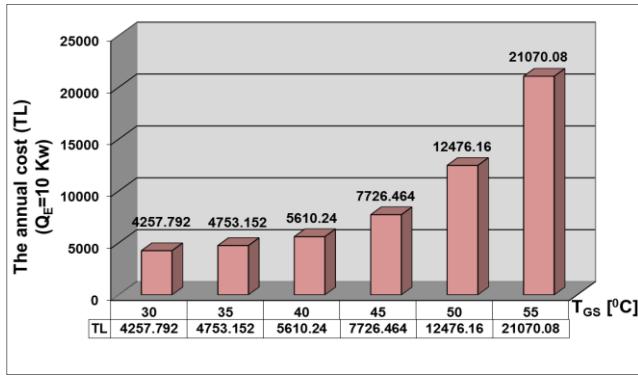


Fig.6. Variation of the annual cost with gas cooler output temperature

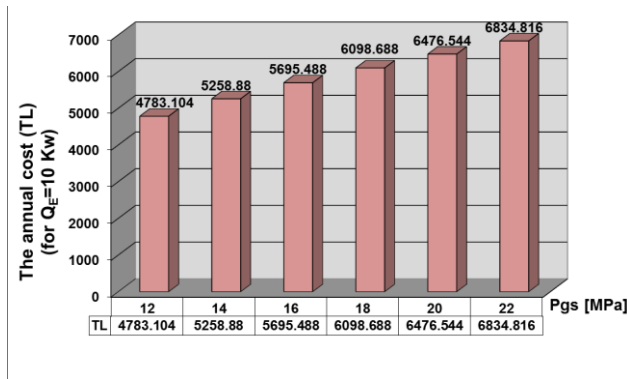


Fig.7 Variation of the annual cost with gas cooler pressure

The cost analyses showed that the change of gas cooler output temperature and pressure increases the annual cost. Hence, change of the evaporator temperature is more appropriate for minimum energy consumption in transcritical CO₂ refrigeration cycle. As a result, the reduction of energy consumption which implies a reduction of the annual costs.

4. Conclusions

Widespread study is underway worldwide for the transcritical CO₂ refrigeration cycle in many areas with promising results, refrigeration applications, heat pumps, water chillers. The thermo-physical properties of carbon dioxide are better than conventional refrigerants. In this study, thermo-economic analysis of transcritical CO₂ refrigeration cycle was examined. The necessary thermodynamic data for analysis were obtained by CoolPack program. COP and the annual cost analysis of the cycle in the different operating conditions were examined. Energy consumption cost values required for the calculations were taken from Republic of Turkey Energy Market Regulatory Authority. Obtained results were compared. The highest COP value of cycle for among all the working condition is found as 3.524 for 0 °C evaporator temperature, 30 °C gas cooler output temperature. The lowest annual cost values were found depending on the evaporator temperature change in transcritical carbon dioxide refrigeration cycle as 3269.376 TL.

References

- [1] Kılıç, B. Exergy analysis of vapor compression refrigeration cycle with two-stage and intercooler, Heat Mass Transfer, vol. 48, pp.1207-1217, 2012.
- [2] Akdemir, Ö. and Güngör, A. CO₂ soğutma çevrimlerinin maksimum performans analizi, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, vol. 30, pp.37-43, 2010.
- [3] Llopi, R. Cabello, R. Sánchez, D. and Torrella, E. Energy improvements of CO₂ transcritical refrigeration cycles using dedicated mechanical subcooling, International Journal of Refrigeration, DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2015.03.016, 2015.
- [4] Bai, T. Yan, G. and Yu, J. Thermodynamics analysis of a modified dual-evaporator CO₂ transcritical refrigeration cycle with two-stage ejector, Energy, vol. 84, pp.325-335, 2015.
- [5] Goodarzi, M. and Gheibi, A. Performance analysis of a modified trans-critical CO₂ refrigeration cycle, Applied Thermal Engineering, vol. 75, pp.1118-1125, 2015.
- [6] Paride, G. Brian, E. and Giovanni, C. Advanced exergy analysis of a R744 booster refrigeration system with parallel compression, Energy, vol. 107, pp.562-571, 2016.
- [7] Haitao, H. Trygve, M. Petter, N. Armin, H. Guoliang, D. Qingnan, Huang. and Jingjing, Y. Performance analysis of an R744 ground source heat pump system with air-cooled and water-cooled gas coolers, International Journal of Refrigeration, vol. 63, pp.72-86, 2016.
- [8] https://www.ohio.edu/mechanical/thermo/property_tables/C_O2/index.html
- [9] <http://www.epdk.org.tr/>
- [10] Paul, M. Zhongjie, H. A review of carbon dioxide as a refrigerant in refrigeration technology, South African Journal of Science, pp.1-10, 2015.
- [11] Gupta, D.K., Dasgupta, M.S. Performance of CO₂ Trans-Critical Refrigeration System with Work Recovery Turbine in Indian Context, Energy Procedia, vol.109, pp.102-112, 2017.

Nomenclature

Symbols

Q̇	heat rate [kW]
Ẇ	work [kW]
T	temperature [°C]
Ė	energy [kW]
ṁ	mass flow rate [kg/s]
h	specific enthalpy [kJ/kg]
ẇ	work [kW/kg]
q̇	heat rate [Kw/kg]
cps	specific heat [kJ/(kg K)]
R	refrigerant
AEC	annual electricity cost [TL]
UEC	unit energy cost [TL/kWh]

TL	Turkish Lira	GC	gas cooling
Subscripts		in	inlet
E	evaporator	out	outlet
Comp	compressor	pump	pump



Sıcaklık ve Farklı Kıvam Verici Maddelerin Ketçabın Reolojik Özellikleri Üzerine Etkileri

Büşra Bildir¹, Hüseyin Demircan¹, Rasim Alper Oral^{1*}

¹ Bursa Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 2 Ağustos 2018 ve Kabul Tarihi 16 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.450363)

Öz

Bu araştırmada, ketçap formülasyonuna üç farklı (guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası) hidrokolloid ayrı ayrı ilave edilerek laboratuvar ortamında ketçap üretimi yapılmıştır. Hidrokolloid eklenerek üretilen ketçap numunelerinin reolojik davranışları, Anton Paar MCR 302 marka/model reometre cihazı kullanılarak 1-100 s-1 kayma hızı aralıklarında ve geniş bir sıcaklık aralığında (10-50 °C) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, reometre cihazının yazılım programı (RheoCompass 1.21) kullanılarak Power Law ve Herschel-Bulkley modellerine uygun olarak modellenmiştir. Ön denemeler sonucunda ketçabın salçadan üretilmesi durumunda ideal kıvam değerinin sağlanmasında (guar gam ve ksantan gam için) kıvam arttırıcının %1 oranında eklenmesinin uygun olduğu görülmüştür. Modifiye mısır nişastasının %1'lik ilavesinin ise yapısal bütünlüğü ve sürekliliği sağlamadığı da görülmüştür. Sıcaklığın ketçabın reolojik özellikleri üzerine en iyi etkinin guar gam tarafından sağlandığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar ketçap üretiminde üretim koşullarını belirlemek ve standardizasyonu sağlamak için önem arz etmektedir.

Anahtar kelimeler: Reoloji, ketçap, kıvam arttırıcı, sıcaklık, guar gam, ksantan gam, modifiye mısır nişastası.

Effects of Temperature and Different Thickeners on Rheological Properties of Ketchup

Abstract

In this study, ketchup was produced in the laboratory by adding three different hydrocolloids (guar gum, xanthan gum and modified corn starch) separately to the ketchup formulation. The rheological behavior of ketchup samples added with hydrocolloid was investigated using an Anton Paar MCR 302 model rheometer at 1-100 s-1 shear rate intervals and at a wide temperature range (10-50 °C). The obtained results were modeled according to Power Law and Herschel-Bulkley models using the software program of the rheometer (RheoCompass 1.21). As a result of the preliminary experiments, it has been found that adding 1% thickening agents (for guar gum and xanthan gum) is suitable for providing the ideal consistency value when ketchup is produced from tomato paste. It has also been observed that addition of 1% modified corn starch does not provide structural integrity and continuity. It has been determined that the best effect on the rheological properties of ketchup is provided by the guar gum. These results are important for determining production conditions and standardization in ketchup production.

Key words: Rheology, ketchup, thickener, temperature, guar gum, xanthan gum, modified corn starch.

1. Giriş

Domates, kendine özgü tat ve aroması ile sevilerek tüketilen, besin değeri yüksek bir üründür. Domates taze tüketiminin yanında, iklim koşulları nedeniyle bulunmasının güçleştiği zamanlarda da kendisinden maksimum düzeyde yararlanma ve özel kullanım amaçları için çok değişik şekillerde değerlendirilmektedir. Başta salça olmak üzere; domates suyu, domates püresi, soyulmuş domates, dilimlenmiş/küçük doğranmış domates, kurutulmuş domates,

domates konservesi ve formüle edilmiş domates ürünleri (ketçap, domates çorbası gibi) bunlara örnek verilebilmektedir (İGEME, 1995; Roberts ve ark., (1998); Uylaşer, 1996).

Domates veya domates salçasından elde edilebilen ketçap ise günümüzde özellikle genç nüfus tarafından sıkça tüketilen popüler bir üründür. Ketçap, püre hale getirilen, olgunlaşmış ve yeşil renkli kısımları olmayan domatese, doğrudan domates püresine veya domates salçası gibi domates mamullerine konsantre etme veya sulandırma işlemleri uygulanarak içerisine şeker, tuz, sirke, çeşitli baharatlar ve kıvam arttırıcılar gibi katkı

¹ Sorumlu Yazar: Bursa Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye, rasim.oral@btu.edu.tr

maddeleri katılarak hazırlanan bir üründür (Cemeroğlu ve ark., (2003); TSE, 1993).

Ketçap genellikle tek başına tüketilmez ancak patates kızartması, makarna ve fast food ürünleri ile tüketilmektedir (Collins, 1995). Bu gibi ürünlerin vazgeçilmez tamamlayıcısı olan ketçabın, sevilerek tüketilmesinin nedeni kendine özgü tadı ve aromasıdır. Bu özelliklerin yanında ürünün kıvamı da hem üretici hem de tüketici için büyük önem teşkil etmektedir. Üretici, ketçabın üretim sürecinde ürünün kolayca karıştırılmasını ve şişelere doldurulmasını beklemektedir. Tüketicinin beklentisi ise, ketçabın şişeden kolayca akması, diğer yandan patates kızartmasının üstünde akmadan kalmasının sağlanmasıdır. Bu nedenle ketçap gibi heterojen ve yarı akışkan ürünlerde, kıvam stabilitesinin sağlanması oldukça önemlidir. Ketçap üretiminde kullanılan hammaddeler doğal kaynaklıdır ve buna bağlı olarak mevsimsel farklılıklar bu hammaddelerin niteliklerini değiştirmektedir. Bu tip ürünlerin işlenmesi sırasında proses koşulları ve ürün özellikleri dolayısıyla ürün kıvamı etkilenmektedir (Race, 1991; Rani ve Bains, 1987).

Ketçabın domates salçasından üretildiği durumlarda, salçanın sıcak işleme (hot break) veya soğuk işleme (cold break) yöntemleri ile işlenmesine bağlı olarak kıvamında farklılıklar meydana gelebilmektedir. Özellikle soğuk işleme yöntemi ile işlenmiş salçadan üretilen ketçaplarda istenilen kıvamı elde etmek oldukça güçtür. Bu nedenle ketçapta istenilen kıvamın ve bu kıvamın sürekliliğinin sağlanması için ketçap formülasyonlarına farklı kıvam verici katkı maddeler ilave edilebilmektedir (Den Ouden ve Van Vliet, 2002; Stoforos ve Reid, 1992). Bu amaçla ilave edilen katkı maddeleri; guar gam, karboksimetil selüloz (CMC), ksantan gam, keçiyoynuzu gamı ve kitre zamkı olarak sıralanabilir (Şahin, 2003). Son yıllarda piyasada bulunan ketçapların içerisinde yer alan modifiye nişastalar da bu kategori içerisine alınabilir. Modifiye nişastaların (mısır, patates vb.) ketçabın reolojik özellikleri üzerine etkisini araştıran çalışmalar ise oldukça azdır.

Ketçabın reolojik özelliklerini etkileyen kritik parametreler; domates çeşidi, elek gözenek boyutları ve işlem sıcaklığıdır (Sanchez ve ark., 2002). İşlem sıcaklığının yanında ketçap, depolama ve dağıtım sırasında da farklı sıcaklık değerlerine maruz kalmaktadır. Her bir sıcaklığa bağlı olarak ketçabın akış özellikleri değişkenlik göstermektedir. Dolayısıyla sıcaklığın ketçabın reolojik özellikleri üzerine etkisinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada farklı sıcaklık değerlerinin ketçabın reolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Gıdaların kıvam ölçümü genellikle viskozite ölçümleriyle gerçekleştirilmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar da bu yöndedir fakat bir gıdanın reolojik özellikleri sadece viskozite ile tespit edilememektedir. Genel olarak reoloji, mekanik kuvvetlerin etkisi ile akışkan maddelerde oluşan akış ve deformasyonu incelemektedir (Ibarz ve Barbosa-Canovas, 2003). Gıda endüstrisinde evaporasyon, pastörizasyon ve pompalama gibi üretim aşamalarının hepsinde veya bir kısmında akışkan ya da yarı akışkan gıdalarla çalışılmaktadır. Gıdanın her aşamada maruz kaldığı koşullar karşısında fiziksel değişimi ve reolojik davranışlarının bilinmesi ile işlem ekipmanlarının uygun özelliklerde seçilmesi ve verimin artırılması amaçlanmaktadır (Ibarz ve Barbosa-Canovas, 2003). Bu nedenle teknolojinin de ilerlemesi ile birlikte gelişen gıda işleme yöntemlerinin en verimli şekilde kullanılması için

gıdaların fiziksel ve reolojik özelliklerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır (Maceiras ve ark., 2007).

Bu çalışmada farklı kaynaklardan sağlanan kıvam verici maddelerin hangilerinin ve hangi miktarlarının ketçapta istenilen kalite özelliklerini karşılayabildiğine ayrıca sıcaklık ve kıvam verici maddeler gibi parametrelerin değiştirilmesi halinde ketçapta meydana gelebilecek reolojik değişimler tespit edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada ketçap üretimi, ketçap standardında (TS 5282) belirtildiği şekilde domates salçası, şeker (sakkaroz), tuz, sirke, soğan, sarımsak ve baharat karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ketçap formülasyonuna ek olarak çeşitli kıvam arttırıcı maddeler (guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası) eklenmiştir. Üretimde kullanılan domates salçası, şeker, tuz ve baharatlar ketçap yapım kuralları standardında (TS 10818) belirtilen özelliklerdedir. Soğan ve sarımsak kullanım kolaylığı sebebiyle toz halinde kullanılmıştır. Ketçap üretiminde yer alan tüm bileşenler Bursa'daki yerel marketlerden temin edilirken, kıvam arttırıcı madde olarak kullanılan guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.2. Metot

2.2.1 Ketçap Üretimi

Çalışmada kullanılan ketçap örnekleri, üç farklı formülasyonda ve 'Ketçap Yapım Kuralları' Standardına (TS 10818) göre hazırlanmıştır. Tartılan salça üzerine eklenmesi gereken su miktarı, kütle dengesi hesaplamalarından (Cemeroğlu, 1992) yararlanılarak hesaplanmıştır. Salçanın kuru madde oranı Kyoto KEM marka RA-600 model refraktometre ile tespit edilmiştir. Ayarlanmak istenilen kuru madde oranı ise ön denemelerle belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda 50 g domates salçası, 70 ml su ile seyreltilmiş, çözünür kuru madde (ÇKM) içeriği %12,5 düzeyine ayarlanmıştır. Çözünür kuru madde içeriği ayarlanmış olan seyreltilmiş salça bir behere alınmış ve DAİHAN marka WiseTis/HG-15D model homojenizatörde (1000 devir/dakika) homojenize edilmiştir. Daha sonra beher içerisindeki karışım orta derecede çalışan bir elektrikli ısıtıcının üzerine alınmıştır.

Tablo 1'de ketçap formülasyonu verilmiş, formülasyonunda belirtilen miktarlarda şeker ve tuz tartılmış ve salça-su karışımına kademeli olarak ilave edilmiştir. Karışım işlemi süresince ürün bir kaşıkla karıştırılmış ve karışımın ÇKM içeriği Kyoto KEM marka RA-600 model refraktometre kullanılarak periyodik olarak izlenmiştir. Formülasyonda taze ağırlık olarak belirtilen soğan ve sarımsak pratiklik nedeniyle toz halinde alınmış olup, formülasyonda kullanılması gereken miktarlar kütle ve enerji denklilikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Toz soğan ve sarımsak ağırlıklarının 10 katı su içerisinde 1 saat boyunca rehidre edilerek karışıma eklenmiştir.

Tablo 1. Ketçap formülasyonu (100 g son ürün için)

Girdiler	Miktar
Salça, (28-32 °Bx), g	50
Su, mL	70
Sirke, mL	6
Şeker, g	7,5
Tuz, g	1,5
Soğan, g ⁽¹⁾	0,09
Sarımsak, g ⁽¹⁾	0,1
Baharatlar	
Tarçın, g	0,02
Karanfil, g	0,015
Karabiber, g	0,05
Kırmızı acı biber, g	0,035
Kırmızı tatlı biber, g	0,035
Hindistan cevizi, g	0,01

⁽¹⁾kuru ağırlık olarak

Ketçap formülasyonunda miktarları belirtilmiş olan baharatlar tartılarak bez bir torba içerisinde karışıma eklenmiştir. Karışımın ÇKM içeriği %25'e ulaştığında sirke karışıma eklenmiş ve sürekli karıştırılarak kaynatılmıştır. İstenilen %ÇKM değeri elde edildikten sonra karışım 100 mL'lik üç ayrı behere alınmıştır. Üç ayrı kaplarda bulunan örnekler toplam örnek ağırlıklarının %1'i kadar kıvam arttırıcı (guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası) eklenmiştir. Örnekler homojenize edilerek kapaklı cam kavanozlara aktarılmıştır. Hazırlanan ketçap örnekleri 1 gün süre ile oda sıcaklığında (24 °C) bekletilmiş, karışımın ÇKM içeriği %25'e sabitlenerek analizlere başlanmıştır.

2.2.2 Reolojik Ölçümler

Ketçap örneklerinin reolojik ölçümleri Anton Paar, MCR 302 reometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde konik plaka kullanılmış ve ölçüm sırasında alt ve üst plaka arasındaki mesafe 0,106 mm olarak ayarlanmıştır. Ölçümler logaritmik akış diyagramı reolojik testi ile 5 farklı sıcaklıkta (10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C) gerçekleştirilmiş olup, sıcaklık kontrolü su banyosu (Viscotherm VT-2) ile sağlanmıştır. Tüm reolojik ölçümler 2 tekrar ve 4 paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Kayma hızı (shear rate) aralığı ön denemeler sonucunda ve literatürdeki uygulamalarla paralel olarak 1-100 s⁻¹ olarak belirlenmiş, ölçüm süresi boyunca her bir örnek için toplam 31 veri kaydedilmiştir. Ölçüm verileri ile kayma hızına karşılık (shear rate) kayma gerilimi (shear stress) ve kayma hızına karşılık (shear rate) gelen viskozite değerlerine göre akış eğrileri çizilmiştir. Sonuçlar, Anton Paar MCR-302 marka/model reometrinin yazılım programı (RheoCompass 1.21) kullanılarak, Power Law ve Herschel-Bulkley modellerine uygun olarak modellenmiştir. Görünür viskozite (η_{50}), akış davranış indeksi (n), kıvam indeksi (K), regresyon değerleri (R²) reometrinin yazılım programından elde edilmiştir. Sıcaklığın reolojik parametrelere etkisi ise Arrhenius denklemiyle modellenmiştir.

2.2.3 İstatistiksel Analizler

Araştırmada elde edilen verilerin istatistiksel analizleri RStudio istatistik programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gruplar arasındaki istatistiksel farklılıklar iki faktör ANOVA testi ile hesaplanmıştır. Gruplar arasındaki farklılıkların önemini (p<0.05) olup olmadığı Tukey çoklu karşılaştırma

testi ile belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın reolojik parametrelere etkisinin önemini belirlemek için regresyon analizi yapılmıştır. Sonuçlar, ortalama \pm standart hata olarak ifade edilmiştir.

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

3.1. Kayma Hızı ve Kayma Gerilimi İlişkisi

Guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin her bir sıcaklıktaki (10, 20, 30, 40 ve 50 °C) kayma hızı (s⁻¹) ve kayma gerilimi (Pa) verileri ayrı ayrı incelendiğinde, her bir sıcaklıktaki başlangıç kayma hızında (1 s⁻¹) en düşük kayma gerilimine sahip örneğin ksantan gam eklenmiş ketçap olduğu görülmektedir. Bu örneği guar gam eklenmiş ketçap takip etmektedir. Bu iki örnekten farklı olarak modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçabın kayma gerilimi, diğer iki örneğe kıyasla çok daha fazladır. Başlangıç kayma hızında olduğu gibi bitiş kayma hızında (100 s⁻¹) en düşük kayma gerilimine sahip örnek ksantan gam eklenmiş ketçaptır. Bu örneği guar gam eklenmiş ketçap takip etmektedir. Yine en yüksek kayma gerilimi değeri modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneğine aittir. Fakat kayma hızının artmasıyla birlikte modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin kayma gerilimi önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Bu düşüş tüm sıcaklıklarda 34.1-46.4 s⁻¹ aralığındaki kayma hızlarında gerçekleşmektedir. Analiz esnasında kullanılan ölçüm ucundan ve/veya modifiye mısır nişastasının yapısal özelliklerinden kaynaklı olduğu düşünülen bu düşüşten sonraki modifiye mısır nişasta verilerinin sağlıklı değerlendirilemeyeceği düşünülmektedir.

Kullanılan gam çeşitleri için başlangıç kayma hızında (1 s⁻¹) en yüksek kayma gerilimlerine 10 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Bu değerler guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası için sırasıyla 63.90, 45.29 ve 1762 Pa'dır. Modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin kayma gerilimi değerlerinin, diğer iki örneğe göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklığın artmasıyla birlikte kayma gerilimi değerlerinde bir düşüş gözlemlenmektedir. Steffe (1996)'nin yapmış olduğu çalışma paralel olarak gam eklenmiş ketçap örneklerinin her sıcaklıktaki akış eğrileri her bir gam için ayrı ayrı çizilmiş ve ketçap örneklerinin kayma incelenmesi gösterdiği tespit edilmiştir.

3.2. Kayma Hızı ve Viskozite İlişkisi

Guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin her bir sıcaklıktaki kayma hızı (s⁻¹) ve viskozite (Pa·s) verileri ayrı ayrı incelendiğinde, her bir sıcaklıktaki başlangıç kayma hızında (1 s⁻¹) en düşük viskoziteye sahip örneğin ksantan gam eklenmiş ketçap olduğu görülmektedir. Bu örneği guar gam eklenmiş ketçap takip etmektedir. Alexander (1999), hidrokolloidlerin viskoziteyi arttırma özelliğinin kimyasal yapı, konsantrasyon, sıcaklık, akış hızı ve ortamda bulunan diğer bileşenler gibi faktörlere bağlı olduğunu bildirmiştir. Ayrıca aynı sayıda şeker molekülü içeren hidrokolloidlerden, lineer zincir yapısına sahip olanların, dallanmış zincir yapısında olanlara göre gıda sistemlerinde daha viskoz yapı geliştirdiklerini de ifade etmiştir. Guar gamın ksantan gama göre daha lineer molekül yapısına sahip olması nedeniyle, yapılan çalışmadan da görüleceği üzere viskoziteyi arttırmada daha etkili olmuştur. Bu iki örnekten farklı olarak modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçabın viskozite değeri diğer iki örneğe kıyasla çok fazladır. Kayma hızının artmasıyla

birlikte gam eklenmiş tüm ketçap örneklerinin viskozitesinde bir düşüş gözlemlenmektedir. Tüm sıcaklıklarda bitiş kayma hızındaki (100 s^{-1}) viskozite değerleri incelendiğinde, ksantan gam ve guar gam eklenmiş ketçap örnekleri viskozite değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Bununla birlikte modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin bitiş kayma hızındaki (100 s^{-1}) viskozite değerlerinin diğer iki örneğin viskozite değerlerinin yaklaşık 10 katı olduğu gözlemlenmiştir.

Kıvam arttırıcı ilavesi yapılan ketçap numunelerinin 50 s^{-1} kayma hızındaki görünür viskoziteleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Görünür viskozite (η_{50}) değerleri, Pa·s ($X \pm SH$)

Sıcaklık, °C	Guar Gam	Ksantan Gam
10	$2,66 \pm 0,024^d$	$1,92 \pm 0,018^b$
20	$2,63 \pm 0,039^d$	$1,87 \pm 0,016^b$
30	$2,74 \pm 0,024^d$	$1,80 \pm 0,010^{ab}$
40	$2,36 \pm 0,036^c$	$1,69 \pm 0,009^a$
50	$2,48 \pm 0,043^c$	$1,71 \pm 0,015^a$

Farklı harfler $p < 0.05$ seviyesinde farklılık olduğunu göstermektedir.

Ağızdaki kayma hızını temsil eden 50 s^{-1} kayma hızında guar gam ilave edilen ketçap numunelerinin ksantan gam içeren numunelere göre viskozitelerinin daha yüksek olduğu ve her iki ketçap örneğinin de sıcaklık artışı ile viskozite değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte tüm ketçap formülasyonlarının viskozite değerlerinde bir düşüş gözlemlenmektedir. Guar gam ilave edilmiş ketçap örneklerinde bitiş kayma hızında (100 s^{-1}) tüm sıcaklıklarda viskozite değerleri yaklaşık olarak aynı değeri göstermektedir. Modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örnekleri için veriler incelendiğinde, başlangıç kayma hızındaki (1 s^{-1}) viskozite değerlerinin, diğer iki örneğe göre çok yüksek olduğu

görülmektedir. Kayma hızının artması ile viskozite değerlerinin azalması ketçap örneklerinin Newtonsal olmayan, psödoplastik (kayma ile incelen) davranışta bir akışkan olduğunu göstermektedir. Sahin ve Ozdemir’in (2004) yaptığı çalışmada benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır. Alexander (1999)’a göre hidrokolloidlerin %1’lik sulu çözeltilerinde guar gam çözeltileri ksantan gam çözeltilerine göre daha yüksek viskozite değerlerine sahiptir. Benzer sıralama bu çalışmada elde edilmiş olup, modifiye mısır nişastası için de ayrıca çalışma yapılması gerekmektedir.

3.3. Reolojik Modelleme

Guar ve ksantan gam eklenmiş ketçap örneklerinin modellemesini en iyi Power Law model açıklamıştır. Modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinde sonuçların Herschel-Bulkley denklemi ile uyumlu olduğu görülmüştür (Roberts, 2003; Jaros ve Rohm, 2003). Bu çalışmada elde edilen modellemeler Tablo 3’te verilmiştir.

Modifiye mısır nişastası kullanılan ketçap örneklerinin yapısındaki bozukluk ve bunun sonucuna bağlı olarak model katsayılarındaki tutarsızlık nedeniyle bu gam örneği istatistiksel analize uygun bulunmamıştır. Mansouripoura ve diğ. (2016) modifiye nişastanın örneklerin fiziksel özelliklerini olumsuz etkilediğini ifade etmesinin yanı sıra reometre cihazında kullanılan prob ve plaka özellikleri de dikkate alınması gereken önemli bir husustur. Literatür kapsamında incelenen birçok çalışmada reolojik özelliklerin incelenmesi kapsamında paralel plaka ve problar kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Fakat Mansouripoura ve diğ. (2016) yaptıkları çalışmada pürüzlü yüzey paralel plakalar kullandığı görülmektedir. Bu araştırma kapsamında kullanılan probun özelliği konik olmasıdır (CP25-2). Konik probun modifiye mısır nişastası kullanılan ketçap örneği analizlerine, modifiye mısır nişastasının ketçap içerisinde tam olarak çözünmemesi ve parçacıklı kalmasından dolayı, uygun olmadığı görülmüştür.

Tablo 3. Farklı gamlar kullanılarak hazırlanan ketçap örneklerinin reolojik modelleri

Sıcaklık	Power Law Model Guar Gam			Power Law Model Ksantan Gam			Herschel-Bulkley Model Modifiye Mısır Nişastası			
	$K \text{ (Pa} \cdot \text{s}^{-n})$	n	R^2	$K \text{ (Pa} \cdot \text{s}^{-n})$	n	R^2	$K' \text{ (Pa} \cdot \text{s}^{-n})$	n'	$\tau_0 \text{ (Pa)}$	R^2
10 °C	70,1±	0,169±	0,980±	48,5±	0,179±	0,988±	-46,0±	0,862±	2341±	0,972±
	1,1	0,002	0,003	0,4	0,002	0,000	20,3	0,096	100,3	0,004
20 °C	63,1±	0,194±	0,973±	47,5±	0,178±	0,986±	-7,73±	1,36±	1980±	0,978±
	0,8	0,002	0,001	0,4	0,001	0,001	5,97	0,124	68,8	0,001
30 °C	60,1±	0,220±	0,961±	45,1±	0,181±	0,981±	-0,249±	2,07±	1713±	0,990±
	0,4	0,001	0,001	0,6	0,003	0,001	0,128	0,202	61,8	0,003
40 °C	49,9±	0,230±	0,956±	42,7±	0,179±	0,986±	-0,152±	2,44±	1563±	0,9704±
	0,9	0,002	0,002	0,3	0,001	0,001	0,138	0,246	91,0	0,06
50 °C	49,6±	0,243±	0,962±	43,4±	0,177±	0,991±	-0,001±	3,52±	1501±	0,744±
	0,9	0,002	0,002	0,5	0,001	0,001	0,001	0,530	47,9	0,067

3.4. Akış İndeksi (n) Değerlerinin Karşılaştırılması

Her iki durumda da akış indeksi (n) değerlerinin 1’den küçük olması, ketçap örneklerinin Newtonsal olmayan davranışta bir

akışkan olduğunu göstermektedir. Nitekim bazı araştırmacılar ketçabın psödoplastik davranış (kayma incelenmesi) gösteren bir akışkan olduğunu bildirmişlerdir (Rani ve Bains 1987; Bottiglieri ve diğ. 1991; Singh Gujral ve diğ. 2002). Akış indeksi (n)

değerleri kullanılan gama bağı olarak değerlendirildiğinde, guar gam eklenerek elde edilen ketçap örneklerinin akış indeksi (n) değerleri sıcaklığa bağı olarak artış göstermiştir. Nitekim akış indeksinin kıvam indeksi kadar güçlü olmasa bile akışkan konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlere bağı olarak değişebileceği bazı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Gomez-Diaz ve Navaza, 2003). Fakat ksantan gam eklenerek elde edilen ketçap örneklerinin akış indeksi (n) değerleri sıcaklığa bağı olarak değişkenlik göstermemiştir. Bazı araştırmacılar da akış indeksinin, akışkan konsantrasyonu ve sıcaklığından bağımsız olduğu bazı kaynaklarda belirtilmişlerdir (Rani ve Bains 1987; Bottiglieri ve diğ. 1991).

Guar gam ve ksantan gam ilave edilmiş ketçap numunelerinin akış davranış indeksleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Akış indeksi (n) değerleri ($X \pm SH$)

Sıcaklık, °C	Guar Gam	Ksantan Gam
10 °C	0.169 ± 0.002 ^a	0.179 ± 0.002 ^b
20 °C	0.194 ± 0.002 ^c	0.178 ± 0.001 ^b
30 °C	0.220 ± 0.001 ^d	0.181 ± 0.003 ^b
40 °C	0.230 ± 0.002 ^c	0.179 ± 0.001 ^b
50 °C	0.243 ± 0.002 ^f	0.177 ± 0.001 ^{ab}

Farklı harfler p<0.05 seviyesinde farklılık olduğunu göstermektedir.

3.5. Kıvam İndeksi (K) Değerlerinin Karşılaştırılması

Guar gam ve ksantan gam kullanılarak üretilen ketçap örneklerinin kıvam indekslerinin verildiği tabloda (Tablo 5) guar gam ilavesi ile üretilen ketçap numunelerinin her sıcaklıkta ksantan gam ilave edilerek üretilen ketçap numunelerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Her iki ketçap ürünleri için kıvam indeksi değerlerinin sıcaklığa bağı olarak azalış gösterdiği fakat bu azalışın her sıcaklık artışında anlamlı fark göstermediği tespit edilmiştir. Rani ve Bains, (1987) ketçaplarda kıvam indeksi (K) değerinin konsantrasyon, sıcaklık, pulp miktarı ve çözünür pektin miktarı gibi faktörlerden etkilendiğini bildirmişlerdir. Ayrıca bu faktörlerden sıcaklık arttıkça K değerinin azaldığını ve diğer faktörler arttıkça ise K değerinin arttığı aynı araştırmacılar tarafından bildirilmektedir. Birbirine yakın sıcaklıklarda K değerinin değişmemesi ise ketçap örneklerinin konsantrasyon, pulp miktarı ve çözünür pektin miktarı gibi faktörlerden etkilendiği düşünülerek açıklanabilir.

Tablo 5. Kıvam indeksi (K) değerleri ($X \pm SH$)

Sıcaklık, °C	Guar Gam	Ksantan Gam
10	70.09 ± 1.057 ^c	48.48 ± 0.426 ^c
20	63.09 ± 0.827 ^d	47.49 ± 0.425 ^{bc}
30	60.13 ± 0.430 ^d	45.09 ± 0.625 ^{ab}
40	49.89 ± 0.921 ^c	42.66 ± 0.278 ^a
50	49.63 ± 0.882 ^c	43.36 ± 0.463 ^a

Farklı harfler p<0.05 seviyesinde farklılık olduğunu göstermektedir.

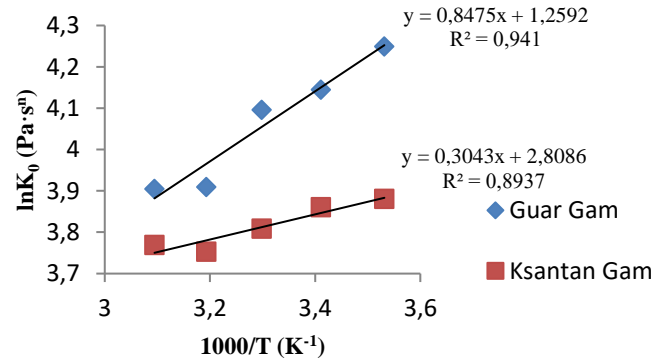
3.6. Ea ve K₀ Değerlerinin Karşılaştırılması

Viskozite sıcaklık ile birlikte azalmaktadır, işte bu tür akışkan gıdaların akış davranışındaki sıcaklığın etkisi, Arrhenius ilişkisi ile tanımlanmaktadır. (Canovas ve Peleg, 1983; Singh ve Eipeson, 2000; Yoo, 2001; Sharoba, ve diğ. 2005). Arrhenius denklemi Formül 1'de verilmiştir.

$$\eta = K_0 e^{E_a/RT} \quad (\text{Formül 1})$$

Denklemden η viskoziteyi (Pa·s), K_0 Arrhenius sabitini (Pa·s), E_a aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R gaz sabitini (8.314 J/mol·K) ve T mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Arrhenius denklemi yardımıyla $1000/T$ ile $\ln K_0$ arasında çizilen grafiklerin eğim ve kesim noktasından sırasıyla E_a ve K_0 değerleri hesaplanmıştır. $1000/T$ ile $\ln K_0$ arasında çizilen grafik Şekil 1'de, hesaplanan E_a ile K_0 değerleri ise Tablo 6'da verilmiştir.



Şekil 1. Ketçap örneklerinin sıcaklık-viskozite ilişkisi grafikleri

Tablo 6. Farklı gam eklenmiş ketçap örneklerine ait E_a ve K_0 değerleri ($X \pm SH$)

	K_0 (Pa·s ⁿ)	E_a (kJ·mol ⁻¹)	R^2
Guar gam	3.39±0.47 ^a	7.06±0.44 ^b	0.919±0.01 ^b
Ksantan gam	18.70±0.93 ^b	2.25±0.12 ^a	0.710±0.05 ^a

Farklı harfler p<0.05 seviyesinde farklılık olduğunu göstermektedir.

Elde edilen bu bulgular Koocheki ve ark. (2009) yaptığı çalışma ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada %1'lik guar gam ilavesi ile elde edilen ketçabın E_a değeri 9,84 kJ·mol⁻¹ bulunurken, K_0 0,41 Pa·sⁿ olarak bulunmuştur. %1'lik ksantan gam ilavesi ile elde edilen ketçabın E_a değeri 6,51 kJ·mol⁻¹ bulunurken, K_0 1,86 Pa·sⁿ olarak bulunmuştur. Bu değerler Tablo 6'daki değerler ile karşılaştırıldığında guar gam ilaveli ketçabın E_a değeri ile yaklaşık bir değer göstermektedir. Koocheki ve ark. (2009) ksantan gamın en düşük E_a değerlerini verdiği sonucuna

varmıştır. Benzer bir sonuç bu çalışmada da görülmektedir. Genel olarak, aktivasyon enerjisi ne kadar yüksek olursa, sıcaklığın viskoziteye daha fazla etkisi olduğu bilinmektedir. Ayrıca yüksek R² değerleri, ketçapların sıcaklık ile olan görünür viskozitesinin Arrhenius tipi davranışa uygunluğunu göstermektedir (Mohd. Nurul ve ark. 1999).

4. Sonuç

Araştırma kapsamında hazırlanan ketçap örneklerine ön denemeler sonucu %1'lik kıvam arttırıcı madde (guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası) eklenmesine karar verilmiştir. Ketçap örneklerinin reolojik ölçümleri Anton Paar MCR-302 reometre cihazı kullanılarak, 5 farklı sıcaklıkta (10, 20, 30, 40 ve 50°C) gerçekleştirilmiştir. Kayma hızı (shear rate) aralığı 1-100 s⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Guar gam ve ksantan gam eklenen ketçap örneklerinin Newtonsal olmayan psödoplastik davranış gösterdiği belirlenmiştir. Bu bilgi literatürde bulunan çalışmalar ile uyum göstermektedir. Ancak modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin işlem başlangıcında diğer iki örneğe benzer davranış gösterdiği, daha sonra yapısal bütünlüğünün bozulduğu görülmektedir. Modifiye ürünlerin kimyasal yapının çok kompleks olması ve lineer zincir yapısına sahip olan gamların, dallanmış zincir yapısında olanlara göre gıda sistemlerinde daha viskoz yapı geliştirdikleri göz önüne alındığında; modifiye mısır nişastası ile kıvam stabilitesinin sağlanabilmesi için miktarı arttırılabilir. Reometre cihazında kullanılan probun, analiz edilecek örneğe uygun olarak seçilmesi önemlidir. Nitekim bu çalışma kapsamında kullanılan konik probun modifiye mısır nişastası için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Bunun yerine pürüzlü yüzey paralel plaka kullanılması daha uygun olabilir.

Formülasyona ilave edilen üç gam çeşidi arasında en iyi kıvam ve yapısal form guar gamın bulunduğu ketçap numunelerinde elde edildi. Ayrıca ksantan gamın yer aldığı örneklerin aktivasyon enerjilerinin guar gamın yer aldığı örneklere göre daha düşük olmaları sebebiyle ksantan gam ilave edilmiş ketçap numunelerinin kıvam ve akış indeksi değerlerinin sıcaklık değişimine karşı daha dayanıklı olduğu tespit edilmiştir.

Kaynaklar

- Alexander, R.J. 1999. Hydrocolloid Gums-Part I, Natural Products. *Cereal Foods World* 44, 684-687.
- Bottiglieri, P., DeSio, F., Fasanaro, G., Mojoli, G., Impembo, M., Castaldo, D. 1991. Rheological characterization of ketchup. *Journal of Food Quality* 14, 497-512.
- Canovas, G.V., Peleg, M. 1983. Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. *Journal of Texture Studies* 14, 213-234.
- Cemeroğlu, B. 1992. Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metotları. Biltav Yayınları, Ankara.
- Cemeroğlu, B., Karadeniz, F., Özkan, M. 2003. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Yayın No. 28, Ankara.

- Collins, heila D. 1995. Let eat them ketchup. Monthly Review Press, New York.
- Den Ouden, F.W.C., Van Vliet, T. 2002. Effect of concentration on the rheology and serum separation of tomato suspensions. *Journal of Texture Studies* 33, 91-104.
- Gomez-Diaz, D., Navaza, J.M. 2003. Rheology of aqueous solutions of food additives: Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering* 56, 387-392.
- Ibarz, A., Barbosa-Canovas, G.V. 2003. Rheology of Food Products. Unit Operations in Food Engineering. CRC Press, LLC. Florida, USA.
- İGEME. 1995. Domates Salçası Ürün Profili. Türkiye Cumhuriyeti Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi (İGEME), Ankara.
- Jaros, D., Rohm H. 2003. The rheology and textural properties of yoghurt. (McKenna B.M., Ed.). *Texture in Food. Vol 1. Semi-solid Foods. Chapter 13.* CRC Press, New York.
- Koocheki, A. et al. 2009. The rheological properties of ketchup as a function of different hydrocolloids and temperature. *International Journal of Food Science and Technology* 44 (3), 596-602. doi: 10.1111/j.1365-2621.2008.01868.x.
- Maceiras, R., Alvarez, E., Cancela, M.A. 2007. Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking. *Journal of Food Engineering* 80, 763-769.
- Mansouripoura, S., Mizania, M., Rasoulb, S., Geramic, A., Sharifana, A. 2016. Effect of Inulin and Galactooligosaccharides on Particle Size Distribution and Rheological Properties of Prebiotic Ketchup. *International Journal of Food Properties* doi: 10.1080/10942912.2016.1152478.
- Mohd. Nurul, I., Mohd. Azemi, B. M. N., Manan, D. M. A. 1999. Rheological behaviour of sago (Metroxylon sagu) starch paste. *Food Chemistry* 64, 501-505.
- Race, S.W. 1991. Improved Product Quality through Viscosity Measurement. *Food Technology July*, 86-88.
- Rani, U., Bains, G.S. 1987. Flow behavior of tomato ketchups. *Journal of Texture Studies* 18, 125-135.
- Roberts, T. A., Pitt, J. I., Farkas, J., Grau, F. H. 1998. Fruits and fruit products. *Microorganisms In Foods*, 6, 252-270. Chapman and Hall, London.
- Roberts, I. 2003. In-line and on-line rheology measurement of food. (McKenna, B.M., Ed.). *Texture in Food. Vol. 1. Semi-solid Foods.* Woodhead Publishing, Cambridge: 161-182.
- Sanchez, A., Ysunza, F., Beltran-Garcia, M.J., Esqueda, M. 2002. Biodegradation of viticulture wastes by Pleurotus: a source of microbial and human food and its potential use in animal feeding. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (9), 2537-2542.
- Sharoba, A.M., Senge, B., El-Mansy, H.A., Bahlol, H.El.M., Blochwitz, R. 2005. Chemical, sensory and rheological properties of some commercial German and Egyptian tomato ketchups. *European Food Research and Technology* 220, 142-151.
- Singh, N.I., Eipeson, W.E. 2000. Rheological Behaviour of clarified Mango juice concentrates. *Journal of Texture Studies* 31, 287-295.
- Singh Gujral, H., Sharma, A., Singh, N. 2002. Effect of hydrocolloids, storage temperature, and duration on the

consistency of tomato ketchup. *International Journal of Food Properties* 5, 179–191.

Steffe, J.F. 1996. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, USA.

Stoforos, N.G., Reid, D. S. 1992. Factors Influencing Serum Separation of Tomato Ketchup. *Journal of Food Science* 57 (3), 707-713.

Şahin, H. 2003. Bazı Hidrokolloidlerin Farklı Formülasyonlara Sahip Ketçapların Konsistensi ve Serum Ayrılması Üzerine Etkisi. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek

Lisans Tezi, Antalya.

TSE. 1993. Ketçap Yapım Kuralları. Türk Standartları Enstitüsü, TS 10818, Ankara.

Uylaşer, V. 1996. Salça Üretim Aşamalarına Göre Bakteri ve Maya Florasındaki Değişim ve Bozulmadaki Etkileri Üzerine Araştırmalar. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Basılmamış, Bursa.

Yoo, B. 2001. Rheological properties of hot pepper-soybean paste. *Journal of Texture Studies* 32, 307-318.



Efficiency investigations of textured cutting tools in orthogonal cutting of Ti6Al4V alloy: a numerical approach

Eren Kaya^{1*}, İrfan Kaya¹

¹ Department of Mechanical Engineering, Eskişehir Technical University, Eskişehir 26555, Turkey

(First received 5 September 2018 and in final form 21 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.457388)

Abstract

This paper investigates efficiency of micro-textured cutting tools in dry orthogonal turning of Ti6Al4V alloy using 2D numerical analysis. For this purpose, micro-grooves at different sizes were generated on rake face of cutting tools. Then, orthogonal cutting simulations were conducted using different tool rake angle values. Contact length at tool-chip interface, cutting force and force ratio results were evaluated focusing on performance of micro grooves. The aim was to improve process efficiency and minimize negative environmental impacts by contributing knowledge in development of textured cutting tools. The simulation results revealed that decreased forces, force ratio and contact length is possible with use of textured cutting tools. However, improper selection of texture parameters may cause adverse effects such as increased friction. Accordingly, efficiency of micro-grooves relies on both, groove size and rake angle.

Keywords: Orthogonal machining; Ti6Al4V; textured tool; machinability; FEM.

1. Introduction

Titanium and its alloys are extensively employed in various components of aerospace engine and body parts owing to their fracture and corrosion resistance and high strength to weight ratio. Considering aerospace applications, Ti6Al4V alloy is the most widely used and studied one among the titanium alloys [1]. Despite its attractive benefits, poor machinability of this alloy have been a leading problem in manufacturing process [2]. Inherent properties of this material lead to high cutting loads, high cutting temperatures, severe adhesion, and premature tool failure. These properties are low thermal conductivity, high specific heat and high ductility [3]. In the last century, application of high amounts of cutting coolants and frequent change of cutting tools were the commonly applied methods to improve machinability rate. Unfortunately, neither of these methods are environmentally friendly. This has driven researchers to introduce new methods such as dry or MQL cutting in the last two decades.

Surface texturing of cutting tools has positive influences on reducing cutting temperatures, cutting loads and tool wear. Su et al. [4] investigated machinability performance of micro-textured PCD cutting tools in dry machining of Ti6Al4V alloy. They reported that, compared to non-textured tool, micro-grooved cutting tools led to lower cutting forces, friction coefficient and contact length at tool-chip interface. As they conducted turning experiments in dry cutting conditions, the authors attributed the improvements to decreased actual tool-chip contact length. Arilkirubakaran et al. [5] studied effects of surface texturing generated on the rake face of carbide cutting tools when turning Ti6Al4V alloy. Their results showed that numerical simulation of

the study accurately predicted investigated parameters. They also reported that improvements in cutting force, contact area and chip shape is possible with use of textured tools. Obikawa et al. [6] fabricated four different texture patterns (perpendicular, parallel, pit and dot) on rake face of the carbide cutting tools. They found that parallel and dot type micro-textures were more effective in reducing friction force and coefficient of friction when orthogonally machining aluminum alloy Al6061-T6. Xing et al. [7] reported that, it is possible to achieve improved frictional behavior and machinability characteristics with textured Al₂O₃ ceramic cutting tools when turning AISI 1045 hardened steel. Ma et al. [8] conducted a numerical study to investigate performance of micro-hole textured cutting tools in dry machining of Ti6Al4V alloy. According to their results, micro-holes were effective in reducing cutting force components. Geometric parameters of micro-holes have a direct influence on machinability responses. These results show that, surface texturing of cutting tools offers improvements in key aspects of sustainable manufacturing concerns of Ti6Al4V alloy.

The aim of present study is to investigate effects of texture size and tool rake angle variation on machinability performance during orthogonal turning of Ti6Al4V alloy using surface textured cutting tools. Simulations were conducted using commercial FE software. Previous work on surface texturing of cutting tools has only focused on size, position and orientation of texture geometries. To best of authors' knowledge, effects of cutting tool's geometry on performance of surface texturing have not been investigated.

2. Simulation procedure

¹ Corresponding Author: Department of Mechanical Engineering, Eskişehir Technical University, Eskişehir 26555, Turkey, erenkaya@anadolu.edu.tr

FE model of the orthogonal cutting process was developed using Deform 2D[®] software [9], where thermo-mechanical analysis was performed with plane strain assumption. The simulations included an elasto-viscoplastic workpiece and a rigid cutting tool. Constant shear model was implemented with a friction factor of $\mu = 0.6$. Heat conduction coefficient (h) of 50 kW m⁻² K⁻¹ was used. Finer mesh size in regions close to cutting interface was ensured in order to yield more accurate simulation results. Each simulation was carried out until a cutting length of 5 mm was completed.

2.1. Workpiece and cutting tool

The workpiece material was Ti6Al4V alloy and the mechanical and thermal properties of the workpiece employed in FE simulation are given as follows: density of $\rho = 4430$ kg m⁻³, Young's modulus of $E = 117$ GPa (at 21 °C), Poisson's ratio of $\nu = 0.31$, and thermal expansion coefficient of $\alpha = 9.1 \cdot 10^{-6}$ [9]. In order to simulate thermo-visco-plastic behavior of the material, Johnson-Cook constitutive material model [10] is used which can be expressed as follows:

$$\sigma = [A + B\varepsilon^n] + \left[1 + C \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right] \left[1 - \left(\frac{T - T_0}{T_{melt} - T_0} \right)^m \right] \quad (1)$$

where the σ is the equivalent flow stress, A (782.7 MPa) is the initial yield stress, B (498.4 MPa) is the hardening modulus, C (0.028) is the strain rate dependency coefficient, $\dot{\varepsilon}_0$ (10⁻⁵ s⁻¹) is the reference strain rate, n (0.28) is the work hardening exponent, T_0 (20 °C) is the ambient temperature, T_{melt} (1600 °C) is the melting temperature, and m (1) is the thermal softening coefficient [11]. The dimensions of the workpiece was 8 mm in length and 1 mm in height. The resulting mesh was built from 10000 elements and 10202 nodes.

Cutting tool material was uncoated carbide. Mechanical and thermal properties of the cutting tool were taken from software library [9]. It was modelled as a rigid geometry and meshed with 7500 elements and 7729 nodes.

The microgrooves were generated on the rake face of the cutting tool perpendicular to chip flow. This kind of texture orientation was reported to be more effective when machining titanium alloys [12]. The micro grooves were square shape. Three different textured tools were modelled at groove size values of 10, 50 and 100 μ m (see Fig. 1). Groove spacing distances of all tools are equal to groove size of the related tool. It should be noted that all the sharp edges were rounded with radii value of 5 μ m in order to achieve more accurate numerical analysis.

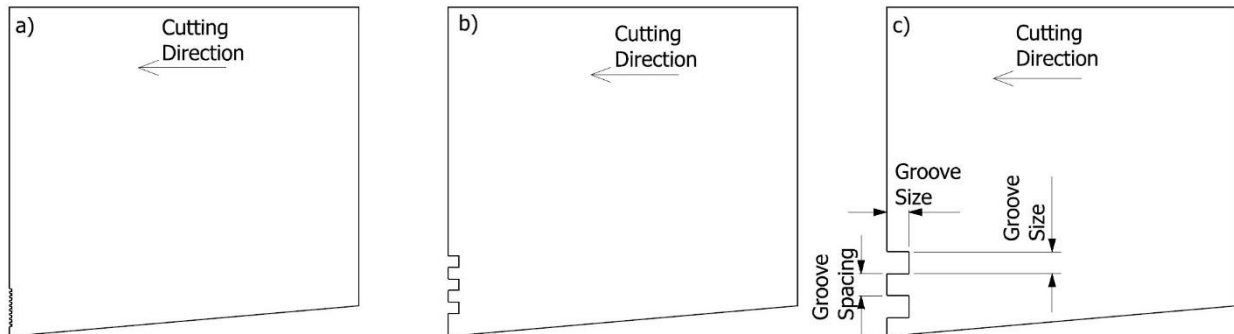


Figure 1. Investigated textured tools at groove size values of a) 10 μ m b) 50 μ m c) 100 μ m

2.2. Simulation and validation

The simulations were run at constant cutting parameters (cutting speed of 120 m/min and feedrate of 1 mm/rev) and various rake angle values ($\gamma = -5^\circ, 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ$) for each investigated tool (three textured tools and one regular tool). The cutting speed is ensured by keeping the cutting tool steady and moving the workpiece towards the cutting tool.

Özel et al. [13] conducted experiments and simulations for longitudinal turning of Ti6Al4V alloy with cemented carbide inserts under same cutting parameters of the present study at rake angle of 0°. Validation of the present model was ensured by comparing results of present model and experimental results reported by Özel et al. [13]. The comparison revealed that FE model can predict main cutting force (F_v) and feed force (F_f) within 7% and 8% error rates, respectively.

3. Results and discussion

The results are discussed in terms of main cutting force, feed force, force ratio and contact length. Performance of textured cutting tools were evaluated with comparison to that of regular tool under investigated condition. F_v and F_f were calculated as mean force value of the related simulation.

3.1. Cutting forces

Comparisons of cutting force components against groove size are showed in Fig. 2, separately for each investigated rake angle value. In order to assess effects of both force components clearly, F_f columns were presented as a secondary axis. According to these results, main cutting force of all investigated groove sized tools are lower than that of regular tool. Compared to regular tool,

maximum decrease of 7% in main cutting force was achieved when groove size of 10 μm at rake angle of $\gamma = 0^\circ$ or groove size of 50 μm at rake angle of $\gamma = 5^\circ$ was applied. Regarding main cutting force, the results also suggest that, groove size of 50 μm was more effective in zero and positive rake angle values compared to negative rake angle. Same condition is valid for groove size of 100 μm . Small groove size performed in a more efficient way at zero rake angle.

Groove size of 10 and 50 μm led to decreased feed force under all rake angle values. Maximum F_f decrease of 50% was achieved when 10 μm groove size and rake angle of $\gamma = 10^\circ$ was

applied. Similarly, maximum F_f improvements of groove sizes of 50 and 100 μm were observed when the rake angle is 10° .

Overall, combination of smaller groove size and zero rake angle was the most effective combination for decreasing main cutting force. We are of the opinion that formation of less chip residue led to more reduction in cutting force. Because chip residue formation, which was more prominent at larger groove sizes, results in increased resistance to chip flow with increased friction. Larger groove sizes were more effective at large rake angle values for decreasing feed forces. These results are in a good agreement with the numerical studies conducted by Kaya et al. [14] and Chen et al. [15].

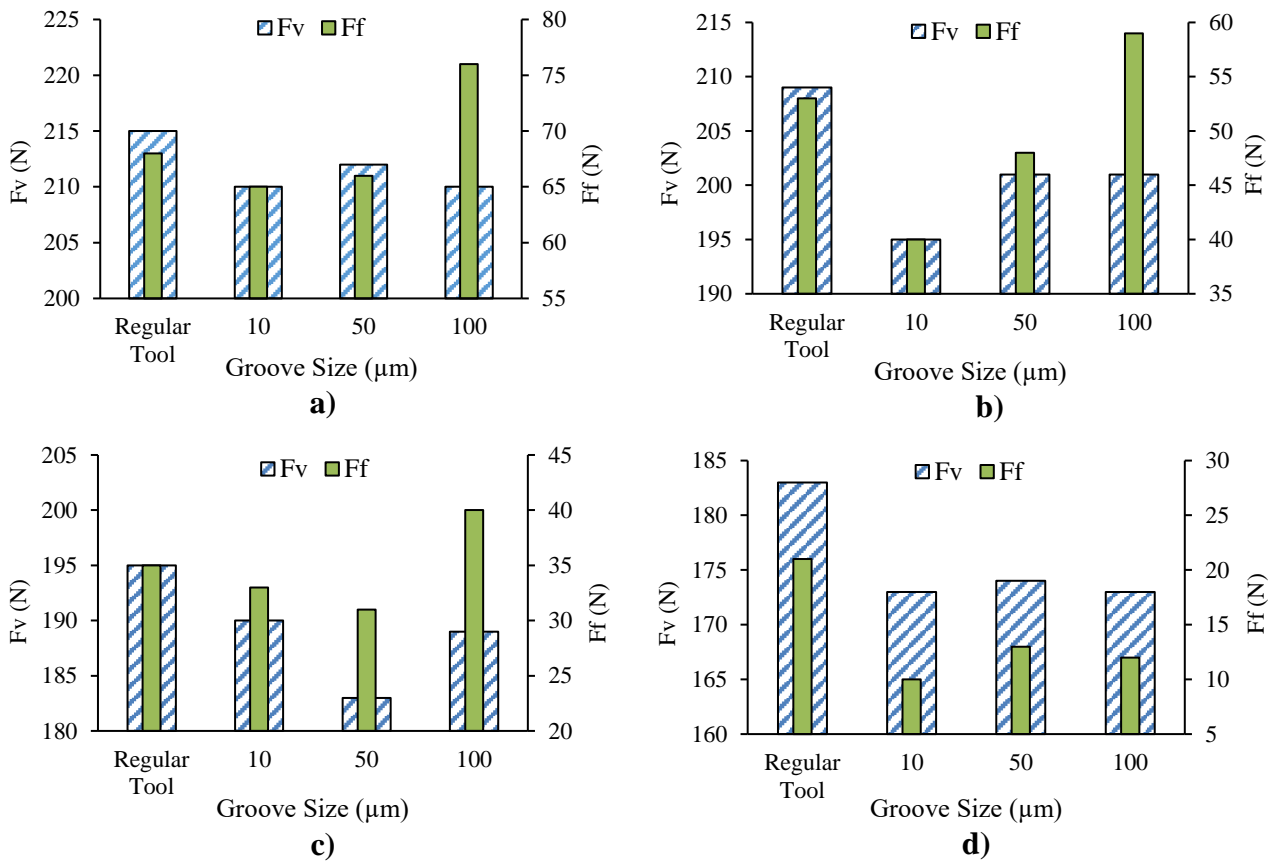


Figure 2. Cutting force results against investigated groove size values for various rake angle values: a) $\gamma = -5^\circ$ b) $\gamma = 0^\circ$ c) $\gamma = 5^\circ$ d) $\gamma = 10^\circ$

3.3. Force ratio

Force ratio is calculated as F_f divided by F_v . It was employed for predicting tool wear and yielded a good agreement with experimental results [16]. Determination of optimum cutting parameters and insert coating when cutting Inconel 718 was successfully conducted taking the cutting ratio into consideration by [17]. Decrease of force ratio is favored for lower friction. For instance, at the rake angle of 0° , force ratio corresponds to mean friction coefficient at the tool chip interface according to analytical modelling of chip removal mechanics of metal cutting [18].

Force ratio results at investigated simulation parameters are presented in Fig. 3. According to these results, it is possible to achieve lower force ratio values compared to regular tool in all investigated textured tool conditions except for groove size 100 μm . At the rake angle of 0° , where force ratio is theoretically equal to mean friction coefficient, minimum force ratio was obtained at groove size of 10 μm . Furthermore, at that rake angle, increase of groove size led to increased force ratio. These results suggest that it is possible to achieve improved frictional behaviors with use of textured cutting tools.

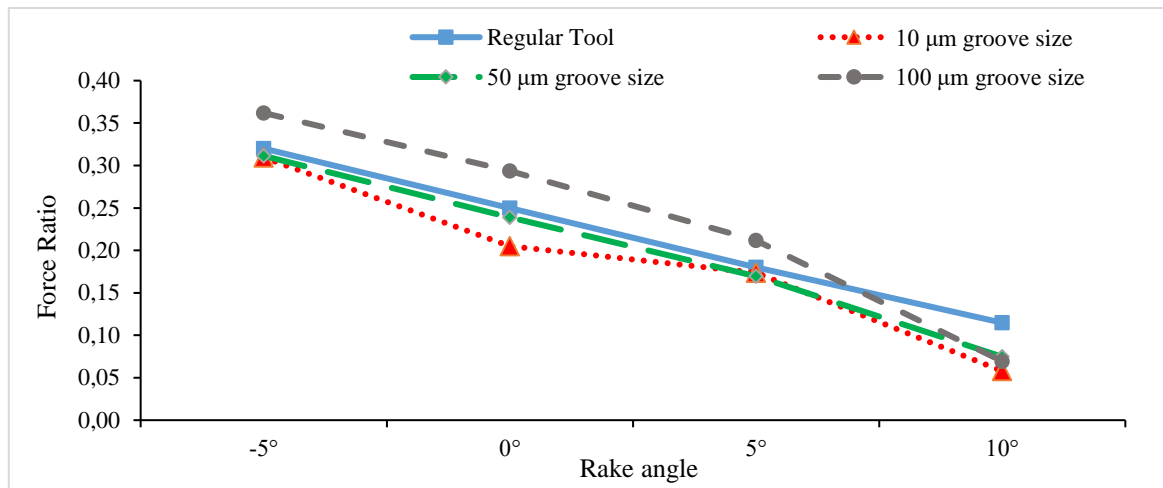


Figure 3. Variations of force ratio with rake angle for various groove size values

3.4. Contact length

The variations of contact length with rake angle for all investigated tools are shown in Fig. 4. The actual contact length measurements were conducted by measuring the contact distance along the rake face. In this method, not all the groove width within of the contact interface were subtracted from total contact length. Instead, only the part of the groove width in which there is no chip residue formation present was subtracted from contact length. Because, chip residue penetrated inside of the grooves causes a contact interface with walls and floors of the grooves.

Compared to regular tool, decreased actual contact length was observed under all investigated cases. Maximum reduction of 20% was observed when 100 µm groove size was applied at rake angle of 5°. Similar to cutting forces, contact length responses of larger groove sizes and small groove size were different at same rake angle values.

Groove size of 10 µm yielded better results at smaller rake angle values, whereas larger groove sizes resulted in less contact length at positive rake angle value of 5°. It is proposed that this phenomenon was originated from the interaction between softened cut chip and groove geometry under high cutting pressures. The bending moment on cut chip increases with increased groove width. This makes penetration of cut chip into grooves easier. When positive rake angle is employed, less normal stress component is applied on rake face. This results in less chip residue formation inside of the grooves, and in turn lower contact length. Conversely, when negative rake angle is employed, normal pressure on rake face increases and cut chip becomes more prone to penetrate into grooves, especially around the region close to cutting edge. Accordingly, there is a strong correlation ($r = 0.97$) between groove size and contact length when rake angle is -5°. The results suggest that application of smaller groove sizes might be a good solution in this case. In another numerical study, formation of chip residues was reported by Ma et al. [19]. The scholars attributed the different tribological behaviors of textured cutting tools to variation of groove size.

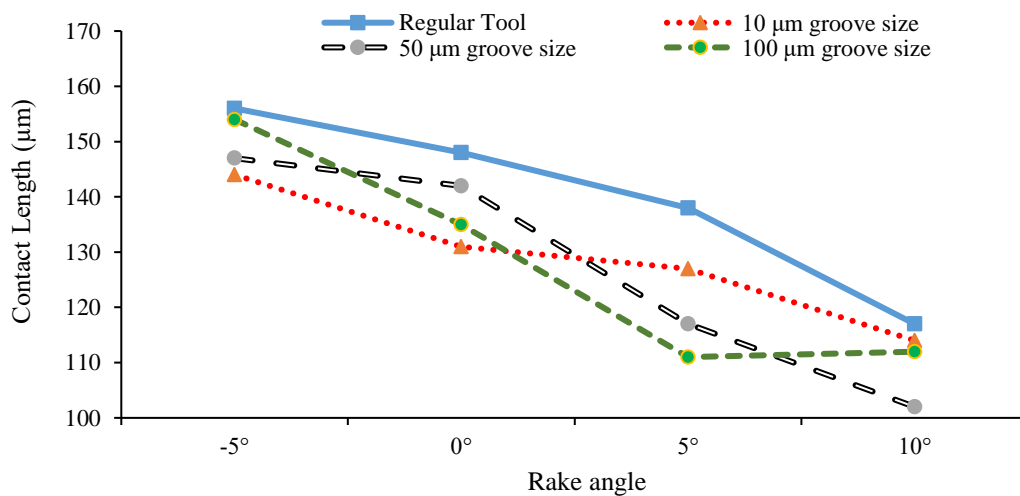


Figure 4. Variations of contact length with rake angle for various groove size values

4. Conclusions

This paper presented effects of groove size and rake angle of textured cutting tools, in dry orthogonal turning of Ti6Al4V alloy in numerical analysis environment. Development of numerical

model and machining simulations were carried out using 2D FE software. Cutting force components, force ratio and contact length of textured tools were evaluated and compared with those of non-textured tool.

The results support the idea that improvements in cutting forces, frictional behavior and contact length are possible with application of surface texturing on cutting tools. Groove size had a direct influence on machinability performance. Furthermore, in order to achieve utmost efficiency, tool geometry, more specifically rake angle, should also be taken into account when determining groove size. The evidence from this study suggests that, through application of textured cutting tools in machining of Ti6Al4V alloy, ensuring better tribological conditions is possible. Accordingly, improvements in cutting energy and tool life look very likely. To further this research, the authors plan to conduct experimental machining studies using similar parameters of this simulation.

Acknowledgements

This work is supported by Anadolu University Scientific Research Commission (project number: 1706F382 and 1803F068) and The Scientific and Technological Research Council of Turkey (project number: 5160056).

The authors would like express their thanks to STFC and Figures A.S for their support with Deform 2D[®].

References

- Hong, S.Y., I. Markus, and W.-c. Jeong, *New cooling approach and tool life improvement in cryogenic machining of titanium alloy Ti-6Al-4V*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2001. **41**(15): p. 2245-2260.
- Arrazola, P.-J., et al., *Machinability of titanium alloys (Ti6Al4V and Ti555)*. 3). Journal of materials processing technology, 2009. **209**(5): p. 2223-2230.
- Ezugwu, E.O. and Z.M. Wang, *Titanium alloys and their machinability—a review*. Journal of Materials Processing Technology, 1997. **68**(3): p. 262-274.
- Su, Y., et al., *Cutting performance of micro-textured polycrystalline diamond tool in dry cutting*. Journal of Manufacturing Processes, 2017. **27**: p. 1-7.
- Arulkirubakaran, D., V. Senthilkumar, and V. Kumawat, *Effect of micro-textured tools on machining of Ti-6Al-4V alloy: an experimental and numerical approach*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016. **54**: p. 165-177.
- Obikawa, T., et al., *Micro-texture at the coated tool face for high performance cutting*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2011. **51**(12): p. 966-972.
- Xing, Y., et al., *Cutting performance and wear mechanism of nanoscale and microscale textured Al₂O₃/TiC ceramic tools in dry cutting of hardened steel*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. **43**: p. 46-58.
- Ma, J., et al., *FEM assessment of performance of microhole textured cutting tool in dry machining of Ti-6Al-4V*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016. **84**(9-12): p. 2609-2621.
- Deform-2D, *Version 11 User Manual*. STFC, Columbus, Ohio State, USA, 2014.
- Johnson, G.R. and W.H. Cook, *Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures*. Engineering fracture mechanics, 1985. **21**(1): p. 31-48.
- Lee, W.-S. and C.-F. Lin, *High-temperature deformation behaviour of Ti6Al4V alloy evaluated by high strain-rate compression tests*. Journal of Materials Processing Technology, 1998. **75**(1-3): p. 127-136.
- Kawasegi, N., et al., *Development of cutting tools with microscale and nanoscale textures to improve frictional behavior*. Precision Engineering, 2009. **33**(3): p. 248-254.
- Özel, T., et al., *Investigations on the effects of multi-layered coated inserts in machining Ti-6Al-4V alloy with experiments and finite element simulations*. CIRP Annals, 2010. **59**(1): p. 77-82.
- Kaya, E., F. Çakır, and Y. Özdemir, *Investigations on the orthogonal cutting behavior of Ti6AL4V with micro-textured tool geometries using finite element method in International Conference on Mechanical and Aerospace Engineering*. 2017: MA, USA. p. 8-12.
- Chen, Z.M., et al. *A simulation study on the effect of micro-textured tools during orthogonal cutting of titanium alloy Ti-6Al-4V*. in *Applied Mechanics and Materials*. 2013. Trans Tech Publ.
- Choudhury, S.K. and K.K. Kishore, *Tool wear measurement in turning using force ratio*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2000. **40**(6): p. 899-909.
- Devillez, A., et al., *Cutting forces and wear in dry machining of Inconel 718 with coated carbide tools*. Wear, 2007. **262**(7): p. 931-942.
- Shaw, M.C. and J. Cookson, *Metal cutting principles*. 1984: Clarendon press Oxford.
- Ma, J., N.H. Duong, and S. Lei, *3D numerical investigation of the performance of microgroove textured cutting tool in dry machining of Ti-6Al-4V*. The international journal of advanced manufacturing technology, 2015. **79**(5-8): p. 1313-1323.



Makine Öğrenmesi Algoritmaları Kullanılarak İtfaiye İstasyonu İhtiyacının Sınıflandırılması

Can Aydın^{1*}

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, İzmir, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 10 Eylül 2018 ve Kabul Tarihi 16 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.458613)

Öz

Kalabalık şehirlerde kent içerisinde itfaiye istasyonlarının doğru yer seçimi, yangınlara hızlı müdahale etmek, can ve mal kaybını en aza indirmek açısından çok hayati bir konudur. İtfaiye istasyonu yer seçiminde; kent bütününe belirli bölgelere ayırarak belirlenen her bir bölge için itfaiye istasyonu ihtiyacının sorgulanması gerekmektedir. Bu çalışmada da mevcut itfaiye istasyonlarından yola çıkarak makine öğrenmesi algoritmaları kullanarak bölgelere göre itfaiye istasyonu ihtiyacının sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında her bir bölgeye ait, itfaiye araçlarının o bölgeye ulaşım süreleri, bölgenin nüfus yoğunluğu, bölgeye giden ortalama ana ve yardımcı araç sayısı verileri ile bölgedeki itfaiye istasyonu bulunma durumu verileri kullanılarak istasyon ihtiyacının tahmini için sınıflandırılma çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadaki amaç İzmir Büyükşehir Belediyesinin belirlediği 808 bölgeye dair itfaiye istasyonu ihtiyacı sınıflandırılmasında en başarılı sınıflandırma algoritmasının tespit edilmesidir. 2015-2017 tarihleri arasındaki yangın kayıtları analiz edilerek bölgelerin sınıflandırılmasında %93.84 ile en başarılı algoritmanın Random Forest algoritması olduğu tespit edilmiştir. En başarılı algoritma tespit edilirken doğruluk, ortalama mutlak hata (MAE), kök hata kareler ortalaması (RMSE) ve Kappa değerleri göz önüne alınmıştır.

Anahtar kelimeler: Makine Öğrenmesi, Yer Seçim, Coğrafi Bilgi Sistemleri, Yönetim Bilişim Sistemleri.

Classification of fire station requirement using machine learning algorithms

Abstract

In crowded cities, the right location of the fire stations in the city is a very vital issue to intervene quickly in fires and to minimize loss of life and property. In selecting the location of the fire station, it is necessary to question the need for a fire station for each region determined by dividing the whole city into specific zones. In this study, firefighting station needs to be classified according to the regions by using machine learning algorithms. Within the scope of the study, a classification study was carried out for the estimation of the station necessity by using data which transportation times of the fire brigades, the population density of the region, the average number of main and assistant vehicles and the presence of the fire station in the region. The purpose of this study is to determine the most successful classification algorithm in the classification of fire station requirements for the 808 regions determined by İzmir Metropolitan Municipality. By analyzing the fire records between 2015-2017, it was determined that the most successful algorithm is Random Forest algorithm with 93.84% classification of the regions. In determining the most successful algorithm, accuracy, mean absolute error (MAE), root mean square error (RMSE) and Kappa values are taken into consideration.

Key words: Machine Learning, Location Choice, Geographical Information System, Management Information System.

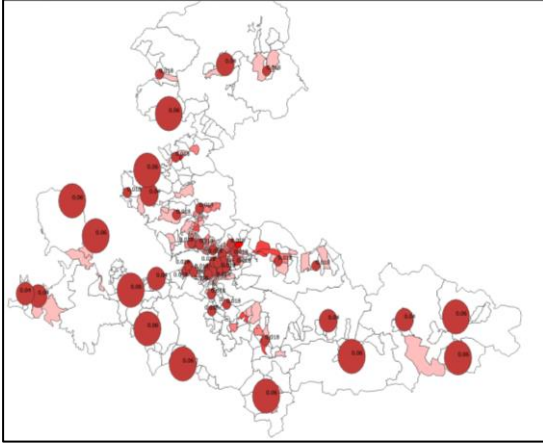
1. Giriş

Son yıllarda kentsel nüfus; yüksek doğum oranları ve artan dış göçler sebebiyle hızla artmaktadır. Artan nüfus, kentlerde yeterli altyapı olmadığından ötürü belediye hizmetlerinin istenilen seviyede verilmemesine sebep olmaktadır. İtfaiye hizmeti de belediye hizmetleri arasında önemli bir yer

tutmaktadır. Nüfus yoğunluğu fazla olan ve plansız yapılaşmış kentlerde itfaiye hizmetlerinde yaşanan aksaklıklar, kaynak yönetimi eksikliği sonucu itfaiye araçlarının olaya zamanında yetişememesiyle sonuçlanmaktadır. Kaynak yönetimi itfaiye araçlarının olay yerine en hızlı şekilde ulaşması için istasyonların uygun şekilde dağılımı yapılmasını kapsamaktadır. Bu dağılım yapılırken itfaiye hizmet alanı sınırı

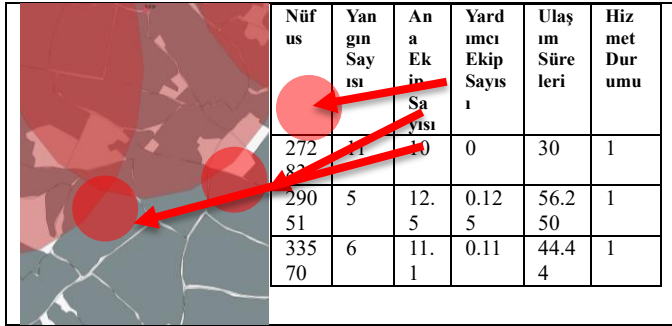
¹ Sorumlu Yazar: Dokuz Eylül Üniversitesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, İzmir, Türkiye, canaydinn@gmail.com

6030'nolu büyükşehir belediyesi yasası kapsamında il sınırı olarak belirlenen büyükşehir belediyesi hizmet sınırı kabul edilmiştir. Kabul edilen bu hizmet sınırları toplamda 808 adet bölgeye ayrılmıştır. Bu bölgelerin itfaiye istasyonları hizmet alıp almadığını incelemek için ilk olarak mevcut durum tespiti gerçekleştirilmiştir. Mevcut durum incelendiğinde İzmir büyükşehir belediyesi itfaiye daire başkanlığına bağlı bulunan mevcut 50 adet itfaiye istasyonu bulunmaktadır. Dünya standartlarına göre itfaiye istasyonlarının yakın çevrelerinde çıkan olaylara 5 dakika içerisinde müdahale etmesi gerekliliği bulunmaktadır. Bu bağlayıcılık kapsamında İzmir ili içerisinde itfaiye istasyonlarının mevcut trafik yoğunluğu göz önüne alındığında yapılan tampon bölge (buffer) analizi doğrultusunda istasyonların 808 bölgenin 279 tanesine yeterli hizmet veremediği görülmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. İtfaiye istasyonları hizmet kapsamları

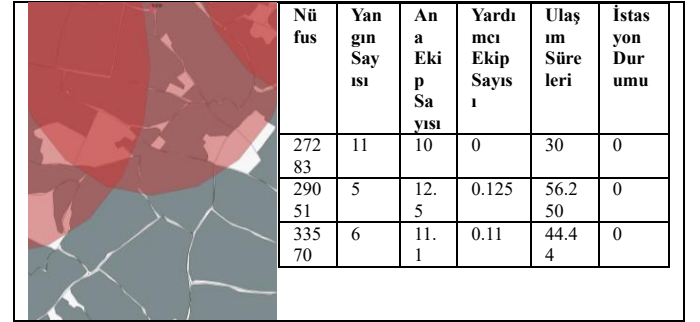
Bu kapsamda itfaiye istasyonlarına atılan tampon bölgeye degen tüm bölgelerin hizmet aldığı kabul edilerek hizmet alma durumuna 1 değeri atılmış hizmet almayan diğer tüm bölgelere 0 değeri atılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Bölgelere atılan hizmet durumu kapsama problemi

Çalışmanın problem tanımı gerçekleştirilirken yapılan bu analiz çalışmasında bazı hataların yapıldığı tespit edilmiştir. Hatanın detayları incelendiğinde itfaiye istasyonlarına atılan tampon bölgeye sadece degen bölgelere doğrudan 1 değeri atıldığında kapsama alanı hatası gerçekleştirilmiştir (Şekil). Bunun sebebi bazı bölgelerde yerleşim lekeleri bölgenin tampon bölgeye değmeyen tarafında bulunabilmektedir. Bu sebeple başka bir analiz çalışması daha gerçekleştirilerek bölgelerin yerleşim lekeleri çıkarılmıştır. Bu sefer itfaiye istasyonlarına atılan tampon bölge analizindeki koşulumuz tampon bölgenin sadece bölgeye değmesi değil bununla beraber yerleşim lekesine de değmesi olarak değiştirilmiştir. Böylelikle bölgelere atılan hizmet alma durumu değeri değiştirilmiştir. Atılan tampon bölgenin yerleşim lekesine değmesi durumu 1 değeri ise 0 değeri olarak atanmıştır. Sonuç

olarak yapılan itfaiye istasyonlarına atılan tampon bölge (buffer) analizi doğrultusunda istasyonların 808 bölgenin 482 tanesine yeterli hizmet veremediği görülmektedir. Elde edilen bu sonuç problemin tanımlanması ve makine öğrenmesi algoritması için kullanılan veriler için daha iyi sonuçların vermesini sağlamaktadır.



Şekil 3. Bölgelere atılan hizmet durumu

Bu kapsamda yukarıda belirlenen standartlar doğrultusunda yeterli hizmet alamayan bölgelere hizmet verebilmek için yeni itfaiye istasyonu önerilmesi gerekmektedir. Yeni itfaiye istasyonlarının hangi bölgelere kurulması gerektiğini belirlemek için makine öğrenmesi yöntemleri kullanılarak İzmir ili içerisinde bölgelerin itfaiye istasyonu ihtiyacına göre sınıflandırma çalışması gerçekleştirilmiştir. Makine öğrenmesi algoritmaları mimarisi ve gözlemlenen verilerin istatistiksel dağılımları, genellikle bir kayıp (hata) işlevini en aza indirerek gerçekleştirilen sınıflandırma modellerinin eğitimi yönlendirir (Kuncheva, 2004; Marsland, 2009). Eğitilmiş sınıflandırma modelleri daha sonra eğitim verileri içinde mevcut olan sınıfları tahmin etmek için benzer girdi değişkenlerine uygulanır (Hastie et al., 2009; Witten and Frank, 2005).

Çalışmada makine öğrenmesi algoritması ile sınıflandırma sürecini veri ön işleme, sınıflandırma modeli eğitimi ve tahmin değerlendirmesi olmak üzere üç aşama da gerçekleştirilmiştir (Cracknell ve Reading 2014). Veri ön işleme, mevcut verileri temsili bir dizi girdiyi derlemeyi, düzeltmeyi, dönüştürmeyi veya alt kümeyi oluşturmayı amaçlar ve istenen uygulama ile ilgili bilgileri içerecek şekilde veri hazırlamayı sağlar (Guyon, 2008; Hastie vd.,2009). Makine öğrenme algoritmaları mevcut veriler ve istenen uygulama göz önüne alındığında performanslarını optimize etmek için ayarlanmış bir veya daha fazla algoritmadan bir tanesinin seçilmesi gerekmektedir (Guyon, 2009). Eğitim ve performans verilerinin tahmini için k-fold ve çapraz doğrulama (cross-validation) gibi teknikler kullanılması gerekmektedir. Eğitilmiş sınıflandırma modelin performans genellikle k-fold sonuçlarının toplanması veya ortalamasının alınması ile bulunmaktadır. Test edilen verilerin sonuçları da kappa ve doğruluk analizi ile değerlendirilmiştir.

İtfaiye istasyonu yer seçimi ve yangınların tahminlenmesi kapsamında yapılan çalışmalar incelendiğinde birçok farklı çalışmaya rastlanmıştır. 2017 yılında Connor tarafından itfaiye istasyonlarının yangın yönetimi çerçevesinde konumlarının belirlenmesinde boosted regression tree (BRT) makine öğrenmesi yöntemi kullanılmıştır (Connor vd. 2017). BRT yöntemi, değişken etkileşimleri otomatik olarak tanımlayan ve modelleyen ve aday değişkenlerin genelleştirilmiş doğrusal veya genelleştirilmiş katkı modellerinden daha az (yangın çapı gibi) yaygın keskin süreksizliklerin üstesinden gelebilen esnek bir parametrik olmayan makine öğrenme yaklaşımıdır (De'ath G. 2007; Elith ve diğerleri, 2008). Bir diğer çalışma da

Betanzos tarafından yapay sinir ağı yöntemi ile yangın tahmin modeli gerçekleştirilerek belirlenen bölgeler 0.789 doğrulukla dört kategoride sınıflandırılmıştır (Betanzos vd. 2003). Orman yangınlarının hangi bölgelerde çıkacağını uzun vadeli tahmin etmek için bulanık makine öğrenmesi yöntemleri kullanarak yüksek ve düşük yangın riskli alanların sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir (Iliadis 2005). Orman yangınlarının tahmini için bir diğer çalışmada meteorolojik veriler ile veri madenciliği yöntemleri kullanılarak tahminleme gerçekleştirilmiştir. Çalışma da destek vektör makineleri, random forest algoritmaları kullanılmıştır. Sınıflandırma algoritmasında sıcaklık, nem oranı, yağmur ve rüzgar verileri kullanılmıştır (Cortez 2007). 2006 yılında Amatulli vd. tarafından karar ağaçları yöntemi ile uzun vadeli yangın riski değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir (Amatulli 2006). Yangın oluşumları modeli için random forest algoritması ile mekânsal ekonometrik modellerin karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında itfaiye istasyonlarının noktalarının konumlarının belirlenmesinde makine öğrenmesi yöntemlerinin daha iyi sonuçları verdiği tespit edilmiştir (Song 2017). 2007 yılında genetik algoritma yaklaşımı kullanılarak havaalanı yangın istasyonlarının optimum lokasyonlarının tahminlenmesi sağlanmıştır. Çalışma ilk olarak ihtiyaç duyulan yangın istasyonu ve ikinci olarak optimum yerlerin belirlenmesi olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir (Tzeng ve Chen 2007). Makine öğrenmesi algoritmaları birçok farklı alanda kullanıldığı gibi uydu görüntülerinin sınıflandırılması için de kullanılmaktadır. Örneğin petrol sızıntılarının tespiti için makine öğrenme algoritmaları kullanılmıştır (Kubat vd 1998). 2014 yılında da uydu görüntüleri kullanarak jeolojik haritaların yapımında yine makine öğrenmesi algoritmaları kullanılmıştır. Çalışma da Naive Bayes, en yakın komşu analizi, random forest, destekçi vektör makineler ve yapay sinir ağı algoritmaları sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları incelendiğinde en iyi sonuç veren algoritmanın random forest algoritması olduğu tespit edilmiştir. İtfaiye istasyonları yer seçim problemlerinde amaç tüm itfaiye istasyonlarının optimum seviyede hizmet vermesini sağlamaktır. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde hizmet alanı, nüfus yoğunluğu, ulaşılabilirlik, trafik yoğunluğu, olay sayısı gibi kriterler kullanılarak yangın çıkma olasılığı hesaplanmıştır (Valinski 1955). İtfaiye istasyonları yer seçiminde olay sayılarına göre en çok talep gelen bölgelere hizmet götürebilmek, istasyondan olay yerlerine gitmek için kat edilen en uzun mesafeyi en aza indirmek, istasyondan ortalama ulaşım sürelerini en aza indirmek gibi amaçlar bulunmaktadır. Amaçlar doğrultusunda bu zamana kadar bu problemin çözümünde optimizasyon yöntemlerinden olan doğrusal programlama veya kapsama modelleri gibi yöntemler kullanılmıştır.

Bu çalışmada ise makine öğrenme yöntemleri ile sınıflandırma yöntemi kullanılarak itfaiye istasyonlarının ihtiyacı tahminlenmiştir. Sınıflandırma için itfaiye araçlarının o bölgeye ulaşım süresi, nüfus yoğunluğu, bölgeye giden ortalama ana ve yardımcı araç sayısı ve bölgedeki itfaiye istasyonu bulunma durumu verileri kullanılmıştır. Sınıflandırma için kullanılan veri seti; coğrafi bilgi sistemleri araçları kullanılarak belirli bir model doğrultusunda elde edilmiştir. Örneğin nüfus yoğunluğu tematik haritalama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bölgelerin toplam yangın sayıları da yine SUM fonksiyonu ile elde edilerek mekânsal olarak ortaya konmuştur. Çalışmanın amacı tüm bölgelerin beş

dakikada içerisinde hizmet alabilmesi için bölgelerin itfaiye istasyonu ihtiyacını belirlemektir.

2. Yöntem

2.1. Veri

Çalışma kapsamında kullanılan veri İzmir Büyükşehir Belediyesi itfaiye daire başkanlığı bünyesinde tutulmuş yangın raporlarının dijitalleştirilmesi ile elde edilmiştir. 2015-2017 yılları arasında 5400 adet yangın raporları dijitalleştirilmiş ve mekânsal olarak coğrafi bilgi sistemleri ortamında harita üzerine işaretlenmiştir. Yangın raporundan bölgelere göre itfaiye araçlarının yangınlara ortalama ulaşım süreleri hesaplanmıştır. Bunun yanında yangına giden ana ekip araç sayısı ve yardımcı araç ekip sayısı hesaplanmıştır. Ana ekip araç sayısı ve yardımcı ekip araç sayısı çıkan yangının büyüklüğü ve kapsamıyla doğrudan ilgilidir. Bu kapsamda bu sayının yüksek olması çıkan yangının büyük bir yangın olduğu anlamına gelmektedir. Bu bilgilerin yanında bölgelerin nüfus yoğunluğu ve bölge de itfaiye istasyonu olup olmadığı bilgisi de elde edilmiştir. Nüfus yoğunluğu hesaplanırken bölgelere göre İzmir büyükşehir belediyesi 2030 yılı projeksiyon nüfus verisi, öğrenci nüfusu ve istihdam nüfusları toplanarak yeni bir nüfus verisi elde edilmiştir. Nüfus verisi hesaplanırken gelecek nüfus verisine öğrenci ve istihdam verisinin eklenme sebebi yangının gece gündüz farkı olmadan günün herhangi bir saati meydana gelebileceğinden ötürü yalnızca konut nüfusunun ele alınması eksik olacaktır. Bu nedenle bölgelere ait konut nüfusu istihdam ve üniversite bölgelerindeki öğrenci sayıları toplanarak nüfus verisi kullanılmıştır.

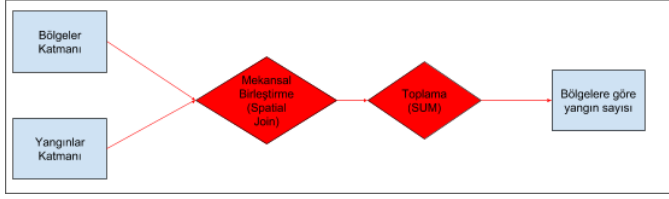
Tablo 1. Sınıflandırma için kullanılan veri seti

Bölgelere göre Nüfus Yoğunluğu	Bölgeler katmanı
Bölgelere göre Yangın Sayısı	Yangınlar katmanı
Bölgelere göre İtfaiye Ana ekip Araç Sayısı	Olay tablosu
Bölgelere göre İtfaiye Yardımcı ekip Araç Sayısı	Olay tablosu
Bölgelere göre İtfaiye Aracı Ulaşım Süresi	Olay tablosu
Bölgelere göre itfaiye istasyonu durumu	İtfaiye istasyonu katmanı (class)

2.2. Veri Önışleme

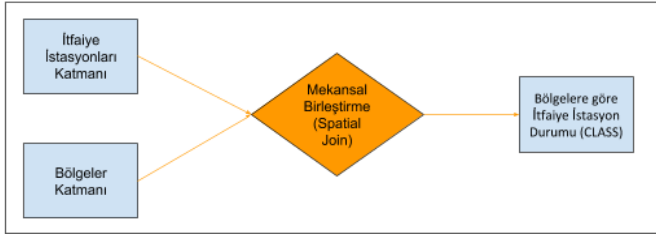
Bu aşamada sınıflandırma için kullanılacak veri setindeki verileri elde etme ve önışleme için coğrafi bilgi sistemlerinin yeteneklerinden faydalanılmıştır. Mekânsal veriler coğrafi bilgi sistemleri aracı ArcGIS Pro programı kullanılarak analiz ve sorgulanarak elde edilmiştir. Örneğin bölgelerin nüfus verileri için bölgelerin içindeki öğrenci sayıları (OGRMAH30), bölgedeki istihdam sayısı (İSTİH30) ve 2030 yılı nüfus tahmini (NUFUS 2030) verileri toplanarak Comma Separated Value

(CSV) formatında her bir bölgenin benzersiz değeri (ID)'si ile eşleştirilerek dışarıya aktarılmıştır. Ardından bölge katmanı ile yangın katmanını mekânsal olarak birleştirme (SPATIAL JOIN) işlemi gerçekleştirilmiştir ve toplama (SUM) fonksiyonunu kullanarak bölgelerin sınırları içerisinde bulunan yangın sayıları elde edilmiştir (Şekil 4).



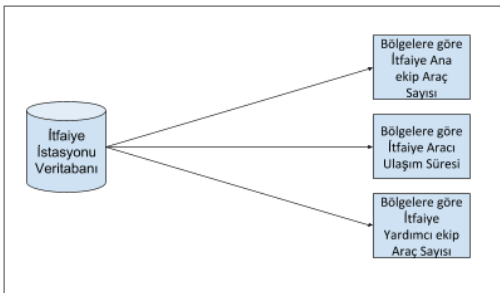
Şekil 4. Bölgelere Yangın Sayıları

Bölgelerin sınırları içerisinde herhangi bir itfaiye istasyonu olup olmama durumunu ise yine mekânsal birleştirme (SPATIAL JOIN) işlemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Bölgelere göre itfaiye istasyonu bulunma durumu

Diğer sözel verileri ise yine olay tablosundan gidiş varış sürelerini birbirinden çıkararak ulaşım süreleri hesaplatıldı. Ana ekip ve yardımcı ekip araç sayılarını da yine veri tabanından çıkarılarak elde ettik. Tüm veriler olaylar için belirlenen ID sütunu kullanılarak birleştirilerek sınıflandırma tablosu elde edilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Bölgelere göre ana ekip ve yardımcı ekip araç sayıları

2.3. Algoritma Seçimi

Çalışma kapsamında Naive Bayes (NB), Destek Vektör Makineleri (SVM), Decision Tree (J48), K-Nearest Neighbourhood (KNN), Random Forest (RF), Gradient Boosted Trees (GBT) sınıflandırma algoritmaları kullanılmıştır.

Naive Bayes (NB), diğer algoritmalarla karşılaştırmak için temel seviye sınıflandırıcı olarak önerilen iyi bilinen bir istatistiksel öğrenme algoritmasıdır. NB belirli bir sınıf için girdilerin birbirinden bağımsız olduğunu varsayarak sınıf koşulu olasılıkları tarafsız tahmin eder. NB, sınıfları koşullu marjinal yoğunlukları bulmak için ayırıcı sınıflar problemini

azaltır, bu da belirli bir örneğin olası hedef sınıflardan biri olma olasılığını temsil eder (Molina et al., 1994). NB birbirleri ile ilişkili girdiler içermedikçe diğer algoritmalara karşı iyi performans göstermektedir (Hastie vd., 2009.)

En yakın k komşu: Bu algoritma (k-Nearest Neighbors-kNN) sınıflandırılmak istenen yeni bireyin daha önceki bireylerde k tanesine yakınlığına bakıldığı bir algoritmadır (Cover ve Hart, 1967). Sınıflandırma esnasında test örnekleri eğitim örnekleri ile birbirleri ile karşılaştırılır. Komşuluk mesafesi için öklid mesafesi kullanılmaktadır. Tahminler, komşu örneklerin oy çoğunluğuna dayanmaktadır. Yüksek k değerlerine aşırı uyma eğiliminde olmasında dolayı dikkat edilmesi gerekmektedir (Hastie et al., 2009).

Karar ağaçları (Decision Tree): Bu algoritmada bir ağaç yapısı oluşturularak ağacın yaprakları seviyesinde sınıf etiketleri ve bu yapraklara giden ve başlangıçtan çıkan kollar ile de özellikler üzerindeki işlemler ifade edilmektedir (Şeker 2012). Temel algoritmalarından olup aşağıda bahsedilecek olan random forest ve gradient boosted tree bu algoritma yapısından türetilmiştir. Algoritma anlaşılması ve yorumlanması açısından basittir. Hem sayısal hem de sınıfsal verilerin işlenmesi için kullanılabilir.

Destek Vektör Makineleri (SVM): Bu algoritma ikinci dereceden optimizasyon problemini çözerek, yüksek boyutlu değişken uzayda doğrusal olmayan karar sınırlarını tanımlama yeteneğine sahiptir (Hsu et al., 2010). Temel SVM teorisi, iki sınıftan puanlar içeren doğrusal olmayan şekilde ayrılabilir bir veri kümesi için, sınıfları bölen sonsuz sayıda çizginin olduğunu belirtir. İki sınıfı (yani karar sınırını) en iyi şekilde ayıran bir çizginin seçimi, destek vektörleri olarak bilinen sadece eğitim numunelerinin bir alt kümesi kullanılarak gerçekleştirilir. Destek vektörleri arasındaki maksimum sınır mesafesi optimal karar sınırını temsil etmek için alınır. Sınıfların doğrusal olarak ayrıştırılamadığı problemler için SVM, kernel işlevini kullanarak giriş değişkenlerinin örtülü bir dönüşümünü kullanır. Kernel işlevleri, SVM'nin doğrusal bir düzlem kullanarak doğrusal olmayan ayrılabilir destek vektörlerini ayırmasına izin verir (Yu vd., 2012). Çoğu uygulama için performansı optimize etmek için uygun bir çekirdek işlevinin ve çekirdek genişliğinin seçilmesi gerekir (Hsu vd., 2010).

Random Forest: Sınıflandırma işlemi sırasında birden fazla karar ağacı üretmek sınıflandırma oranını yükselten algoritmadır. Rastlantısal olarak seçilen karar ağaçları bir araya gelerek karar ormanını oluşturur. Pek çok veri seti için Destek Vektör Makinelerinden daha doğru sonuçlar üretmektedir. Fazla sayıdaki değişkene ve sınıf etiketine sahip kategorik değişken içeren, kayıp veriye sahip veya dengesiz bir dağılım sergileyen veri setlerinde iyi sonuç verir.

Gradient Boosting Trees: Random Forest algoritmasına benzeyen bu algoritma karar ağaçları ile çalışmaktadır. Temel fark, son tahminin tüm ağaçların doğrusal bir toplamı olması ve her ağacın amacının, önceki ağaçların artık hatasını en aza indirmesidir. XGBoost yani gradient boosting trees algoritması, tüm senaryolarda ölçeklendirilebilen bu algoritmanın verimli bir şekilde uygulanmasını sağlar (Chen and Guestrin, 2016).

Tahminleme Değerlendirmesi

Algoritmaların performansları en başarılı algoritma belirlenirken Doğruluk Oranı, Ortalama Mutlak Hata (MAE), Kök Kareler Hata Ortalaması (RMSE) ve Kappa değerleri ile

performans ölçümü ile gerçekleştirilmiştir. Veri seti %66'sı eğitim %33'ü test verisi olarak ayrılmıştır. Doğruluk Oranı (Accuracy Rate); modelin başarısını ölçmek için en çok kullanılan yöntem doğruluk oranı ölçümüdür (Lu and Weng 2007). Doğruluk oranı doğru olarak sınıflandırılan verilerin tüm verilere oranı olarak hesaplanmaktadır. Doğruluk oranı aşağıdaki şekilde formül ile hesaplanmaktadır (Şekil 5).

$$\text{Doğruluk} = \frac{(T_p + T_n)}{(T_p + F_p + F_n + T_n)}$$

T_p+T_n : Doğru sınıflandırılan veri sayısı F_p+F_n : Yanlış sınıflandırılan veri sayısı

Şekil 5. Doğruluk Oranı Ölçüm Formülü

Ortalama Mutlak Hata (MAE); bir dizi tahmindeki hataların ortalama büyüklüğünü ölçer. Ortalama mutlak hata tahmin ile gözlemlenen arasındaki farkların mutlak değerlerinin doğrulama örneğinin ortalamasını ifade eder.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n |x_t - \hat{x}_t|$$

Kök kareler hata ortalaması (RMSE); hata ortalama büyüklüğünü ölçen, ikinci dereceden bir puanlama kuralıdır. Tahmin ile gözlemlenen değerler arasındaki fark her bir kareler alınır ve daha sonra örnek üzerinde ortalananır. Her iki değerlendirme aracı bir dizi tahmindeki hataların varyasyonunu teşhis etmek için birlikte kullanılabilir. RMSE her zaman MAE'den daha büyük veya ona eşit olacaktır. Aralarındaki daha büyük fark, örneklemedeki bireysel hataların varyansının daha büyük olmasıdır.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{n}}$$

Kappa testi, iki veya daha fazla gözlemci arasındaki uyumun güvenilirliğini ölçen istatistiksel bir yöntemdir [Congalton ve Green 1998]. Kappa katsayısı -1 ile +1 arasında değişir. Eğer gözlenen uyum şansa bağlı olarak uyumdan daha büyük veya eşitse, o zaman $K \geq 0$; gözlenen uyum şansa bağlı olarak uyumdan daha az ise, o zaman $K < 0$ olmaktadır. Kappa katsayısının yorumlanabilir aralığı 0 ile +1 arasındadır ve negatif ($K < 0$) değerler güvenilirlik açısından anlam taşımamaktadır. Kappa skoru 0,4'ün üzerinde ise makul bir değer olarak görülür. Kappa değeri şu şekilde hesaplanır:

$$K = \frac{(P_o - P_c)}{(1 - P_c)}$$

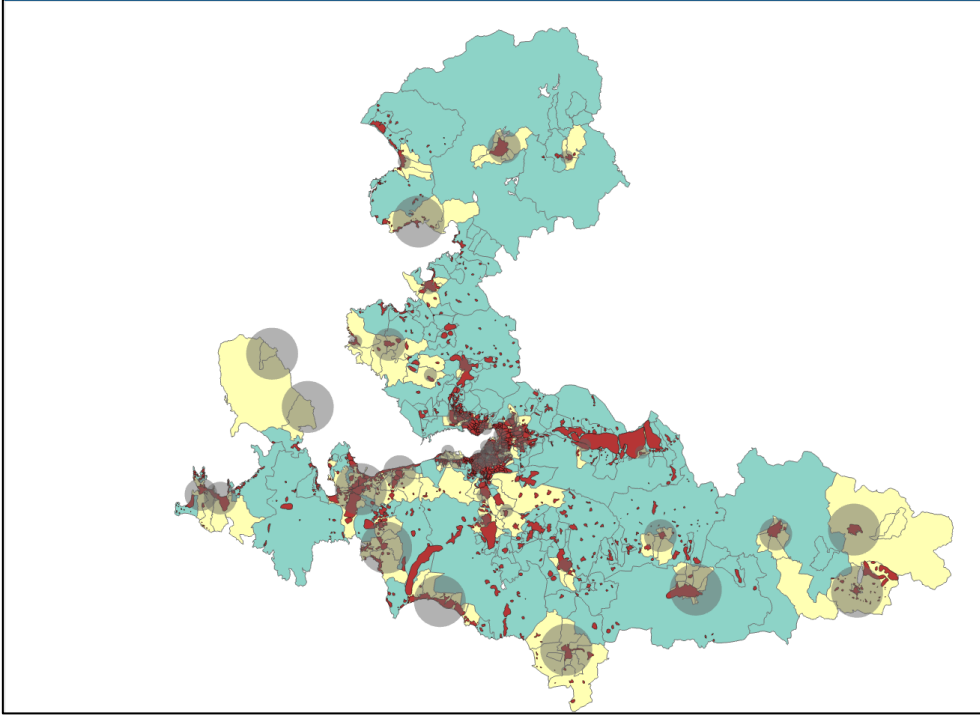
(P_o kabul edilen oran, P_c beklenen oran)

Bu bölümde beş farklı makine öğrenme algoritmasının sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar bölgelerin itfaiye istasyonu hizmet alma durumunun sınıflandırmasını sağlamıştır. Algoritmaları karşılaştırmalı sonuçları incelendiğinde Random Forest algoritması %93.8402 oranında doğrulukla sınıflandırma işlemini gerçekleştirmiştir (Tablo 2) ve bölgelerin hizmet alma durumu sonuçları mekansal olarak harita üzerine işaretlenmiştir. Test verileri harita üzerine işaretlendikten sonra öneri istasyonlara yine itfaiye istasyonlarının 5 dk.'lık erişim mesafesi göz önüne alınarak tampon bölgeler çizilerek kapsama alanları ile karşılaştırılmıştır. (Şekil 7).

Tablo 2. Algoritmaların sonuçlarının karşılaştırılması

	Doğru Sınıflandırma Oranı	Kappa İstatistiği	Ortalama Mutlak Hata (MAE)	Karekök ortalama hata (RMSE)	Görelî mutlak hata	Görelî kare kök hatası
Naive Bayes	87.3606	0.0055	0.1731	0.3267	%147.558	%135.5245
KNN	87.8563	-0.0071	0.1225	0.348	%104.4204	%144.3503
Decision Tree	93.8042	0	0.1162	0.2411	%99.1015	%99.9988
SVM	93.8042	0	0.062	0.2489	%52.8235	%103.2484
Random Forest	93.8042	0	0.1154	0.2479	%98.3982	%102.831
Gradient Boosting Trees (Logit Boost)	93.6803	-0.0024	0.1137	0.2428	%96.9376	%100.6932

Tablo 2. Algoritmaların sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 7. Sınıflandırılan itfaiye istasyonlarının 5 dk. erişim mesafesi haritası

3. Sonuç

Bu sonuçlara göre makine öğrenmesi yöntemi kullanılarak itfaiye istasyonu hizmet alma durumuna göre sınıflandırılabilir olduğu kapsama alanı ile %85,43 oranında uyumluluk sağladığı görülmüştür. Bu çalışmada mekânsal veriler kullanılarak makine öğrenme yöntemi ile itfaiye istasyonu hizmet durumu sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. Çalışma da veri hazırlama aşamasında itfaiye istasyonlarının kapsama problemi incelenerek çözülmüş ve veri seti hazırlanmıştır. Veri ön işleme aşamasında verilerin analiz için hazırlanmasında coğrafi bilgi sistemleri kullanılarak mekânsal veriler uygun formatta hazırlanmıştır. Ardından veriler beş farklı makine öğrenmesi algoritması ile test edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Gelecek çalışmalarda makine öğrenmesi algoritması için belirlenen değişkenlere trafik yoğunluğu, yol genişliği gibi veriler eklenerek daha iyi sonuçlar elde edilebilir.

Referanslar

Alonso-Betanzos, A., Fontenla-Romero, O., Guijarro-Berdiñas, B., Hernández-Pereira, E., Andrade, M. I. P., Jiménez, E., ... & Carballas, T. (2003). An intelligent system for forest fire risk prediction and fire fighting management in Galicia. *Expert systems with applications*, 25(4), 545-554.

Amatulli, G., Rodrigues, M. J., Trombetti, M., & Lovreglio, R. (2006). Assessing long-term fire risk at local scale by means of decision tree technique. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 11(Song, C., Kwan, M. P., Song, W., & Zhu, J. (2017). A comparison between spatial econometric models and random forest for modeling fire occurrence. *Sustainability*, 9(5), 819.1(G4).

Chen, T., & Guestrin, C. (2016, August). Xgboost: A scalable tree boosting system. In *Proceedings of the 22nd acm sigkdd international conference on knowledge discovery and data mining* (pp. 785-794). ACM.

Cortez, P., & Morais, A. D. J. R. (2007). A data mining approach to predict forest fires using meteorological data.

Congalton, R.G., Green, K., 1998. Assessing the Accuracy of Remotely Sensed Data: Principles and Practices, first edn. Lewis Publications, Boca Raton p. 137.

Cover, T., Hart, P., 1967. Nearest neighbor pattern classification. *IEEE Trans. Inf. Theory* 13, 21–27.

Cracknell, M. J., & Reading, A. M. (2014). Geological mapping using remote sensing data: A comparison of five machine learning algorithms, their response to variations in the spatial distribution of training data and the use of explicit spatial information. *Computers & Geosciences*, 63, 22-33.

De'ath G (2007) Boosted trees for ecological modeling and prediction. *Ecology* 88, 243–251. doi:10.1890/0012-9658(2007)88[243:BTFFEMA] 2.0.CO;2

Elith J, Phillips SJ, Hastie T, Dudík M, Chee YE, Yates CJ (2011) A statistical explanation of MaxEnt for ecologists. *Diversity & Distributions* 17, 43–57. doi:10.1111/J.1472-4642.2010.00725.X

Guyon, I., 2008. Practical feature selection: from correlation to causality. In: Fogelman-Soulié, F., Perrotta, D., Piskorski, J., Steinberger, R. (Eds.), *Mining Massive Data Sets for Security – Advances in Data Mining, Search, Social Networks and Text Mining, and their Applications to Security*. IOS Press, Amsterdam, pp. 27–43.

Guyon, I., 2009. A practical guide to model selection. In: Marie, J. (Ed.), *Proceedings of the Machine Learning Summer School*. Canberra, Australia, January 26 - February 6, Springer Text in Statistics, Springer p.37.

Hastie, T., Tibshirani, R., Friedman, J.H., 2009. The elements of statistical learning: data mining, Inference and Prediction, 2nd edn. Springer, New York, USA p. 533.

Hsu, C.-W., Chang, C.-C., Lin, C.-J., 2010. A Practical Guide to Support Vector Classification Department of Computer Science, National Taiwan University, Taipei, Taiwan 16.

- Hastie, T., Tibshirani, R., Friedman, J.H., 2009. The elements of statistical learning: data mining, Inference and Prediction, 2nd edn. Springer, New York, USA p. 533.
- O'Connor, C. D., Calkin, D. E., & Thompson, M. P. (2017). An empirical machine learning method for predicting potential fire control locations for pre-fire planning and operational fire management. *International journal of wildland fire*, 26(7), 587-597.
- Kubat, M., Holte, R. C., & Matwin, S. (1998). Machine learning for the detection of oil spills in satellite radar images. *Machine learning*, 30(2-3), 195-215.
- Kuncheva, L., 2004. Combining Pattern Classifiers: Methods and Algorithms. John Wiley & Sons p. 376.
- Lu, D., Weng, Q., 2007. A survey of image classification methods and techniques for improving classification performance. *Int. J. Remote Sens.* 28, 823–870
- Marsland, S., 2009. Machine Learning: An Algorithmic Perspective. Chapman & Hall/CRC (406 pp.)
- Molina, R., P´erez de la Blanca, N., Taylor, C.C., 1994. Modern statistical techniques. In: Michie, D., Spiegelhalter, D.J., Taylor, C.C. (Eds.), Machine Learning. Neural and Statistical Classification. Ellis Horwood, New York, pp. 29–49.
- Iliadis, L. S. (2005). A decision support system applying an integrated fuzzy model for long-term forest fire risk estimation. *Environmental Modelling & Software*, 20(5), 613-621.
- Şeker Ş. E. (2012). Karar Ağacı Öğrenmesi. Bilgisayar kavramları internet sitesi: <http://bilgisayarkavramlari.sadievrenseker.com/2012/04/11/karar-agaci-ogrenmesi-decision-tree-learning/>
- Tzeng, G. H., & Chen, Y. W. (1999). The optimal location of airport fire stations: a fuzzy multi-objective programming and revised genetic algorithm approach. *Transportation Planning and Technology*, 23(1), 37-55.
- Witten, I.H., Frank, E., 2005. Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques, 2nd edn. Elsevier/Morgan Kaufman, San Fransisco, USA p. 525
- Valinski D. 1955. "A Determination of the Optimum Location of Fire-Fighting Units in New York City," *Journal of Operations Research Society of America*, 3(4) 494-512.
- Yu, L., Porwal, A., Holden, E.J., Dentith, M.C., 2012. Towards automatic lithological classification from remote sensing data using support vector machines. *Comput. Geosci.* 45, 229–239.



TIM Systems: A Novel Approach for Determination of Bioaccessibility and Bioavailability of Food Components

Muhammed Yusuf Çağlar^{1*}, Mehmet Demirci¹

¹ Istanbul Sabahattin Zaim University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Food Engineering, Istanbul, Turkey

(First received 6 November 2018 and in final form 21 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.479506)

Abstract

The increasing rate of consciousness on innovative changes in foods has been increasingly grew the demand for the information about metabolism of these foods. Data about bioaccessibility and bioavailability of food components become more vital for both consumers and producers in the context of developing new healthier foods. Both nutrition and food researchers try to develop methods that allow user to obtain sufficient results of bioaccessibility and bioavailability of food compounds. Therefore, this study will summarize the TIM system, a novel system that mimics the human gastrointestinal system by all means, including working principles and studies performed in this system. *In vivo* and *in vitro* studies cannot be used as useful tool for measuring bioaccessibility and bioavailability of food components because of the physiological differences between human and animal. TIM studies were shown that this novel system could be easily used for the monitoring gastrointestinal movements of foods. In conclusion, TIM systems provide adequate data including digestibility, bioaccessibility and bioavailability of many different food products. By mimicking the GI tract, TIM system is a promising tool for the investigation of digestion, absorption components and health promoting aspects of foods.

Keywords: TNO TIM, bioaccessibility, bioavailability, gastrointestinal, simulation, short-chain fatty acids.

1. Introduction

WHO defines nutrition as 'the intake of food considered in relation to the body's dietary needs'. Nutrition is defined as all of the process includes the steps from how organisms reach nutrients to how metabolize and use them to support themselves. Dietary factors are linked to the prevalence of diseases including obesity, hypertension, cardiovascular diseases etc. Digestion related studies exhibited that digestion and release of nutritional components from foods can be an alternative way for preventing diet-related diseases (Zúñiga and Troncoso 2012). In the recent years, releasing, encapsulation, and protection of bioactive compounds in food matrix become more importance because of their benefit of health (Mc Clements, Decker and Park 2009). However, the benefit of bioactive components affected by many factors as pH, oxidation, digestion, and food matrix. There are many testing systems for bioactivity, bioaccessibility and bioavailability of bioactive compounds in food matrix.

Definition of bioaccessibility can be explained as the amount of food material situated in the gut after releasing from the food matrix, which have the possibility to pass through the intestinal barrier. Bioavailability, on the other hand, is defined as the proportion of the food, which is pass through pathways including digestion, absorption and metabolism (Rubio et. al., 2014). *In vivo* and *in vitro* methods are two main methods to determine the benefit of bioactive compound. When compared *in vivo* and *in vitro* methods, *in vivo* feeding methods always supply the most accurate results but they are expensive and take long time, because of this reason, *in vitro* procedures have been developed (Boisen and Eggum 1991). *In vitro* digestion models are chosen for *in vivo* models because these models present accurate results rapidly. Alternative for *in vivo* methods and it screen food ingredients rapidly (Coles, Moughan and Darragh 2005). Quality of results of animal studies is not adequate because of the huge physiological differences between animals and humans, when a study includes specific forms and effects of foods bioavailability (Verwei et al. 2016).

¹ Corresponding Author: Istanbul Sabahattin Zaim University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Food Engineering, Istanbul, Turkey, yusuf.caglar@izu.edu.tr

A	Stomach Compartment
B	Peristaltic Valve
C	Duodenum Compartment
D	Jejunum Compartment
E	Ileum Compartment
F	Pressure Sensor
G	Stomach Secretion
H	Duodenum Secretion
I	Jejunum Secretion
J	Ileum Secretion
K	Pre-Filter
L	Semi-Permeable Membrane
M	Filtrate Pump
N	pH Electrode
O	Level Sensor
P	Temperature Sensor
Q	Dosing Port

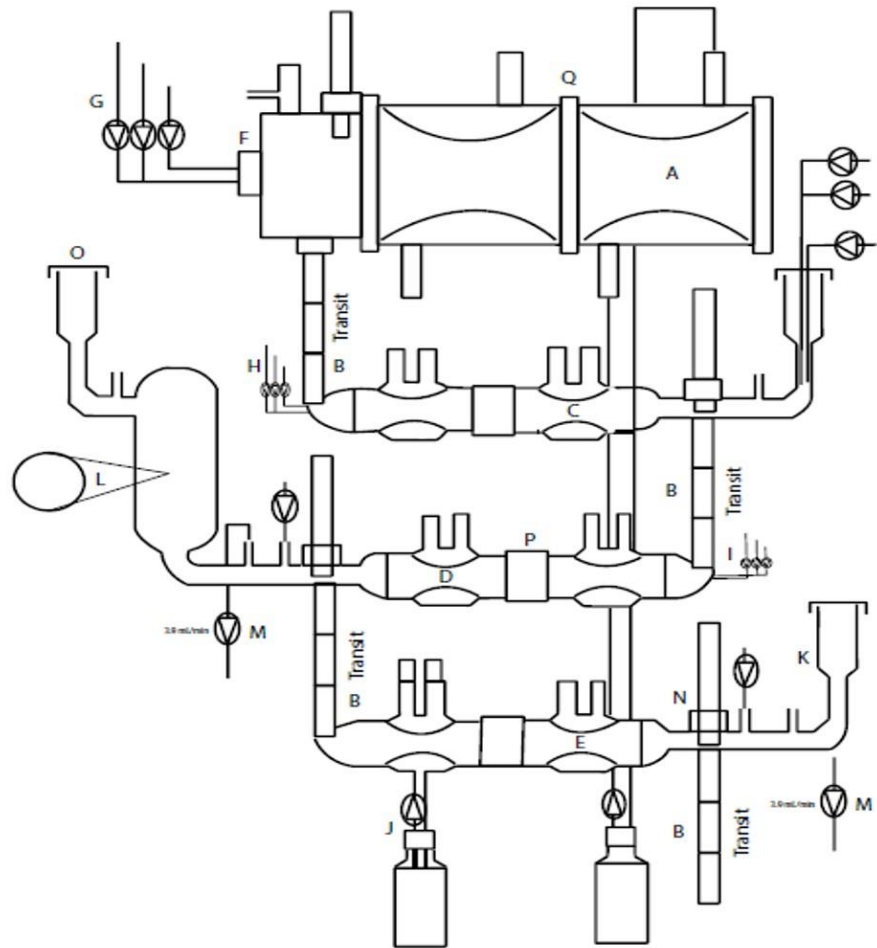


Fig. 1a. Schematic Diagram and Description of TNO TIM 1 System

1	Dialysis Fibers
2	Level Sensor
3	Nitrogen under Pressure/Vacuum
4	pH Electrode
5	Flexible Wall
6	Dialysates
7	Electrolytes
8	Peristaltic Valves
9	Water
10	Pump

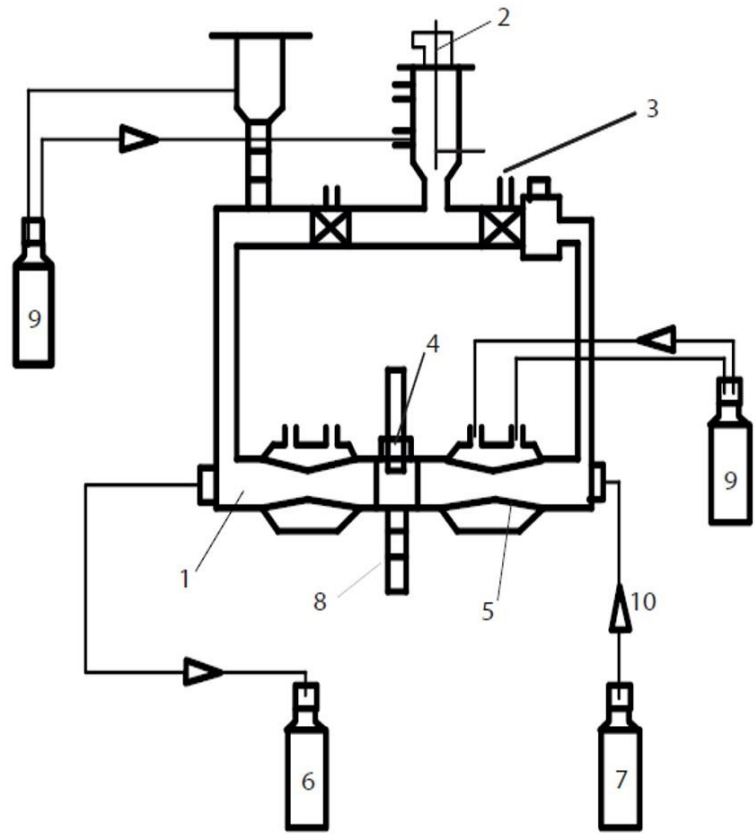


Fig. 1b. Schematic Diagram and Description of TNO TIM 2 System

The TNO Gastro-Intestinal Model is an advanced multi-compartmental (Fig. 1a, 1b) and computer-controlled in vitro model that mimics the human gastrointestinal tract including stomach (TIM-1), small intestine (TIM-1) and colon (TIM-2) (Havenaar, Bellmann, and Zeijdner 2014; Al Hasawi et al. 2017). This system, that allows a dynamic simulation of controlled squeezing, peristaltic movements, absorption of nutrients and water (Gervais et al. 2009), was developed by Department of Physiology, TNO Nutrition and Food Research Institute, Netherlands (Minekus, Marteau, and Havenaar 1995). While TIM-1 system is usually utilized for the digestion of a wide range of food products, compound release, and absorption situation of nutrients in (Havenaar et al. 2013); TIM-2 has been designed for mostly fermentation and the changes in the microbiota in human proximal colon (Ramasamy et al., 2014). In addition, Verwei et al. (2016) developed a new simplified system using TIM-1 with

some modifications. In that system, there is only one intestinal compartment and no ileal effluent like original system. TIM systems are also used for drug release studies under fasted and fed conditions in pharmaceutical studies (Verwei et al. 2016). TIM systems have many advantages comparing to the traditional in vitro systems such as allowing the control of temperature, pH and transit time, continuous enzyme secretion, evacuate the gastric and intestinal medium and ability for regulating transition of water and digested food (Al Hasawi et al., 2017; Teixeira et al., 2017). As the meal transfer through the different part of system, it is exposed to different conditions owing to secretion of digestive fluids and the release and absorption situation of water and nutrients present in meal. TIM systems have been increasingly drew attention of researchers. In this respect, researches performed by this method were presented year by year in Fig. 2.

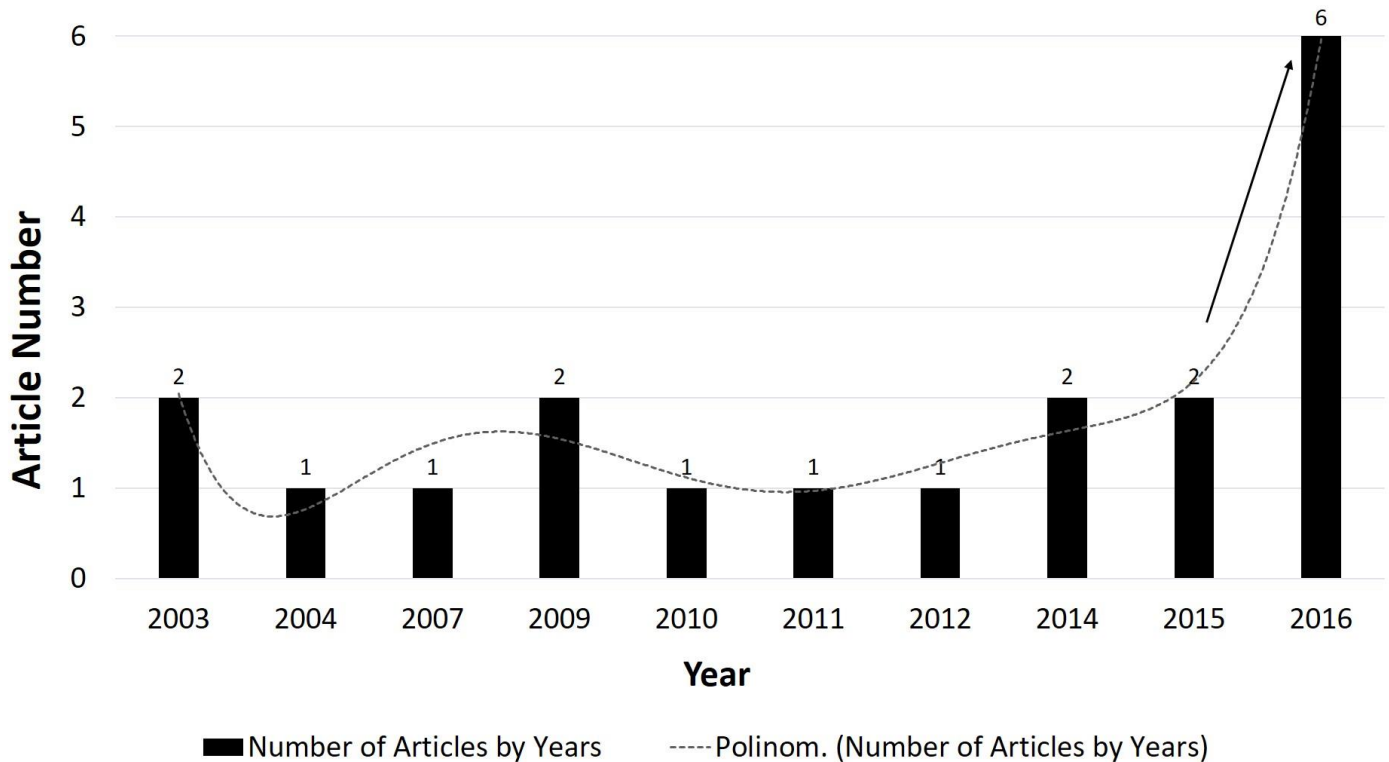


Fig. 2. Number of papers (in ScienceDirect, Taylor & Francis, ACS, RSC and Web of Science databases) published in the area of TNO gastrointestinal model in last 15 years.

2. TIM-1 Model System

TIM-1 model system consists of four parts; these are stomach, duodenum, jejunum and ileum connected to each other with peristaltic valve pumps (PVP) that are used for transfer of chime (Minekus, 2015). This system, imitate the peristaltic motions and gastrointestinal transit along with regulating the pH, bile salt and enzymatic activity via computer-controlled way (Brouwers et al. 2011). Advantages of the system can be summarized as changing pH gradually, secreting the enzymes continuously and absorption and removal of water and digested foods with a dialysis system, which allows measuring the bioaccessibility of matrixes (Minekus, Marteau and Havenaar 1995). This system has been used for the different type of food products such as dairy and wheat and fish proteins, as well as the evaluating the bioaccessibility of pharmaceutical drugs (Havenaar et al. 2016). As mentioned before, TIM consists of two main mechanical parts, TIM 1 and TIM 2, which are used for the monitoring absorption-ready compounds of foods or pharmaceuticals.

TIM-1, mimics the stomach and small intestine, separated into three parts (Fig. 1a). There are two dialysis systems (L), which allow removing the nutrients in both outer side of small intestine. At every stage of study, system allows user to take sample of material composition. When the food enters the stomach (A), gastric acid, lipase and pepsin, which are presented in section G, are pumped into the stomach and mixed with food immediately. To mimic the stomach movements, mix is shook by pushing forward and backward (between 2 compartments in section A). Low acidity of stomach inhibits the most of bacteria; proteins and lipids are exposed to the initial break down by enzymes pepsin and lipase, respectively and smaller peptides, fatty acids and glycerol are formed. After this step, food gradually leaves the stomach to the small intestine, which has three parts including duodenum (C), jejunum (D) and ileum (E). In

Duodenum, first part of small intestine, bicarbonate is secreted from duodenum secretion part (H) to neutralize pH. To emulsify fat, bile is secreted and to digest carbohydrates, fats and proteins, pancreatic enzymes are secreted from the duodenum secretion section (H). In this step, enzymes break down the macromolecules (fat, carbohydrates and proteins) into smaller molecules, which are proper to absorb through to the gut wall and bloodstream that will be available in the later steps. As mentioned above, two dialysis system, ensure the digested materials removed, that attached to the jejunum and ileum. At the end of the TIM-1, non-digested or non-removed components pass through the TIM-2. Studies performed by TIM- 2 were represented in Fig. 3a.

Krul et al., (2000) visualized the presence of heterocyclic aromatic amines in the intestinal region by TIM. The effect of matrix affinity, absorption and the rate of passage through the digestion were assayed on 4 heterocyclic amines as model compounds for food mutants. The result is that TIM can be used to display mutagenic compounds such as anti-mutagenic compounds (Krul et al., 2000).

Larsson et al. (2016) investigated *in vitro* digestion of cod liver oil, which has an important role in the prevention of cardiovascular diseases. For this purpose, oxidation products, pre-emulsification of the oil and the addition of antioxidants have been studied for the oxidation of GI. Aldehydes were emerged in gastrointestinal tract. It has been observed that emulsification of fat is a vigorous lyotropic effect in the gastric phase but an inhibitory effect of oxidation in the intestinal phase (Larsson et al. 2016).

In another study, Ribnicky et al. (2014) compared TNO intestinal model (TIM-1) of the upper gastrointestinal tract with intestinal absorption / bioavailability of blueberry anthocyanins under different digestion conditions. When compared to the fasting state, it was observed that the biological availability of six

of the seven wild anthocyanins measured by a high-fat meal presence HPLC changed, but there was no significant effect on the amount of anthocyanin in ileal efflux. Biological accessibility of malvidin-3-glucoside in starvation and feeding was about 16%, while that of delphinidin-3-glucoside was 4.3% and 9.7% in starvation and feeding situations, respectively (Ribnicky et al. 2014).

Ferulic acid (FA) is the most important contributor to the in vitro antioxidant capacity of wheat seed. Many studies have yielded very variable results on ferulic acid bioavailability (0.4-98 %). Anson et al. (2009) aimed to monitor the release of FA during the gastrointestinal (GI) transition. It has been reported that wheat fractions and breads (<1%) show low bioavailability to FA. However, when free FA is added in flour (approximately 60%), bioaccessibility of FA is increased. In order to increase the bioavailability and systemic health effect, it was stated that new processing developments should be considered to increase the free FA in the grain matrix (Anson et al. 2009).

Uriot et al. (2016) aimed to determine the survival and adaptation capacity of 30 *S. thermophilus* strains from the yoghurt bacteria in the intestinal region in terms of urease, low temperature shock protein and amino acid decarboxylase enzymes. The survivability status of 4 strains was determined by TIM. Urease and heat shock have indicated that the predominant species of protein functions survive better. In addition, the bacterial cells of the LMD9 strain were transported in fermented milk, leading to a better development in fermented products than non-fermented products. In addition, recombinant *In Vivo*

Expression Technology (RIVET), when applied to the LMD9 strain, showed that the hisS enzyme (producing tRNA) present in such species exhibited activity in the artificial gastric environment (Uriot et al. 2016).

Miszczucha et al. (2014), in another study, aimed to determine shiga toxin producing *E. coli* in contaminated raw cheeses by TIM. In the produced cheeses, *E. coli* growth was 2 log during initial production and 4 log during ripening period. The *E. coli* count decreased in artificial stomach environment and intestinal environment. Depending on the species, the amounts found in the intestinal and stomach environments have changed (Miszczucha et al. 2014).

3. TIM-2 Model System

Continuous dynamic models of the large intestine let more in-depth study of the effect of the gut microbiota on selected food molecules. TIM-2 (Fig. 1b) is designed for the dynamic model of the colon that is based on the same technology as TIM-1 (Minekus et al. 1999). It is well known in vitro GIT model, developed by Havenaar and Minekus (1996) in Netherlands. It has peristaltic movement and mixing forces. TIM-2 is constituted of glass jackets with stretchable inner wall where water is pumped into the space in between to maintain a constant temperature of 37°C. To reflecting in vivo conditions, TIM-2 medium contains nutrients, resistant starch, vitamins, minerals, bile and pancreatic enzymes. Studies performed by TIM-2 were represented in Fig. 3b.

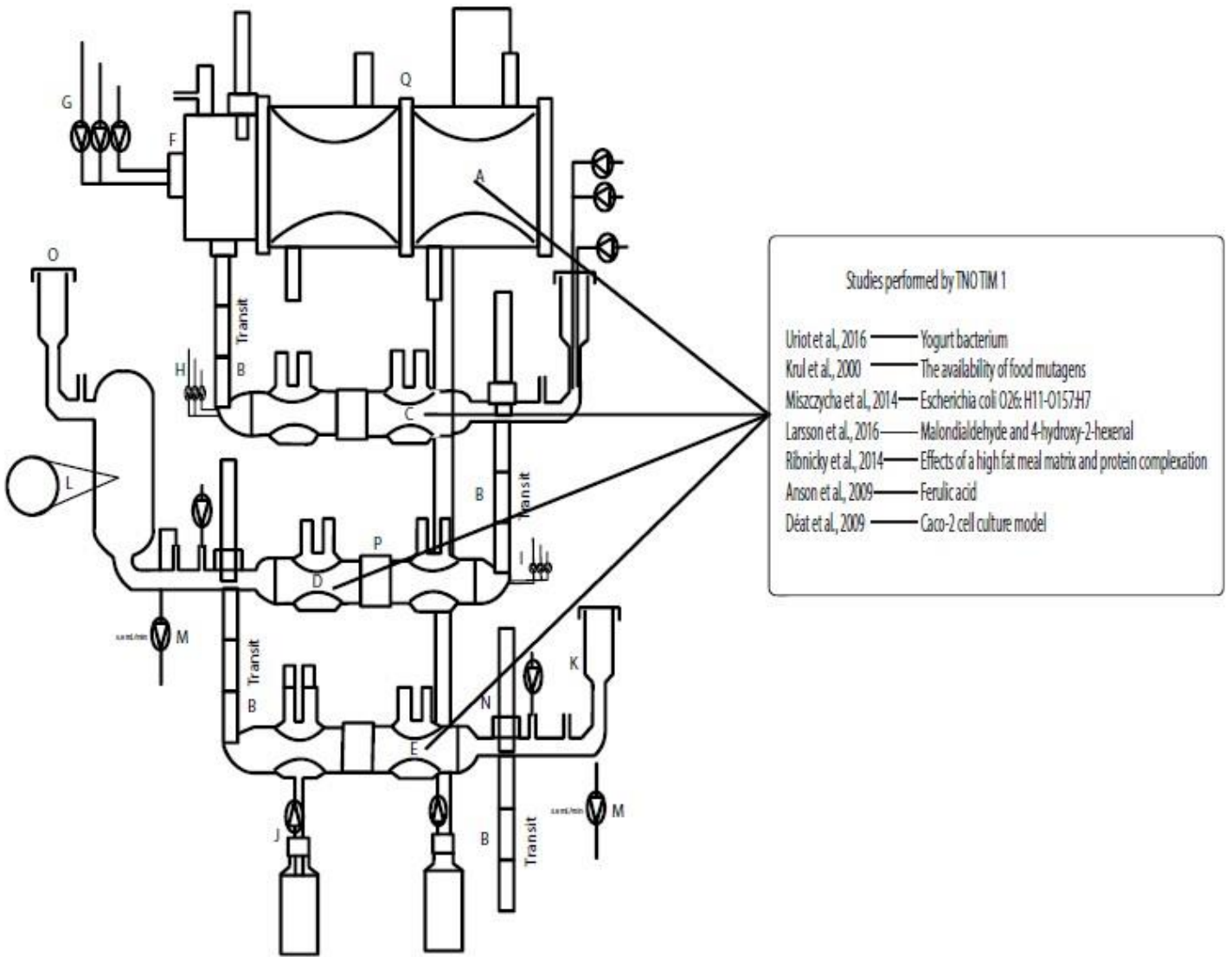


Fig. 3a. Studies performed by TNO TIM 1

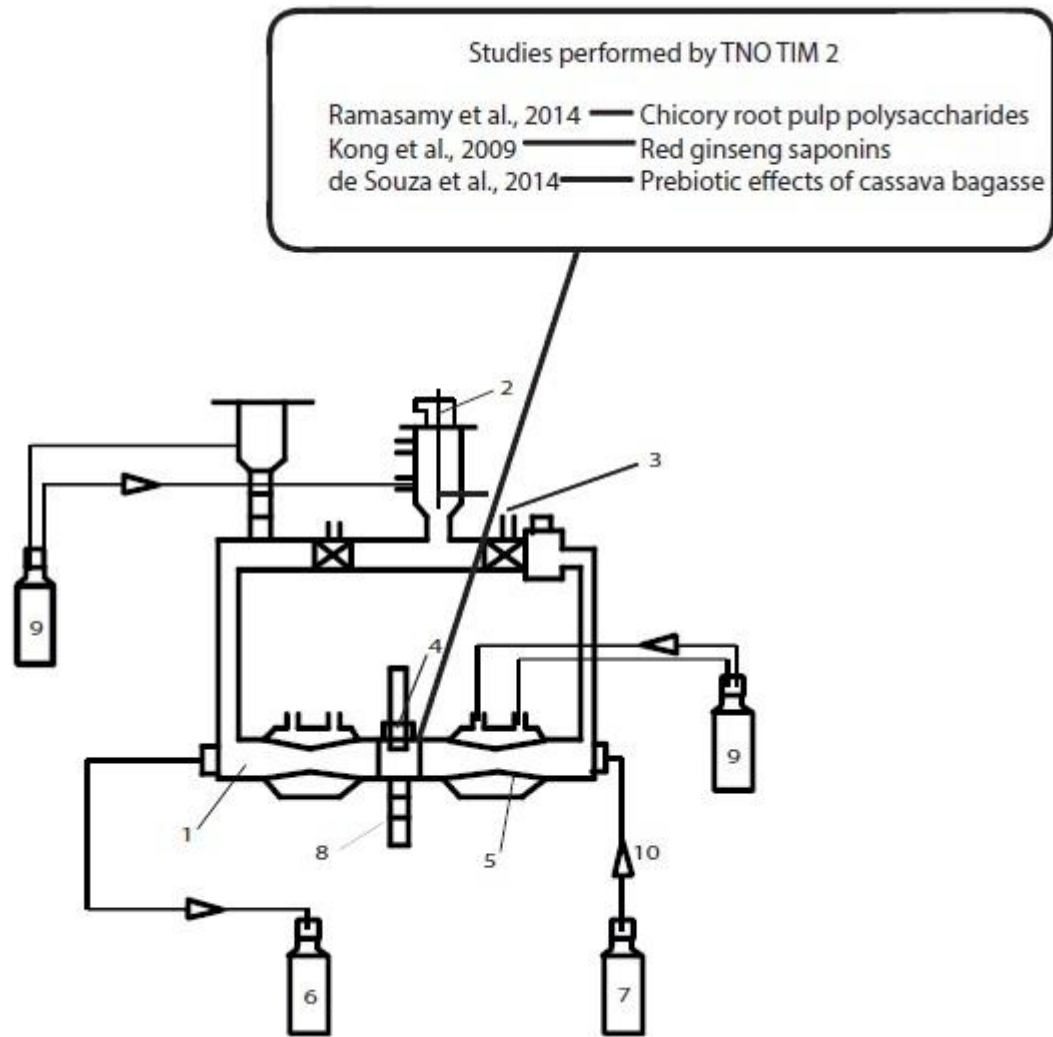


Fig. 3b. Studies performed by TNO TIM 2

TIM-2, which has many bacterial species, simulates the colon or the large intestine. This part allows measuring the interactions between microbiota and fibers. In TIM-2 bacterial species metabolize the food residuals. At every step of TIM-2, food components can be collected and analyzed. Using TIM-2 how food or medicine affect the microbiota can be monitored and also small molecules like short chain fatty acids, which are produced by gut microbiota can be measured.

De Souza et al. (2014) compared the prebiotic effect of cassava bagasse in obese and weak microbiota by TIM 2 instrument. Inulin and cassava have been reported to promote *Bifidobacterium* in lean microbiota. When cassava bagasse compared with standard, cassava bagasse stimulate *Bifidobacterium* 1738 fold than standard, inulin stimulate *Bifidobacterium* 169 fold than standard. As a result of fermentation of cassava bagasse, cassava bagasse produces more propionate and less butyrate than others prebiotics (inulin, standard). It is noted that the methodology used herein can be used as a rapid screening tool for the assessment of prebiotic activity of non-digestible substrates (de Souza et al. 2014).

In another study, Kong et al. (2009) determined *in vitro* metabolism of red ginseng in intestinal microbiota by TIM-2. It has been stated that large molecules such as polyphenols are not digested in the small intestine. In addition, the stability of ginsenosides in acidic media was demonstrated by HPLC-MS equipped with FTICR-MS. The results of this study have opened

the way for better understanding of chemical and phytopharmaco kinetic parameters in bioavailability (Kong et al. 2009).

In a related study, the pathway observed in the intestinal fermentation in the TIM 2 model system of the pulp (obtained from untreated and processed, containing 4 times more soluble pectin than untreated) from the rhizome root was observed. Samples adhering to the human intestinal tract for 48 hours were fermented for 2 hours. Processed chicory samples were fermented less efficiently than the other samples. According to the results of the study, currently fermented fibers reduce the fermentation demand of microorganisms and reduce the fermentation rate of insoluble fibers. This shows that microorganisms prefer untreated fibers to those processed (Ramasamy et al. 2014).

4. Conclusion

Foods that consumed by humans expose many different conditions during digestion including break-up, release and absorption. To fully understand digestion of dietary components several methods have been conducted for years. *In vivo* and *in vitro* studies have been used for bioaccessibility and bioavailability of food components. However, both systems have their own disadvantages. Therefore computer controlled, multi-compartmental tool mimics the human GI system for adequate data of pathways followed by foods in fast and fasted conditions. In this review, it was outlined that TNO TIM model system in the

context of working principles and its parts. Findings displayed that bioaccessibility and bioavailability of functionally active components such as fatty acids, dietary fibers and polyphenols could be monitored. Also by TIM-2, behavior of gut microflora can be monitored in healthy conditions. In the future, this device might be used to gain insight into the bioaccessibility and bioavailability of functional foods. For example, it could be determined whether probiotic products sold in markets are actually probiotic foods. It may be developed with another part of human metabolism system such as liver and lung. This device could determine the metabolism of bioactive compounds and how the effect of bioactive compounds in target organ. This device can be designed for child, baby, young, middle age and aged human digestion system with set up enzyme quantity or speed of digestion.

References

Al Hasawi, F. M., Fondaco, D., Ben-Elazar, K., Ben-Elazar, S., Fan, Y. Y., Corradini, M. G., Ludescher, R. D., Bolster, D., Carder, G., Chu, Y., Chung, Y., Kasturi, P., Johnson, J., Rogers, M. A. 2017. In vitro measurements of luminal viscosity and glucose/maltose bioaccessibility for oat bran, instant oats, and steel cut oats. *Food Hydrocoll.* 70: 293-303. doi:10.1016/j.foodhyd.2017.04.015.

Anson, N. M., van den Berg, R., Havenaar, R., Bast, A., & Haenen, G. R. 2009. Bioavailability of ferulic acid is determined by its bioaccessibility. *J. Cereal Sci.* 49(2): 296-300. doi:10.1016/j.jcs.2008.12.001.

Boisen, S., & Eggum, B. O. 1991. Critical evaluation of in vitro methods for estimating digestibility in simple-stomach animals. *Nutr. Res. Rev.* 4(1): 141-162. doi:10.1079/NRR19910012.

Brouwers, J., Anneveld, B., Goudappel, G. J., Duchateau, G., Annaert, P., Augustijns, P., & Zeijdner, E. 2011. Food-dependent disintegration of immediate release fosamprenavir tablets: in vitro evaluation using magnetic resonance imaging and a dynamic gastrointestinal system. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 77(2): 313-319. doi:10.1016/j.ejpb.2010.10.009.

Coles, L. T., Moughan, P. J., & Darragh, A. J. 2005. In vitro digestion and fermentation methods, including gas production techniques, as applied to nutritive evaluation of foods in the hindgut of humans and other simple-stomached animals. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 123, 421-444.

De Souza, C. B., Roeselers, G., Troost, F., Jonkers, D., Koenen, M. E., & Venema, K. (2014). Prebiotic effects of cassava bagasse in TNO's in vitro model of the colon in lean versus obese microbiota. *Journal of Functional Foods*, 11, 210-220.

Gervais, R., Gagnon, F., Kheadr, E. E., Van Calsteren, M. R., Farnworth, E. R., Fliss, I., & Chouinard, P. Y. (2009). Bioaccessibility of fatty acids from conjugated linoleic acid-enriched milk and milk emulsions studied in a dynamic in vitro gastrointestinal model. *International dairy journal*, 19(10), 574-581.

Havenaar, R., Anneveld, B., Hanff, L. M., de Wildt, S. N., de Koning, B. A., Mooij, M. G., Lielveld, J. P. A., & Minekus, M. (2013). In vitro gastrointestinal model (TIM) with predictive power, even for infants and children? *International journal of pharmaceuticals*, 457(1), 327-332.

Havenaar, R., Bellmann, S., & Zeijdner, E. (2014). Dynamic gastro-intestinal in vitro model (TIM) for reliable prediction of

stability, availability for absorption, and luminal efficacy of clinical foods and ingredients. *Pharma Nutrition*, 2(3), 85-86.

Havenaar, R., Maathuis, A., de Jong, A., Mancinelli, D., Berger, A., & Bellmann, S. (2016). Herring roe protein has a high digestible indispensable amino acid score (DIAAS) using a dynamic in vitro gastrointestinal model. *Nutrition Research*, 36(8), 798-807.

Kong, H., Wang, M., Venema, K., Maathuis, A., van der Heijden, R., van der Greef, J., Xu, G., & Hankemeier, T. (2009). Bioconversion of red ginseng saponins in the gastro-intestinal tract in vitro model studied by high-performance liquid chromatography-high resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(11), 2195-2203.

Krul, C., Luiten-Schuite, A., Baan, R., Verhagen, H., Mohn, G., Feron, V., & Havenaar, R. (2000). Application of a dynamic in vitro gastrointestinal tract model to study the availability of food mutagens, using heterocyclic aromatic amines as model compounds. *Food and Chemical Toxicology*, 38(9), 783-792.

Larsson, K., Tullberg, C., Alminger, M., Havenaar, R., & Undeland, I. (2016). Malondialdehyde and 4-hydroxy-2-hexenal are formed during dynamic gastrointestinal in vitro digestion of cod liver oils. *Food & Function*, 7(8), 3458-3467.

Minekus, M. (2015). The TNO gastro-intestinal model (TIM). *The Impact of Food Bioactives on Health* (pp. 37-46). Springer International Publishing.

Minekus, M., Marteau, P., & Havenaar, R. (1995). Multicompartmental dynamic computer-controlled model simulating the stomach and small intestine. Alternatives to laboratory animals: ATLA.

Minekus, M., Smeets-Peeters, M., Bernalier, A., Marol-Bonnin, S., Havenaar, R., Marteau, P., ... & Fonty, G. (1999). A computer-controlled system to simulate conditions of the large intestine with peristaltic mixing, water absorption and absorption of fermentation products. *Applied microbiology & biotechnology*, 53(1), 108-114.

Miszczucha, S. D., Thévenot, J., Denis, S., Callon, C., Livrelli, V., Alric, M., Montel, M. C., Blanquet-Diot, S., & Thevenot-Sergentet, D. (2014). Survival of Escherichia coli O26: H11 exceeds that of Escherichia coli O157: H7 as assessed by simulated human digestion of contaminated raw milk cheeses. *International journal of food microbiology*, 172, 40-48.

Ramasamy, U. S., Venema, K., Gruppen, H., & Schols, H. A. (2014). The fate of chicory root pulp polysaccharides during fermentation in the TNO in vitro model of the colon (TIM-2). *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 4(1), 48-57.

Ribnicky, D. M., Roopchand, D. E., Oren, A., Grace, M., Poulev, A., Lila, M. A., Havenaar, R., & Raskin, I. (2014). Effects of a high fat meal matrix and protein complexation on the bioaccessibility of blueberry anthocyanins using the TNO gastrointestinal model (TIM-1). *Food chemistry*, 142, 349-357.

Rubió, L., Macià, A., Castell-Auvi, A., Pinent, M., Blay, M. T., Ardévol, A., Romero, M. P., & Motilva, M. J. (2014). Effect of the co-occurring olive oil and thyme extracts on the phenolic bioaccessibility and bioavailability assessed by in vitro digestion and cell models. *Food chemistry*, 149, 277-284.

Teixeira, C., Nyman, M., Andersson, R., & Alminger, M. (2017). Application of a dynamic gastrointestinal in vitro model combined with a rat model to predict the digestive fate of barley

dietary fibre and evaluate potential impact on hindgut fermentation. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 9, 7-13.

Uriot, O., Galia, W., Awussi, A. A., Perrin, C., Denis, S., Chalancon, S., Lorson, E., Poirson, C., Junjua, M., Roux, Y. L., Alric, M., Dary, A., Blanquet-Diot, S., & Roussel, Y. (2016). Use of the dynamic gastro-intestinal model TIM to explore the survival of the yogurt bacterium *Streptococcus thermophilus* and the metabolic activities induced in the simulated human gut. *Food microbiology*, 53, 18-29.

Verwei, M., Minekus, M., Zeijdner, E., Schilderink, R., & Havenaar, R. (2016). Evaluation of two dynamic in vitro models simulating fasted and fed state conditions in the upper gastrointestinal tract (TIM-1 and tiny-TIM) for investigating the bioaccessibility of pharmaceutical compounds from oral dosage forms. *International journal of pharmaceutics*, 498(1), 178-186.

Zúñiga, R. N. and Troncoso, E. (2012). Improving Nutrition through the Design of Food Matrices, Scientific, Health and Social Aspects of the Food Industry, Dr. Benjamin Valdez (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/33504.



Determination of the mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and effective electron numbers of some concrete containing barites for 511, 835 and 1275 keV gamma rays

Kadir Günoğlu^{1*}

¹ Süleyman Demirel University, Vocational School of Technical Sciences, Isparta, Turkey

(First received 15 August 2018 and in final form 22 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.453665)

Abstract

The linear attenuation coefficients (μ_l) of concretes including barite fractions of 0%, 50% and 100% were measured at the gamma energies of 511, 835 and 1275 keV. The measurements have been performed using a low level gamma counting spectrometer including a 3"×3" NaI(Tl) detector by ORTEC Inc., connected to a multichannel pulse height analyzer. Total mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and effective electron numbers of concretes are calculated in the energy range from 1 keV to 100 GeV. The values of mass attenuation coefficients used in the calculations are taken from the XCOM. The measurement values were compared with the theoretically calculated results. The measured results of mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and effective electron densities were found to be in good agreement with the calculations.

Keywords: Barite concrete, mass attenuation coefficients, effective atomic numbers, effective electron density

1. Introduction

With the development of technology, radiation has gained great importance in the day. Different types of shielding materials have begun to be produced against radiation by the use of radiation in fields such as medicine, biology, nuclear power plants and space sciences. The radiation absorption mechanism of these materials produced for this purpose should be known. Especially when the interaction of photons with matter is examined, it is important to know the parameters such as mass attenuation coefficient (μ_m), linear attenuation coefficient (μ_l), total atomic cross section (σ_t), electronic cross section (σ_e), effective atomic number (Z_{eff}), electron density (N_e) and the physical properties of average free path (λ) composite materials.

The scattering and absorption phenomena of γ -radiation interacting with matter are related to the density and atomic numbers of an element. It is associated with effective atomic number (Z_{eff}) and electron density (N_e) in composite materials. In composite material, a single number cannot represent the atomic number uniquely in the entire energy range, since the partial interaction fraction is dependent on a different atomic number (Z) [1]. This number is called the effective atomic number (Z_{eff}), a very useful parameter for examining the interaction of radiation with matter. The effective atomic number is a suitable parameter for representing the absorption of radiation in a composite environment. The effective atomic number in particular the attenuation of γ rays in dose calculation

in radiation therapy and an initial estimate of the chemical composition of the material may provide. [2]. In general, the effective atomic number is small for the indication of organic materials, while it is great for inorganic compounds and metals. The other significant quantity is the number of effective electrons or electron density and is defined as the electron per unit mass of the absorber.

Numerous experimental and theoretical studies have been carried out to determine the mass absorption coefficients (μ_m) values of the various elements and compounds / mixtures as a result of the interaction of the photons with the substance. First, Hubbel worked on 40 elements and 45 mixtures / compound over an energy range of 1 keV to 20 MeV [3]. Later, Hubbel and Seltzer reported mass adsorption coefficients for all elements and 48 additional substances in their work [4]. Berger and Hubbel developed theoretical tables and computer program (XCOM) to calculate attenuation coefficients for elements, compounds and mixtures for photon energies from 1 keV to 100 GeV [5].

Several investigators have made extensive the effective atomic number and electron density studies in variety of complex materials such as compounds, crystals, alloys, glasses, semiconductors, organic and inorganic compounds [6-22].

In the present study, linear attenuation coefficients (μ_l) of barite-added concretes for different gamma energies (511, 835 and 1275 keV) were experimentally measured using different

¹ Corresponding Author: Süleyman Demirel University, Vocational School of Technical Sciences, Isparta, Turkey, kadirgunoglu@sdu.edu.tr

point radioactive sources (^{22}Na and ^{54}Mn). The experimentally measured results were compared with the calculation results obtained through XCOM. In addition, effective atomic number (Z_{eff}), electron density (N_e) and photon mean free path (λ) were calculated using the mass attenuation coefficient (μ_m) in the photon energies of 1 keV-100 GeV and the results were compared at 511, 835 and 1275 keV photon energies for three different concrete, namely normal concrete (N), barite concrete (NB) and barite (B).

2. Materials and Method

The linear attenuation coefficients (μ) of concretes including barite fractions of 0%, 50% and 100% were measured at the gamma energies of 511, 835 and 1275 keV obtained from ^{22}Na and ^{54}Mn γ -ray sources. The measurements have been performed using a low level gamma counting spectrometer including a 3"x3" NaI(Tl) detector by ORTEC Inc., connected to a multichannel pulse height analyzer (Figure 1). The necessary power for the detector as well as the acquisition of gamma spectra was achieved by an integrated spectroscopic system. This system is controlled by a personal computer. The control of acquisition parameters and analysis of the collected spectra are carried out using MAESTRO-32 (version6.06) software package.

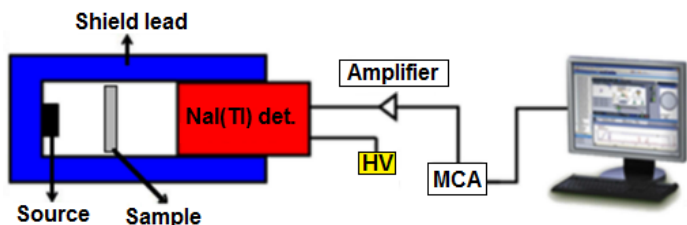


Figure 1. Schematic view of gamma Spectrometer and electronic units

The linear attenuation coefficients have been evaluated comparing I and I_0 , which are the measured count rates in detector, respectively, with and without the absorber of thickness x (cm).

$$\mu_l = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

γ -rays spectrum obtained from ^{22}Na and ^{54}Mn sources are displayed in Figure 2, where attenuated (I) and unattenuated (I_0) γ -rays at 511, 835 and 1275 keV can be clearly seen.

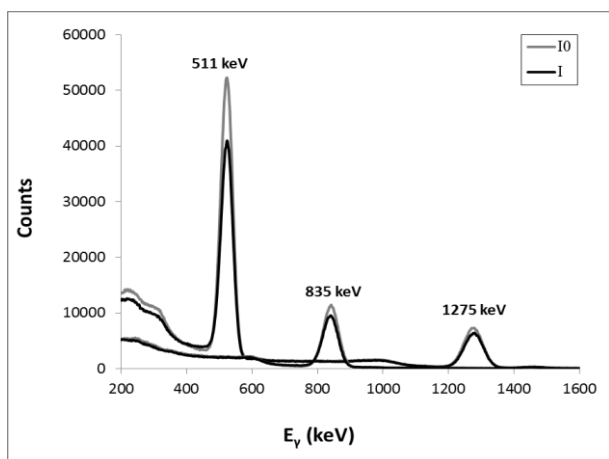


Figure 2. Attenuated and unattenuated γ -rays spectrum obtained from ^{22}Na and ^{54}Mn sources

The measured linear attenuation coefficients (μ_l) were compared with the calculated values obtained by using XCOM computer code in which the mass attenuation coefficients (μ_m) were imported. The XCOM is a data base and can run on a PC and it uses pre-existing data bases for coherent and incoherent scattering, photoelectric absorption, and pair production cross-sections to calculate mass attenuation coefficients at photon energies of 1 keV–100 GeV [5]. In the XCOM code chemical contents were input and output is the mass attenuation coefficients (μ_m).

The total atomic cross-section (σ_t) for materials can be obtained from the measured values of μ_m using the following relation [9].

$$\sigma_t = \frac{\mu_m N}{N_A}$$

Where $N = \sum_i n_i A_i$ is atomic mass of materials and N_A is the Avagadro's number.

Total electronic cross-section (σ_e) for the element is expressed by the following equation [9].

$$\sigma_e = \frac{1}{N_A} \sum_i \frac{f_i N_i}{Z_i} (\mu_m)_i = \frac{\sigma_t}{Z_{\text{eff}}}$$

Where f_i denotes the fractional abundance of the element i with respect to the number of atoms such that $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + \dots + f_i = 1$, Z_i is the atomic number of i_{th} element.

The total atomic cross-section (σ_t) and total electronic crosssection (σ_e) are related to the effective atomic number (Z_{eff}) of the material through the following relation [9].

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\sigma_t}{\sigma_e}$$

Effective electron number or electron density (N_e) (number of electrons per unit mass) can be calculated using the following relation [9].

$$N_e = \frac{N_A}{N} Z_{\text{eff}} \sum_i n_i = \frac{\mu_m}{\sigma_e}$$

The average distance between two successive interactions, called the photon mean free path (λ), is given by

$$\lambda = \frac{\int_0^\infty x \exp(-\mu x) dz}{\int_0^\infty \exp(-\mu x) dx} = \frac{1}{\mu_l}$$

Where (μ_l) is linear attenuation coefficient and x is the absorber thickness.

3. Results and Discussion

The μ_m for concretes including barite in different rates have been calculated at photon energies of 1 keV–1 GeV and the results were compared with the measurements for the photon energy of 511, 835 and 1275 keV. This is displayed in Figure 3 where it can be seen that the calculated and the measured results are in good agreement for the present steels. It can also be

clearly seen from this figure that the μ_m depends on the incoming photon energies as the interaction mechanism of photons with the matter is different for different photon energy.

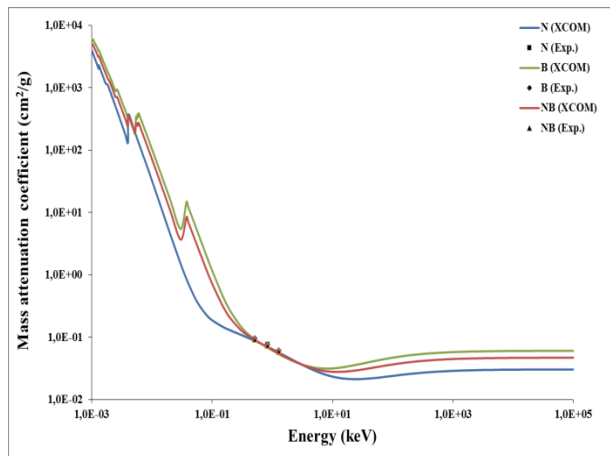


Figure 3. The calculated photon mass attenuation coefficients of steels at 1 keV–1 GeV and comparison with the measurements.

The effective atomic number (Z_{eff}) for concretes at photon energies of 1 keV–100 GeV have been calculated using formula 4 and the results were displayed in Figure 4 as a function of photon energy. In this figure the calculated results were compared with the measurement performed at the photon energies of 511, 835 and 1275 keV. It can be seen from this figure that the good agreement between measurement and the calculation has been obtained. It is also clear from this figure that the effective atomic number decreased with the increasing photon energy at low energy and it started to increase above about 500 keV. This could be the result of different interaction processes of photon with the material for different energy ranges. The dominating photon interaction process is photoelectric absorption at low energies, Compton scattering (mainly incoherent) at intermediate energies, and pair production gradually becomes the dominant interaction process above about 1 MeV. Almost a constant structure has been observed after this energy.

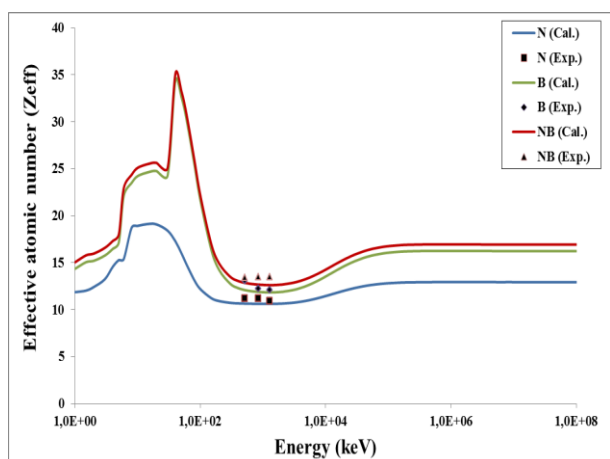


Figure 4. The effective atomic number of concretes as a function of photon energy

The effective electron numbers for concretes at photon energies of 1 keV–1 GeV have been calculated using Formula 5 and the results were displayed in Figure 5 as a function of photon energy. In this figure the calculated results were compared with the measurement performed at the photon energies of 511, 835

and 1275 keV. It can be seen from this figure that good agreement between measurement and the calculation has been obtained. Similar structure has been obtained as seen in Figure 4 for the case of effective atomic number.

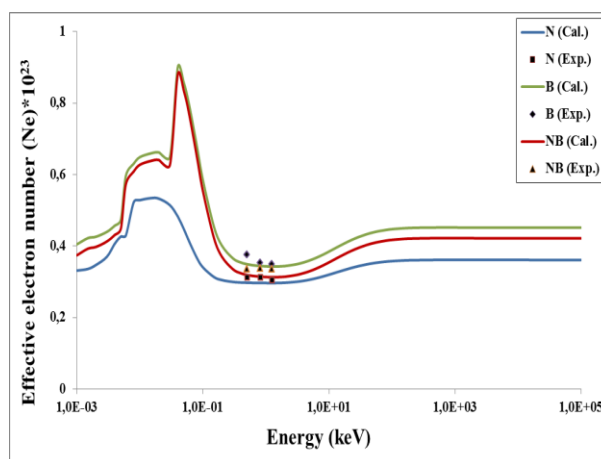


Figure 5. The effective electron number of concretes as a function of photon energy.

The photon mean free paths (λ) for concretes at the photon energies of 511, 835 and 1275 keV have been calculated by using linear attenuation coefficients obtained from the measurements and the results were displayed in Figure 6 as a function of photon energy. It can be seen from this figure that the mean free path increased with the photon energy.

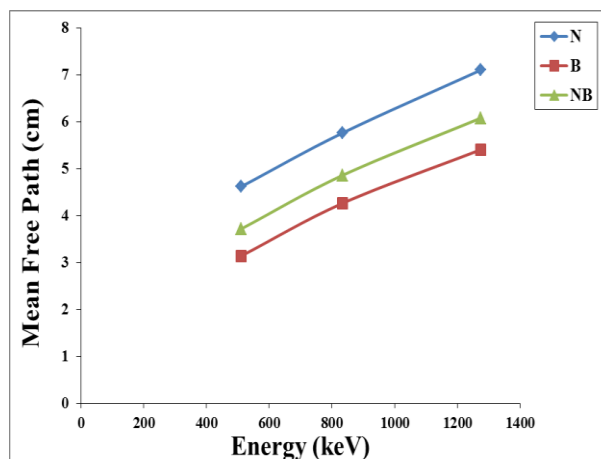


Figure 6. The mean free path of concretes as a function of photon energy.

4. Conclusion

This study presents the experimental and theoretical determination of radiation attenuation coefficients, effective atomic numbers and effective electron densities for concrete containing barite at different ratios. In the interaction of photon with matter, the values of these parameters are dependent on the physical and chemical environments of the sample. The obtained mass attenuation coefficient values decrease with increasing photon energy. It was found that the experimental results of this work are in good agreement with the computed values. It could be concluded that the experimental results were consistent with the theoretical data. The results of this study will be helpful to understand better how mass attenuation coefficient values change with the variation in effective atomic numbers and effective electron densities of concretes.

References

- [1] Hine G.J., The effective atomic numbers of materials for various gamma interactions, *Physics Review*, 85, 725–737 (1952)
- [2] Jackson D.F. and Hawkes D.J., X-ray attenuation coefficients of elements and mixtures, *Physics Report* 70, 169–233 (1981)
- [3] Hubbell J.H., Photon mass attenuation and energy absorption, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 33, 1269–1290 (1982)
- [4] Hubbell J.H. and Seltzer S.M., Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 keV to 20 MeV for Elements Z= 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest, National Institute of Standards and Physics Laboratory, NISTIR, 5632 (1995)
- [5] Berger M.J. and Hubbell J.H., (XCOM) Photon Cross Section on a Personal Computer NBSIR, 87, NIST, 3597 (1987)
- [6] Akkurt, I., Basyigit, C., Kilincarslan, S., Mavi, B., 2006. Radiation shielding of concretes containing different aggregates. *Cem. Concr. Compos.* 28 (2), 153– 157.
- [7] Baltas H, Celik S, Cevik U, Yanmaz E (2007). Measurement of mass attenuation coefficients and effective atomic numbers for MgB2 superconductor using Xray energies. *Radiat. Meas.* 42:55-60.
- [8] Manjunathaguru V, Umesh TK (2007). Total interaction cross sections and effective atomic numbers of some biologically important compounds containing H, C, N and O in the energy range 6.4–136 keV. *J. Phys. B: Atomic Mol. Opt. Phys.* 40:3707-3718.
- [9] Singh, M.P., Sandhu, B.S., Singh, B., 2007. Measurement of effective atomic number of composite materials using scattering of c-rays. *Nucl. Instrum. Meth. A* 580, 50–53.
- [10] Celik A, Cevik U, Bacaksiz E, Celik N (2008). Effective atomic numbers and electron densities of CuGaSe2 semiconductor in the energy range 6–511 keV. *X-Ray Spectrometry.* 37:490-494.
- [11] Han I, Demir L (2009c). Studies on effective atomic numbers, electron densities from mass attenuation coefficients in Ti_xCo_{1-x} and Co_xCu_{1-x} alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B.* 267:3505–3510.
- [12] Akkurt, I, 2009. Effective atomic and electron numbers of some steels at different energies. *Annals of Nuclear Energy* 36, 1702–1705.
- [13] Manohara SR, Hanagodimath SM, Thind KS, Gerward L (2010). The effective atomic number revisited in the light of modern photoninteraction cross-section databases. *Applied Radiation and Isotopes.* 68:784-787.
- [14] Kurudirek, M., Aygun, M., Erzeneoglu, S.Z., 2010. Chemical composition, effective atomic number and electron density study of trommel sieve waste (TSW), Portland cement, lime, pointing and their admixtures with TSW in different proportions. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 68, 106–1011.
- [15] Damla, N., Cevik, U., Kobya, A.I., Celik, A., Celik, N., Van Grieken, R., 2010. Radiation dose estimation and mass attenuation coefficients of cement samples used in Turkey. *J. Hazard. Mater.* 176, 644–649.
- [16] Akkurt, I., Akyıldırım, H., Mavi, B., Kilincarslan, S., Basyigit, C., 2010a. Photon attenuation coefficients of concrete includes barite in different rate. *Ann. Nucl. Energy* 37–7, 910–914.
- [17] Akkurt, I, Akyıldırım, H., Mavi, B., Kılıncarslan, S., Basyigit, C., 2010b. Gamma-ray shielding properties of concrete including barite at different energies. *Prog. Nucl. Energy* 52, 20–623.
- [18] Yılmaz, E., Baltas, H., Kırışa, E., Ustabas, I., Cevik, U., El-Khayatt, A.M., 2011. Gamma ray and neutron shielding properties of some concrete materials. *Ann. Nucl. Energy* 38 (10), 2204–2212.
- [19] Sidhu BS, Dhaliwal AS, Mann KS, Kahlon KS (2012). Study of mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities for some low Z compounds of dosimetry interest at 59.54 keV incident photon energy. *Ann. Nucl. Energy* 42:153-157.
- [20] Medhat ME, Wang YF (2015). Investigation on radiation shielding parameters of oxide dispersion strengthened steels used in high temperature nuclear reactor applications. *Ann. Nucl. Energy* 80:365- 370.
- [21] Un A, Caner T (2014). The Direct-Zeff software for direct calculation of mass attenuation coefficient, effective atomic number and effective electron number. *Ann. Nucl. Energy* 65:158-165.
- [22] Elmahroug Y, Tellili B, Souga C (2015). Determination of total mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities for different shielding materials. *Ann. Nucl. Energy* 75:268- 274.



Teolojik Açıdan İş Kazalarının İncelenmesi

Abdullah Demir^{1*}, Ali Öz²

¹ Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği, Göztepe, İstanbul, Türkiye

² Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, TBMYO, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 13 Eylül 2018 ve Kabul Tarihi 22 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.459848)

Öz

“İş kazası” kavramı; işyerinde işçinin karşı karşıya kaldığı istenmeyen, beklenmeyen, ihmalkârlık, kusur, dikkatsizlik, kasıt ve şanssızlık sonucu meydana gelen olayları kapsamaktadır. İş kazaları açısından Türkiye, dünyada üçüncü ve Avrupa’da ise birinci sırada yer almaktadır. Bu kazalarının dört temel nedeni vardır ve “4M” kuralı olarak bilinir. Bunlar; insan, makine, ortam/çevre ve yönetim olarak sıralanmaktadır. İş sağlığı ve güvenliği literatüründe yaygın olarak bu kazaların %88’i tehlikeli hareket, %10’u tehlikeli durum ve %2’si ise sebebi kaçınılmaz ve bilinmeyen nedenler olarak belirtilmektedir. Ancak iş kazalarının %50’sinin kolaylıkla ve %48’inin ise sistemli çalışmak suretiyle yani genel olarak iş kazalarının %98’inin; gerekli tedbirler alındığı takdirde meslek hastalıklarının da %100 önlenileceği gerçeğinden hareketle her yıl iş kazalarının artıyor olması “iş güvenliği, iş kazası, tehlike, risk, tedbir, kader/cilik, teolojik açıdan kaza, ihmâl, kaçınılmazlık, kötü talih, mesleğin/işin fitratı ve iş cinayeti” gibi kavramların tanım ve içeriklerinin yeniden gözden geçirilip, değerlendirilmesinin elzem olduğunu göstermektedir. Bu noktada, çalışanların sahip olduğu “sorumluluk, kader, kadercilik, alinyazısı, kaza ve tevekkül” anlayışları/inançları belirleyici olabilmektedir. Bu çalışmada daha önce “iş sağlığı ve güvenliği kültürü” ile “iş kazaları ve kader” temalı yapılmış olan çalışmalar incelenmiştir. Ayrıca iş kazalarının azaltılmasına yönelik yanlış algıla(n)an, inanılan ve/ya bilin(il)en geleneksel ve teolojik yaklaşımların olması gereken bilimsel zemine oturtulmasına çalışılmıştır. Bu sayede çalışanların inançlarını da dikkate alarak iş sağlığı ve güvenliği kültürü oluşturulmasına katkıda bulunulmuştur.

Anahtar kelimeler: İSG Kültürü, İş Kazası, Kader/cilik, Tedbir, Tevekkül.

Investigation of Occupational Accidents from Theological Perspective

Abstract

Definition of occupational accident is an unexpected and unplanned occurrence, including acts of violence, arising out of or in connection with work which results in one or more workers incurring a personal injury, disease or death. Turkey, in terms of occupational accidents, is in the third place in the world and ranks first in Europe. These accidents have four main reasons, and "4M" is known as the rule. These are man, machine, media and management. In the occupational health and safety literature, 88% are unsafe acts of persons, 10% are unsafe mechanical or physical conditions, and 2% are unpreventable (i.e. acts of God). However, 50% of the occupational accidents can be prevented easily and 48% of them can be prevented by working systematically. Considering that generally 98% of the occupational accidents and 100% of occupational diseases can be prevented if necessary precautions are taken but on the other hand the fact that number of occupational accidents increase year by year makes it necessary to re-evaluate the concepts such as occupational safety, occupational accident, hazard, risk, precautions, fatalistic belief, fatalism, negligence, inevitability, bad fortune, occupational murder. At this point, the “responsibility, fatalistic belief, fatalism, preordain and truckle” perceptions/beliefs that employees have may be determining. In this study, studies on “occupational health and safety culture” and “occupational accidents & fate/fatalism” studies have been examined. In addition, efforts have been made to place the misunderstood, believed and/or known/provincial traditional and theological approaches to the reduction of occupational accidents/murders on the scientific definitions. In this respect, contribution has been provided about building an occupational health and safety culture, taking the beliefs of employees into account.

Key words: OHS culture, occupational accident, fatalistic beliefs, fatalism, measure, truckle.

1. Giriş

Son yıllarda dünya genelinde teknolojiye büyük gelişmelerin yaşanmasıyla birlikte üretim ve rekabet önemli

ölçüde artmıştır. Bu sebeple çalışanların işin yürütümü esnasında karşılaşılabileceği tehlike ve risklerde o nispette çoğalmıştır. Bu durum iş yerlerinde yaşanabilecek iş kazalarını önlemek için proaktif bir şekilde iş sağlığı ve güvenliği (İSG)

¹ Sorumlu Yazar: Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği, Göztepe, İstanbul, ademir@marmara.edu.tr

önlemlerinin alınmasını gerekli kılmıştır (Yağimli ve diğ., 2018).

Uluslararası Çalışma Örgütü'nün (ILO) verilerine göre 2017 yılı itibariyle dünyada 1,2 milyarı kadın olmak üzere toplam 3 milyar civarında iş gücü bulunmaktadır. Her gün yaklaşık olarak 1 milyon iş kazası yaşanmakta, iş kazası ve meslek hastalıkları sonucunda her yıl 2,3 milyon insan hayatını kaybetmektedir. Bu sayının çok daha fazlası ise iş göremez hale gelmektedir. Bu da dünya genelindeki toplam Gayri Safi Milli Hasılabın %4'üne tekabül etmektedir (Bilir, 2016; 4). Dünyanın yaklaşık Gayri Safi Milli Hasılabı 80 trilyon dolar olarak alındığında, her yıl iş kazaları ve meslek hastalıklarına 3,2 trilyon dolar gitmektedir. Ülkemizde 2016 yılında iş kazaları ve meslek hastalıklarının toplam maliyetinin ise yılda 80 milyar TL olduğu tahmin edilmektedir. Bu dünya ortalamasının çok üstünde bir rakamdır² (Milliyet, 2017). Türkiye'de her 6 dakikada bir iş kazası yaşanmaktadır. İş kazalarının büyük çoğunluğu inşaat sektöründe gerçekleşmektedir.³ İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Meclisinin resmi kayıtlardan toplanan verilere göre, 2017 yılında en az 2006 işçinin iş kazalarında yaşamını yitirdiği ve son 15 yılda iş kazalarında ölen işçi sayısının ise 20.500'e ulaştığı tespit edilmiştir (Duran, 2018). Uzmanların değerlendirmelerine göre, yasal düzenlemelere rağmen iş kazalarının artmasının nedeni, yasaları uygulayan ve insan kaynağını yöneten işverenler ile yöneticilerin bilgilerinin yeterli olmaması, "İşçi Sağlığı ve Güvenliği (İSG)" risklerinin önemsenmemesi, çalışanların bilgilendirilmemesi, gözetilmemesi ve uyarılmamasıdır (Siyaset Dergisi, 2018).

6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu 2012 yılında yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu Kanunun amacı; işyerlerinde iş sağlığı ve güvenliğinin sağlanması ve mevcut sağlık ve güvenlik şartlarının iyileştirilmesi için işveren ve çalışanların görev, yetki, sorumluluk, hak ve yükümlülüklerini düzenlemek olarak belirtilmiştir (İSG Kanunu, 2012).

İş Sağlığı ve Güvenliği (İSG), iş kazası ve meslek hastalıklarının neden oldukları kayıpları en aza indirmek amacıyla, sistemli ve bilimsel araştırmalara dayalı güvenlik önlemlerinin saptanması ve uygulamasına yönelik çalışmaların bütünüdür (Onur ve diğ., 2015; 19). İş güvenliği çalışmaları, temelde riskler ortaya çıkmadan önce önlenmesi çalışmalarıdır (Yılmaz, 2018). Hedefleri arasında; sıfır risk, sıfır iş kazası, sıfır meslek hastalığı ve tam güvenli bir iş ortamı olmalıdır. Kazalar günlük hayatın çeşitli yerlerinde görülebilir. İş kazaları, spor kazaları, ev kazaları, trafik kazaları sıkça görülüp duyulan kaza türlerindedir. Hepsindeki ortak özellik, beklenilmemeleri, umulmamaları ve planlanmamış olmalarıdır.

İş kazalarının 4 temel nedeni vardır ve "4M" olarak bilinir. Bunlar; man (insan), machine (makine), media (ortam, çevre) ve management (yönetim) olarak sıralanmaktadır. Heinrich'in yaklaşımına göre iş kazalarının %88'ini tehlikeli hareket, %10'unu tehlikeli durum (Üngüren ve diğ., 2017, 24) ve %2'sini ise sebebi kaçınılmaz ve bilinmeyen nedenler oluşturmaktadır. İş kazalarının **%50'sinin kolaylıkla ve %48'inin ise sistemli** çalışmak suretiyle yani genel olarak **iş kazalarının %98'inin**; gerekli tedbirler alındığı takdirde meslek hastalıkları da %100 önlenir (Demir, 2017; Yılmaz, 2014; 42). Literatürde farklı yaklaşımlara da vardır. İş

kazalarının %20 düzeyinde uygun olmayan üretim araçları ve çevre koşullarından, %80 kişisel (beşeri) faktörlerden kaynaklandığını, İngiltere'de bulunan Sağlık ve Güvenlik İdaresi'ne (Health and Safety Executive - HSE) göre iş kazalarının %90'ının insan-odaklı hatalardan kaynaklandığı ve ilave olarak kazaların %70'inin de belirli önlemlerin alınmasıyla önlenilebileceğini belirtilmektedir (Üngüren ve diğ., 2017, 24). Literatürde bu açıklamalara eleştirel yaklaşımlar da yapılmaktadır. 1930'larda Heinrich tarafından literatüre kazandırılan **Domino Yaklaşımı** kazaların %88'ini insanların güvenli olmayan davranışlarına (güvensiz hareket), %10'unu güvenli olmayan eylemlere (güvensiz koşullar) bağlarken; geriye kalan %2'sinin ise "Allah'ın işi/takdiri" "Acts of God" olduğunu varsaymaktadır. Böylelikle %2'sinin nedeni açıklanamayan iş kazalarının önlenilebilirliğini tartışmak da mümkün olamamaktadır. "Tahmin edilemezlik", "beklenmeyen olay", "kader" ve "takdir-i ilahi" mutlaka insanın müdahale edemeyeceği bir alan olduğu varsayıldığında çok güzel bir kaçış noktası oluşturmaktadır (Güranlı, 2015; 21-22; Güranlı, 2018).

İş sağlığı ve güvenliği alanında son dönemde yapılan birçok çalışmada, iş güvenliği kültürünün önemine işaret edilmiştir. Bu alanda yapılacak yasal düzenlemeler, denetim faaliyetleri, eğitimler ve diğer aktiviteler ile elde edilecek iyileşmeler, ancak bir güvenlik kültürü içerisinde kalıcı hale gelebileceğinden, iş güvenliği kültürü araştırmalarının önemi artmaktadır. Bir işyerinin iş güvenliği kültürü, sadece o işyerine ait olmakla birlikte, işyerinin içerisinde yer aldığı sektörün, bölgenin ve toplumun kültürlerinden bağımsız düşünülemez. Çünkü iş güvenliği kültürü, gözlemlenebilen davranış, dil, semboller ile birlikte, gözlemlenemeyen tutumlar, varsayımlar, dünya görüşü ve inançlar gibi öğeler de içerir. Bu öğelerin önemli bir kısmı, çalışanın içerisinde sosyalleştiği toplumsal yapı içerisinde kazanılır ve yerleşir (Erkan ve diğ., 2016; 50).

Önlem almama veya alınması gereken önlemlerin esnetilmesinde işletmenin içinde bulunduğu rekabet koşulları, üretim ve zaman baskısı, iş güvenliği önlemlerinin neden olduğu maliyetler bahane olmakta, "kaderci yaklaşım" bilimsel yaklaşımın önüne geçebilmektedir (Yılmaz, 2014; 41). Bunun en trajik örneği Soma faciasıdır. 2014 yılında 301 madencinin ölümüne sebep olan Soma faciası kaderciliğin katastrofik sonuçlarla ciddi iş kazalarına nasıl yol açabileceğinin güçlü bir göstergesi olmuştur (Üngüren ve diğ., 2017, 25-26). Kaza temel olarak uygun önlemlerin alınmamasından kaynaklanmış ve kadercilik bunun ardındaki nedenlerden biri olarak gündemde kalmıştır (Yılmaz, 2014; 41-42). Bu nedenle, kadercilik inançların iş kazaları üzerinde dolaylı ve anlamlı bir etkisi olduğu söylenebilir. Kadercilik yaklaşımlarıyla iş kazalarını önleme gücünün bulunmadığına inanılmaktadır. Bu kadercilik yaklaşım, olayları kader ve diğer güçlere bağlayan bir dış denetim odağı yaklaşımıdır. Bu nedenle, bu kişisel özellik de ciddi organizasyonel sonuçlara neden olabilmektedir. Geçmiş araştırmalar, kaderciliğin iş tatmini üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu da göstermektedir. Verimliliği, çalışan performansını, müşteri memnuniyetini ve sadakati arttırmak, çalışanların katılımını azaltmak ve örgütsel bağlılığı ve örgütsel vatandaşlığı sürdürmek için iş tatmini ve örgütsel güven şarttır (Üngüren ve diğ., 2017, 26).

² Bu ifade Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı tarafından Samsun'da düzenlenen "Güvenli İnşaat Sempozyumu"nda Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı Müsteşar Yardımcısı Mahzar Yıldırımhan'ın konuşmasından alınmıştır (Milliyet, 2017).

³ Bu ifade Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı tarafından Samsun'da düzenlenen "Güvenli İnşaat Sempozyumu"nda konuşan Samsun Ticaret ve Sanayi Odası Yönetim Kurulu Başkanı Salih Zeki Murzioğlu'na aittir (Milliyet, 2017).

Bu çalışmada daha önce “iş sağlığı ve güvenliği kültürü” ile “iş kazası-kader/cilik” temalı yapılmış olan çalışmalar incelenmiştir. Ayrıca iş kazalarının ya da cinayetlerinin azaltılmasına yönelik yanlış algılanılan, inanılan ve/ya bilin/il/en geleneksel ve teolojik yaklaşımların olması gereken bilimsel zemine oturtulmasına çalışılmıştır. Yine çalışmada, ne olduğu pek bilinmeden en çok örselenen kader inancı teolojik açıdan irdelenmiş ve bu inancı tamamlayıcı kılan **tedbir, kader (takdir), kadercilik, kaza ve tevekkül** gibi tamamlayıcı kavramlarla olan ilişkisi tanımlanmıştır. Ek olarak kader inancı konusundaki farklı görüş ve inançların kazalara karşı önlem alınması konusunda ne tür davranışlar geliştirilmesini önerdiği hususlara da yer verilmiştir. Bu sayede çalışanların inançlarını da dikkate alarak iş sağlığı ve güvenliği kültürü oluşturulmasına katkıda bulunulmuştur.

2. Konunun Kavramsal⁴ Açından İncelenmesi

Yüzyıllardır insanlarımızın üzerinde ciddi ve büyük bir kültürel emperyalizm uygulanmıştır. Bu süreç sonucunda kavramlarımızın da içi boşaltılmıştır ve boşaltılmaktadır. Halbuki kelimeler ve kavramlar bizim varlık sebebizdir (Er, 2014). Çünkü onlar; zihnimizin gönyeleri, pergelleri, teleskopları ve mikroskoplarıdır (Fazlıoğlu, 2013). Ondan dolayı kelime ve kavramları gerçek anlamlarına kavuşturmamız gerekir.

Akl ve İdrak: Akıl ve bilinç sahibi insan dışındaki varlıklar Allah'ın iradesine aykırı bir fiilde bulunmazken, insan sahip olduğu iradesini Allah'ın iradesine değilse bile muradına aykırı yönde kullanabilir. Bu da insanın sınavıdır. **Akil**, iyiyi kötüden, güzeli çirkinden, faydalıyı zararlıdan, hayrı şerden ayırma kudretidir. **İdrak** ise, iyiyi kötüye, güzeli çirkin, faydalıyı zararlıya, hayrı şerre tercih etme kabiliyetidir. Ayrıca bu tanıma ek olarak bazı düşünürlerin ifadesiyle "*İnsan; seçme, değiştirme ve terkip etme yeteneğine sahiptir.*"⁵, "*İnsan, öleceğini bilen tek canlıdır.*" ve "*İnsan nimete eğilmeyen, nimeti ağzına getiren bir varlıktır.*"⁶

İSG Kültürü: Sağlıklı olma ve sağlıklı çalışma hakkı en tabii insan hakkıdır. Ancak iş kazaları ve meslek hastalıklarıyla çalışanların bu hakkının adeta gasp edilerek elinden alındığı da bir gerçektir. Bir işyerinde ya da kurumda iş sağlığı ve güvenliği kültürü sadece o işyerine ya da kuruma ait değildir. Aynı zamanda işyerinin/kurumun içerisinde bulunduğu sektörün, kurulu olduğu bölgenin ve içerisinde bulunduğu toplumun kültürüne de bağlıdır. Çünkü iş sağlığı ve güvenliği kültürü, gözlemlenebilen davranış, dil ve sembollerle birlikte, gözlemlenemeyen tutum, varsayım, dünya görüşü ve inançlar gibi unsurları da içermektedir (Erkan ve diğ., 2016; 50).

Emek: Bir işin yapılması için harcanan beden veya kafa gücüdür (Kubbealtı Lügati, 2018/a). İnsanların veya iş görenlerin bir işte ortaya koydukları bedensel ve düşünsel (zihinsel) çabalara emek veya işgücü adı verilir. Emek, üretim faktörleri arasında önemli bir yere sahiptir. Zira insan faktörü olmadan, diğer üretim faktörlerinin kendi başına üretimde bulunmaları düşünülemez (Anonim, 2018).

İnanç ve Kanaat: İş güvenliğinde en zor konulardan biri de çalışanlardaki yanlış inanç ve kanaatlerdir. Bu inançlar, açık

olarak ifade edilmese de çalışanların iş görme ya da tutma alışkanlıklarına yansımaktadır. Özellikle iş kazalarının kaçınılmaz olaylar olduğu, kaderde yazılmışsa hiçbir önlem iş kazasını engelleyemeyeceği, dolayısıyla kazalara karşı önlem alınmasına yönelik çabaların gereksiz olduğu gibi inançlar, çok sayıda insan/çalışan tarafından paylaşılmaktadır (Erkan ve diğ., 2016; 50).

Tehlike ve Risk: Mal, can ve çevre için potansiyel bir tehlike oluşturan malzeme, durum veya aktivitenin karakteristiği "**tehlike**" olarak tanımlanabilir (Onur ve diğ., 2015; 21). Tehlike, İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'nda ise "*İşyerinde var olan ya da dışarıdan gelebilecek, çalışanı veya işyerini etkileyebilecek zarar veya hasar verme potansiyeli*" (İSG Kanunu, 2012) olarak tanımlanmaktadır.

"**Risk**", tehlikeden kaynaklanacak kayıp, yaralanma ya da başka zararlı sonuç meydana gelme ihtimalidir (İSG Kanunu, 2012). **Risk değerlendirme** ise işyerinde var olan ya da dışarıdan gelebilecek tehlikelerin belirlenmesi, bu tehlikelerin riske dönüşmesine yol açan faktörler ile tehlikelerden kaynaklanan risklerin analiz edilerek derecelendirilmesi ve kontrol tedbirlerinin kararlaştırılması amacıyla yapılması gerekli çalışmalar bütününe denir (İSG Kanunu, 2012). Bu tanım dikkate alındığında iş kazalarının hem can hem de mal kaybı açısından yüksek düzeyi bizlere risk değerlendirilmesinin yeterince titizlikle yapılmadığını, yapılmışsa bile gereklerinin yeterince uygulamaya taşınmadığını göstermektedir.

Tehlikeli Hareketler: Emniyetsiz çalışma (vaziyet alma), gereksiz şekilde hızlı çalışma, emniyet donanımını kullanılmama, hele getirme, alet ve makineleri tehlikeli şekilde kullanma, emniyetsiz taşıma, yükleme, istifleme yapma, tehlikeli yerlerde çalışma, şaşırma, kızgınlık, üzgün, telaş, şakalaşma ve kişisel koruyucu donanımları (KKD) kullanmama gibi hususlardır.

Tehlikeli Durumlar: Uygun olmayan KKD, koruyucusuz çalışma, kusurlu alet, makine, teçhizat kullanma, emniyetsiz yapılmış alet-makineler, yetersiz ve bakımsız bina, alet ve makine, yetersiz ve/veya fazla aydınlatma, yetersiz havalandırma ve emniyetsiz yöntem-şartlar gibi hususlar tehlikeli durumlardan sayılabilir.

Ramak Kala: Ramak kala olay; iş yerinde meydana gelen, çalışan, iş yeri ya da ekipmanını zarara uğratma potansiyeli olduğu halde zarara uğratmayan olaydır. Günlük hayatta "**Az kalsın**" veya "**Kıl payı**" diye anlatmaya başladığımız olaylar olarak da tanımlayabiliriz. 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanununu gereğince; her türlü ramak kala olayların kayıt altına alınması gerekmektedir. Bu tip olayların kayıt altına alınarak raporlanması iş kazalarını önlemek için hayati önem taşımaktadır. Çünkü "ramak kala" olaylarının bildirilmesi, ileride yaşanabilecek iş kazalarının tespit edilmesi ve önlenmesi için büyük önem taşıdığı yapılan bilimsel çalışmalar ile kanıtlanmıştır (Yasar Ün., 2018).

İş Kazası: Uluslararası Çalışma Örgütü (ILO) tarafından iş kazası "*planlanmamış ve beklenmeyen bir olay sonucunda sakatlanmaya ve zarara neden olan durumdur*" şeklinde tanımlanmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ise iş kazasını; "*önceden planlanmamış, çoğu zaman kişisel yaralanmalara, makine, araç ve gereçlerin zarara uğramasına, üretimin bir süre durmasına yol açan bir olay*" olarak tanımlamıştır. İş

⁴ Temel kavramları tespit etmek gerekir. Çünkü, sosyal bilimcilerin nesneleri, kavramlardır. Kavram, ilgili olduğu nesneyi imler (Fazlıoğlu, 2013).

⁵ Sadettin Ökten

⁶ İsmet Özel

Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'nda ise; işyerinde veya işin yürütümü nedeniyle meydana gelen, ölüme sebebiyet veren veya vücut bütünlüğünü ruhen ya da bedenen özre uğratan olaylara **iş kazası** denir (İSG Kanunu, 2012).

İş Cinayeti: Kadercilik, tedbirsizlik, ihmal, kusur ve kasıt gibi gerekçelerle tanımlanan iş kazaları aslında iş kazası değil iş cinayetidir.

Kader ve Kaza: Türkçe'deki takdir, miktar ve kader kelimeleri aynı köktendir. Kelimenin kök anlamında; gücü yetme, planlama, ölçü ile yapma, şeklini ve niteliğini belirleme gibi manalar vardır (Yavuz, 2001). Allah'ın, olacakların hepsini, önceden bilip takdir etmesine (ölçüp, biçip belirli kılmasına) denir. Bu, Allah'ın ilim sıfatının sonucudur. **Kaza** ise Allah'ın takdir ettiği şeylerin zamanı gelince, Onun tarafından yaratılıp ortaya çıkmasına denir. Bu yaygın kabulün aksine Kuran-ı Kerim'deki bazı ayetlerde, **kader** kelimesinin yerine **kaza** kelimesi de kullanılmıştır. Bu durumda **kaza**; Allah'ın ezelde bütün eşyanın gelecekte ne şekilde olacağını bilmesi, **kader** ise bu eşyanın Allah'ın ezeldeki eşya ile ilgili ilmine uygun olarak icat edilmesidir (Akbulut, 1987; 139). Dolayısıyla kaza önceden bir şeyin olmasını takdir etmek ve kader ise takdir edilenin vuku bulması demektir.

Allah'ın her şeyi bildiğine, her şeye gücü yettiğine, olmuş olacak her şeyi bir sebebe bağlı olarak en ince detaylarına kadar ve miktarınca takdir ettiğine inanmak demek, kadere de inanmak demektir. Yani kader Allah'ın ilim ve kudret sıfatlarının sonucudur (Beşer, 2015).

Kader İnancı: Kader inancı konusunda, dinlerin, mezheplerin ve diğer inanç sistemlerinin farklı görüşleri olabildiği gibi, aynı grup içerisinde de farklı yaklaşımlar olabilmektedir. Bu görüş farklılıkları pek tabii olarak davranışlara yansımakta ve kazalara karşı önlem alma konusunda da farklı davranışların ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir. Çalışanların inançlarını gözetmeden inşa edilecek iş güvenliği kültürü ile çalışanların inançları arasında çatışmalar yaşanması kuvvetle muhtemeldir. Bu durum bazı disiplin uygulamaları ile baskı altında tutulsa bile, farklı inançlar çalışanlar arasında var olmaya devam edecek ve kritik anlarda/durumlarda davranışlara da yansiyacaktır (Erkan ve Erkan, 2016).

İnsanların dünya hayatında yaşadıkları pek çok zorluk ve olumsuzluktan kaderi sorumlu tutma kolaycılığına yönelmesinin temel sebebi, eksik bilgidir. Allah'ı hakıyla takdir edememektir. Tarihte böyle yanlış inanışların epeyce kök salmış, yerleşmiş ve savunulmuş olmasıdır. İnsandaki işin kolayına kaçma mizacıdır (Beşer, 2015/b).

Kader anlayışındaki yanlışlar, Müslümanları tedbirsiz ve tembel hale getirmektedir. Dolayısıyla bu yanlış inançlardan kaynaklanan olumsuzlukları, bizzat insanların kendilerinin hazırladığı gerçeğidir. Bu gerçeğe bakarak kendimizi sorgulayabilir ve bu hatalara bir kez daha düşmemenin yollarını arayabiliriz. O halde bilmediğimiz bundan sonraki kaderimizin ikbale dönüşmesi için daha çok çabalalmamız ve aynı hataları tekrar yapmamamız (Beşer, 2015/b).

Kader konusunda itikadî mezheplerin görüşlerini de kısaca şu şekilde özetleyebiliriz. **Cebriye**, *İnsanın hiçbir seçme ve özgür iradesi yoktur*. İnsan rüzgârın önündeki bir yaprak gibidir. Günah ve iyi işlerde bile onun müdahalesi ve karar vermesi yoktur. **Kaderiye**, *kaderi inkâr etmiş, bütün iş ve düşünce bizim elimizdedir demiştir*. İnsanların kaderiye ile cebriyeyi karıştırmasının nedeni isimlerinden kaynaklanmaktadır. Halbuki kadercilik cebriyenin savunduğu görüştür. **Mutezile**⁷, *ise kaderi inkar etmemiş fakat her şeyi insanın eline vermiş yaratmayı da insana vermiştir*. Mutezileye göre insan irade ve güç sahibidir, kendi fiillerinin yaratıcısıdır. Onlara göre insan, kendi fiillerini yaratırsa ancak hür ve sorumlu olur. Ceza ve mükâfat ancak böyle tahakkuk eder. **Şia** *ise akaid konularında genelde mutezilidir* (Er, 2014).

Ehli Sünnetin Kader Görüşü: Ehli Sünnete⁸ göre insan, belli ölçülere göre hareket eden hür bir varlıktır. O, işlerini kendi irade ve ihtiyariyle/tercihiyle yapar. Zorunlu fiiller dışında kendi isteğine bağlı olarak yaptığı işlerin emir olanlarından mükâfat, yasak olanlarından ceza görecektir. İnsan bunları seçme ve yapmada serbesttir yani mesele tercih meselesidir. *Tercihlerimiz bizim yolumuzu, kaderimizi oluşturur*. Buradaki hassas/ince çizgi; *tercih-yaratma-bilme ve irade* kavramlarında gizlidir (Er, 2014).

Ülkemizdeki Kader Anlayışı: Ülkemizdeki kader anlayışı maalesef ehli sünnet kader anlayışı değildir. Ülkemizdeki yaygın kader anlayışı Cebriyeciliktir. Cebriye anlayışı, kadercidir. Cüzi iradeyi inkar eder. Ehli sünnet ise özgür iradeyi ve dolayısıyla kulun sorumluluğunu kabul eder. Yanlış kader anlayışı, her açıdan ülke olarak gelişmemizin önündeki en büyük potansiyel sorunlardan biridir. Ondan dolayı doğru inancın anlatılmasına ve yaşanmasına azami gayret gösterilmelidir. Özetle, kader çaresizlik değildir.

Kadercilik: Kader yaratıcının ezeli bilgisiyle her şeyi bilmesidir. Kadercilik ise insanın iradesini yok saymadır. Halbuki insana cüzi irade, seçme ve tercih etme hakkı verilmiştir. İnsana özgür irade verilmiş ve bu konuda Allah zorlayıcı davranmamıştır. Kendi dinini bile yayan Peygambere insanları zorlamamasını tavsiye etmiştir. Sonuçta bizim imtihanımız tercihlerimizle alakalıdır (Er, 2014).

Tevekkül: Hedefe ulaşmak için gerekli olan her türlü maddi ve manevi sebeplerin, yani tedbirlerin hepsine başvurduktan sonra, Allah'a dayanıp güvenmektir (Anonim, 2018). Başka bir ifadeyle tevekkül, bütün sebeplerin ve tedbirlerin üzerinde nihaî belirleyici irade ve gücün Allah'a ait olduğu yönündeki şuur ve inanca sahip olma demektir (Çağrı, 2012; 1).

Tedbir: Bir şeyi önlemek veya olmasını sağlamak için yapılan hazırlık, başvuru çâre, önlemdir. Ya da üzerinde tasarruf etme, idâre etme, yönetme. "*Tedbir almak*" ise bir işi önlemek veya yapılmasını sağlamak için gereken hazırlıkları yapmak, gerekli çârelere başvurmaktır (Kubbealtı Lügati, 2018/b).

⁷ Kul kendi fiillerini kendi yaratmış olsa o zaman Allah'tan başka da yaratıcılar olmuş olur. Oysa ayette açıkça söylendiği gibi, "Allah her şeyin yaratıcısıdır". Kulun iradesi Allah'ın iradesinden tamamen bağımsız olsa bu da, "Allah dilemeden siz dileyemezsiniz" ayetine aykırı olur (Beşer, 2014/b).

⁸ Ehli-sünnet bir mezhep değildir. İslam'ın Hz. Peygamber ve onun öğrencileri olan sahabe tarafından anlaşılıp, yaşanılan halidir (Beşer, 2014/a). Kaderiye ve cebriyenin ortasında Ehl-i Sünnet dediğimiz İslam'ın ana damarı vardır ve Müslümanların %90'ını oluşturan da bu damardır (Beşer, 2014/c).

Takdir: Ezelde Cenâb-ı Hakk'ın olmasını dilediği şeyler, her şey hakkında vermiş olduğu ezeli karar, alın yazısı, kader (Kubbealtı Lügati, 2018/c)

Sorumluluk: İslam'da esas olan sorumluluktur. İnsan yaptıklarını kendi özgür iradesiyle seçip yapamıyorsa onu sorumlu tutmakta abes olur (Beşer, 2014/b). İnsan hatası ile meydana gelecek her yarala/n/ma ve ölümdede, mesuliyet vardır.

Alın Yazısı: Alın yazısı, Kubbealtı lüğatinde "Allah tarafından insanın başına gelmesi ezelde kararlaştırılmış olan şeyler, kader, yazgı, takdir" olarak tanımlanmıştır. Alın yazısı sözü Araplarda yoktur fakat bizde vardır. Kuran'da buna delalet eden, "Biz insanı alnından yakalardır" denilmektedir. Bunun alın yazısı ve kaderle ne kadar alakası var bil/e/miyoruz tabii (Beşer, 2014/c).

3. Toplumsal, Teolojik ve Bilimsel Açından "Kader, Kaza, Emek ve İş Kazaları"

Allah'ın olmuş ve olacak her şeyi bilmesi kaderdir. Kaza ise Allah'ın ezelde bildiği olayın zamanı gelince yaşanmasıdır. Allah'ın bilmesi bunu zorlamamaktadır. Burada ihmaller vardır, insanların sebepleri vardır. Allah insanları cüzi iradeleri çerçevesinde serbest bırakmıştır. İnsanlar yanlış seçim yaparsa ya da yapmışlarsa, Allah onları hesaba çeker (Beşer, 2014/c).

Bir küçük elma çekirdeği düşünün. Onun içinde kocaman bir ağacın fihristi vardır. O çekirdek elma ağacı oluyor, onun meyveleri olacak, o meyvelerin de çekirdekleri var. Bir çekirdeği kodlayan Allah'ın, hayatın sonuna kadar olacakları bilmesi de tabiidir (Beşer, 2014/c).

"Bize bir şey olmaz", "Veren de Allah, alan da Allah", "Yapacak bir şey yok. Bu kaza olacaktı", "40 yıldır bu işi yapıyorum bir şey olmadı" gibi ifadeler İSG kapsamında her kademedeki insanlar tarafından söylenebilmektedir. Adeta bu yaklaşımı doğrularcasına Soma faciası ile ilgili olarak Batılı ülkelerde 100 yıl önceki üretim olanaklarında meydana gelen kazalardan örnekler vermek hem teolojik hem de günümüzdeki teknolojik gelişmeler ışığında isabetli bir yaklaşım değildir (Yılmaz, 2014; 42). Bu bağlamda toplumu kaderciliğe hazırlayan günlük dilimizde yer etmiş yanlış anlaşılabilir ve kullanılan ifadeler ve sözler vardır. Bunlara birkaç tane örnek verecek olursak;

- Allah vermedikten sonra, sen ne kadar çalışırsan çalış.
- Veren de Allah, alan da Allah.
- Çok sözde yalan, çok parada haram olmadan olmaz.
- Çalışmayla zengin olunmaz. Allah "Yürü ya kulum demeli".
- Allah, ilmi isteyene zenginliği dilediğine verir (Macit, 2016; 84).
- Allah böyle takdir etti (Erkan ve Erkan, 2016).

Hatta hiçbir inancı olmayan dini inançları ve öğretileri reddeden kesimlerde bile kadercilik inancının (kadercilik yaklaşımının) izlerine rastlamak mümkündür. Örneğin;

- Yok artık. Bu kadar tesadüf ol/a/maz.
- İnsana kaderden başka yol yok dedirten olaylar.
- Şans eseri bulunan icatlar.
- Mucize kurtuluşlar.
- Şansa inanırım.
- Kumarda kaybeden, aşta kazanır.
- Bizde talih olsa...
- Yapacak bir şey yok. Bu kaza olacaktı (Erkan ve Erkan, 2016).

Pew Araştırma Merkezi tarafından tüm dünyada toplanan verilere göre "**Başarı benim elimde olmayan sebeplere bağlıdır**" cümlesine katılanların oranı ülkemizde %75 düzeyindedir. Gelişmiş ülkelerde insanlar başarıyı çok çalışma ve eğitimle açıklarken bizim de aralarında olduğumuz gelişmekte olan ülkelerde başarı, şans ve kimi tanıdığımızla açıklanmaktadır (Şirin, 2018).

Ayrıca çok çalışmayı tanımlamak üzere "**gavur gibi çalışmak**" şeklinde bir ifade kullanılmaktadır. Bu ifadeye göre çok çalışmak, çalışkan olmak kafirin/gavurun⁹ ayrı bir özelliğidir. Halbuki "**Müslüman insan çalışkandır**" (Macit, 2016; 84).

Bir başka örnekte makine koruyucusu çıkarılmış bir tezgahta, tezgahtan fırlayan bir parçanın operatöre zarar vermesini, kurallara uymamakla değil; sadece "**Allah'ın takdiri**" ile açıklamak kadercilik yaklaşımına verilecek örneklerdendir (Erkan ve Erkan, 2016).

Bazı yazarlar/siyasiler 2014 yılındaki 301 madencinin ölümüyle neticelenen Soma maden kazasına "**işin fitratı**"¹⁰, bazıları da "**bu tür maden kazaları kader değildir, önlenebilir**" dedi¹¹. Her iki ifadenin de irdelenmesi gerekir. Soma kazasında aşırı ihmaller söz konusu olduğundan bu olay işin fitratı olarak değerlendirilemez. İSG kültüründeki gelenekçi yaklaşıma göre iş kazaları %98 düzeyinde önlenebilir. Gelelim "**maden kazaları kader değildir, önlenebilir**" ifadesine. Bu ifadenin birinci kısmı yanlış, ikinci kısmı doğrudur. "**Maden kazaları kadedir**" Ancak insan, kurum ve yetkililerin tedbirsizliklerinden ve görevlerinin gereklerini yapmamasından doğan neticenin suçlusu **kader** değildir. Bu **kazada** kaderin bir suçu yoktur. Asıl suçlu olanlar, kazaya sebep olanların suçunu kadere yüklemeleridir.

Çalışma, emek ve kazaların karşılığını dışsal şartlara havale etmekte kadercilik bir nitelik arz etmektedir. Tüm bu örneklerden hareketle böyle bir Allah tasavvuru; bizleri, Allah'ın ahlakiliği ve adaleti sorunuyla karşı karşıya bırakmaktadır (Macit, 2016; 84). Mehmet Akif'te:

Bugün yatıp duruyorsun ayaklar altında?

"Kadermiş!" öyle mi?

Hâşâ bu söz değil doğru;

Belanı istedin Allah da verdi... Doğrusu bu.

Talep nasılsa, tabii, netice öyle çıkar,

Meşiiyetin sana zulmetmek ihtimali mi var?¹² (Güler, 2013).

⁹ **Gavur**, dinsiz insanı tanımlayan kavramın halk dilindeki karşılığıdır (Macit, 2016; 84).

¹⁰ <https://www.youtube.com/watch?v=CL79HemDnCU>
<https://www.youtube.com/watch?v=7wkEQGeqVhs&t=210s>

¹¹ Maden faciası olur, bir kısım insan "**bu kader değildir**" diye bağırır. Deprem olur, buna kader diyemezsiniz derler. Adamin evi yanar, bunu nasıl kader görürsünüz diye feryat eder (Beşer, 2014/b).

¹² Meşiiyet (meşfet): Allah'ın dilemesi (ilâhî irâde) demektir. Bu şiir Safahat (Fâtihi Kürsüsünde), s.229'da yer almaktadır (Güler, 2013).

Oysa Allah kullarına asla zulmetmez¹³ ve en kamil müminler, güzel ahlak sahipleridir.¹⁴

3.1. Ayet ve Hadisler Bağlamında “Emek ve Kader”

Her alanda olduğu gibi iş güvenliğini ilgilendiren hususlarda bütün tedbirleri almak, hiçbir şeyi tesadüfe bırakmamak ve peşinden sonucu Allah'a bırakarak hareket etmek yani tevekkül esastır. **Kuran'da kader konusu** aşağıdaki şekilde incelenmiştir:

- Ey inananlar! Tehlikelere karşı tedbirinizi alın...¹⁵ (Nisa, 4/71).
- İnsan ancak çabasının sonucunu elde eder ve çabasının karşılığı ileride mutlaka görülecektir. Sonra kendisine karşılığı tastamam verilecektir. (Necm, 53/39-41)
- İnsan için ancak çalıştığının karşılığı vardır. (Necm, 39)
- Kim zerre kadar hayır işlemişse onun karşılığını görecektir. Her kim de zerre kadar şer işlemişse onun karşılığını görecektir. (Zilzal Sûresi, 7-8)
- Biz, her insanın işlediklerini/yaptıklarını kendi boynuna doladık, kıyamet gününde onun için açılmış olarak önüne konacak bir kitap çıkarırız.¹⁶ (İsra, 13)

Bu ayetlere bakıldığı zaman, aslında Kuran-ı Kerim'in birçok ayetinde geçen kader kelimesi ve bu kelimeden türetilen kelimelerin esasını, **"bir ölçü dahilinde tayin etmek, her şeyi bir ölçü ve nizam göre tanzim"** etmek anlamlarına gelmektedir. Kader kelimesinin geçtiği ayetlerin hiçbirinde, insanın sorumlu olduğu fiillerinin, alın yazısı manasında, ortaya çıkmasından önce takdir edildiği anlamını taşımamaktadır (Akbulut, 1987; s.140). Bununla birlikte halk arasındaki kader anlayışı ise bunun tam tersi olup, insanın fiillerinin de önceden belirlendiği yönündedir.

Hadis-i Şeriflerde aşağıdaki şekilde karşılık bulmuştur:

- Hz. Peygamber, evinin damında tedbir almaksızın -mesela uykuda iken yuvarlanıp aşağı düşmesini engelleyecek bir korkuluk edinmeden- uyuyandan Allah'ın korunmasının (zimmet) kalkacağını bildirmiştir.¹⁷
- Kadere iman eden, kederden emin olur.
- Allah, sizden birinizin yaptığı işi tam ve sağlam olarak yapmasından hoşnut olur.
- Hiç kimse kendi el emeğiyle kazandığından daha hayırlı bir yiyecek yemiş olamaz.
- Dürüst tüccar, peygamberler, sıddıklar (dosdoğru kimseler) ve şehitlerle beraberdir.¹⁸
- Hz. Peygamber, işçilere ücretlerini ödemeyip sömürenlerin kıyamet gününde Allah'ı karşılıklarına alacaklarını haber vermiştir.¹⁹
- İşçinin ücretini, alınının teri kurumadan ödeyiniz.
- Allah'ım! Tembellikten ve âcizlikten sana sığınırım.
- İş, ehil olmayana verildiğinde kıyameti bekle.

- İşçinin ücretini vermeyenin ahirette hasmı benim.
- Ücretini almadan acele işi terk edip giden bir işçinin yıllar sonra geldiğinde ücretini istediğinde işveren işçisine koyun sürüsünü, deve ve sığır sürülerini göstermiş: *"Bunlar senin, ben senin ücretini bunlara yatırdım ve bu kadar arttı, al malını götür"* demiş²⁰, o da mallarını almış gitmiş (Topbaş, 2018).

3.2. Özlü Sözlerde/İfadelerde “Kader ve Emek”

- Kader hayatımızın önceden çizilmiş olması demek değildir. Bu sebepten **"ne yapalım, kaderimiz böyle"** deyip boyun bükme cehalet göstergesidir. Kader yolun tamamını değil, sadece yol ayrımlarını verir. Güzergah bellidir ama tüm dönemeç ve sapaklar yolcuya aittir. Öyleyse ne hayatının hakimisin ne de hayat karşısında çaresizsin (Şems-i Tebrizi).
- Elini açık tut, kapını açık tut, gönlünü açık tut ve unutma ki: Alın teri mukaddesdir (Âhilerin Sözü).
- Kader konuşunca, insan susar (Beydeba).
- Hakk'ın karşısına çıkardığı değişimlere direnmek yerine, teslim ol. Bırak hayat sana rağmen değil, seninle beraber aksın. "Düzenim bozulur, hayatımın altı üstüne gelir" diye endişe etme. Nereden biliyorsun hayatın altının üstünden daha iyi olmayacağını? (Şems-i Tebrizi).
- Ne istediğinizi bilerek istemeye devam ettiğiniz sürece, kaderinizde size vermeye devam edecektir (M. Bozdağ).
- Dil bekası, Hak fenası istedi mülk-ü benim, Bir devasız derde düştüm, ah ki Lokman bî-haber." (Niyazi-i Mısri): Gönlüm, ölümsüz olmamı, Allah ise ölmemi istiyor. Öyle devasız bir derde düştüm ki, Hz. Lokman bile ona derman bulamaz.
- Tanrı takdîrine hayran kaldılar (Süleyman Çelebi)²¹.
- Takdir böyle imiş biz ne diyelim (Pir Sultan Abdal)²⁰.
- Cümle takdîrindir her iş, yazılan başa gelir (Âşık Ömer)²⁰.
- İnançlarımızdan eylemlerimiz doğar, eylemlerimizden alışkanlıklarımız meydana gelir, alışkanlıklarımızdan, karakterimiz oluşur ve karakterimiz üzerinde de kaderimizi bina ederiz (Henry Hancock).
- Hayat yolculuğuna hazırlanırken ilk hazırlanacak malzeme, kafi miktarda kadere rızadır (Arthur Schopenhauer).
- Kaderiniz, karar anlarınızda biçimlenir (Anthony Robbins).
- İnsanlar, kendi çılgın ihtiraslarının neticelerini kadere yüklerler (Walter Scott).
- Kendi planımızı yapıyorduk, ama kaderinde planı olduğunu unutmuştuk (Dostoyevski).
- Kaza ve kader; düşenleri kaldırmak, eğilenleri doğrultmak için bin bir vasıtaya sahiptir (Goethe).
- Her zaman yapılan yanlış nedir, bilir misin? Yaşamın değişmez olduğunu sanmak, trenin ray değiştirmeden

¹³ "Kim makbul ve güzel işler yaparsa kendi lehine, kim kötülük yaparsa kendi aleyhinedir. Rabbin kullarına asla zulmetmez." (Fussilet, 41/46)

¹⁴ "Mü'minler arasında imanca en kamil olanı, ahlakça en güzel olanıdır. En hayırlınız da ailesine hayırlı olandır." [Râvi: Ebu Hüreyre, Tirmizi, Rada 11, (1162); Ebu Davud, Sünnet 16, (4682)]

¹⁵ Kuranı Kerim açık bir şekilde risk ve tehlikelere karşı tedbirlerin alınması gerektiğini genel bir ilke olarak savaş örneğinde anlatmıştır (Köse, 2016; 15).

¹⁶ Bazı meallerde **"Biz her insanın kaderini, kendi çabasına bağlı kıldık."** şeklinde de ifade edilmiştir.

¹⁷ Ebu Davud, Edeb 104, Tirmizi, Edeb 72 (Köse, 2016; 15).

¹⁸ Tirmizi, Buyu', 4.

¹⁹ Buhari, İcare, 10.

²⁰ Buhari - Buhari, K. el-İcare 12.

²¹ Kubbealtı Lügati, 2018/c.

sonsuz kadar gideceğini düşünmektir. Oysa kaderin hayal gücü bizinkinden daha renklidir (Susanna Tamaro).

3.3. İSG Tedbirlerine Yönelik Söylenmiş “Doğru Söz ve İfadeler”

- Kazanın büyüğü, ihmalin küçüğü ile başlar.
- Kaza temenni ederek değil, tedbir alarak önlenir.
- Görünmez kaza dediğin, senin görmediğindir.
- Risk alma, önlem al.
- Kestirme iş, hayatı kısaltır.
- İş güvenliği, yaşam için bir araçtır.
- İşine saygılı olan insan, kendisine saygılı olan insandır.
- En iyi yol, güvenli olandır.
- Hiçbir iş, güvensiz yapılacak kadar acil ve önemli değildir.
- Yarınlar, bugün güvenli çalışmamızın ödülüdür.²²

4. İş ve Çalışma Hayatında Ahlak İlkeleri

İş ve çalışma hayatında dikkat edilmesi gereken **ahlak ilkelerini** özet olarak şöyle ifade etmek mümkündür:

- Helal ve haramı gözetmek.
- Hak ve adalet ilkelerine uygun davranmak.
- Vergisini ödemek.
- Kazancının zekâtını vermek, infakta bulunmak.
- Doğru ve dürüst çalışmak.
- Sözünde durmak.
- Güvenilir olmak.
- Borcunu zamanında ödemek.
- Kimseyi aldatmamak, bozuk mal vermemek.
- Yaptığı işi sağlam yapmak, işin hakkını vermek.
- Çalışana hakkını zamanında ve tam olarak ödemek.
- **İş güvenliği için gereken tedbirleri almak.**
- Malı aşırı derecede överek müşteriye etkilememek.
- Ölçü ve tartıyı tam yapmak.
- Müşteri kızdırmamak.
- Karaborsacılık yapmamak (Uysal, 2018).

5. Sonuç ve Öneriler

İş sağlığı ve güvenliği çalışmalarında öncelikle tehlikeden kaçınmak, tehlikeden kaçınılmıyorsa riski azaltmak, risk azaltılmıyorsa toplu koru/n/ma tedbirleri almak ve en son kişisel koruyucu donanımları kullanmak sistematığıne uyulması gerekmektedir.

İş sağlığı ve güvenliği alanında son dönemde yapılan birçok çalışmada, iş güvenliği kültürünün önemine işaret edilmiştir. Bu alanda yapılacak yasal düzenlemeler, denetim

faaliyetleri, eğitimler ve diğer etkinlikler ile elde edilecek iyileşmeler, ancak bir güvenlik kültürü içerisinde kalıcı hale gelebileceğinden, iş güvenliği kültürü araştırmalarının önemi artmaktadır. Bir işyerinin iş güvenliği kültürü, sadece o işyerine ait olmakla birlikte, işyerinin içerisinde yer aldığı sektörün, bölgenin ve toplumun kültürlerinden bağımsız düşünülemez. Çünkü iş güvenliği kültürü, gözlemlenebilen davranış, dil, semboller ile birlikte, gözlemlenemeyen tutumlar, varsayımlar, dünya görüşü ve inançlar gibi öğeler de içerir. Bu öğelerin önemli bir kısmı, çalışanın içerisinde sosyalleştiği toplumsal yapı içerisinde kazanılır ve yerleşir.

Önlem almama veya alınması gereken önlemlerin esnetilmesinde işletmenin içinde bulunduğu rekabet koşulları, üretim ve zaman baskısı, iş güvenliği önlemlerinin neden olduğu maliyetler bahane olmakta, “kaderci yaklaşım” bilimsel yaklaşımın önüne geçebilmektedir. Bunun en trajik örneği Soma faciasıdır. Kaza temel olarak uygun önlemlerin alınmamasından kaynaklanmış ve kadercilik bunun ardındaki nedenlerden biri olarak gündeme gelmiş ve gündemde kalmıştır. Bu nedenle, kaderci inançların iş kazaları üzerinde dolaylı ve anlamlı bir etkisi olduğu söylenebilir. Kaderci yaklaşım, olayları kader ve diğer güçlere bağlayan bir dış denetim odağı yaklaşımıdır. Bu nedenle, bu kişisel özellik de ciddi organizasyonel sonuçlara neden olabilmektedir. Bu nedenle çalışmanın merkezine ne olduğu pek bilinmeden en çok örselenen kader inancı koyularak, konu teolojik açıdan irdelenmiş ve bu inancı tamamlayıcı kılan **tedbir, takdir ve tevekkül** gibi tamamlayıcı kavramlarla olan ilişkisi tanımlanmıştır. Bu çalışmadan çıkarılabilecek sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Farklı düşünme, yeni bir şey ortaya koyma arzusu insanın tabiatında vardır. Bu gayet tabidir.
- Kişi bilmediğinin düşmanıdır. Bilmediğimiz şeyler bizlere, bizler de onlara yabancı bulunmaktayız.
- Kavramlar; zihnimizin gönyeleri, pergelleri, teleskopları ve mikroskoplarıdır. Ondan dolayı bu çalışmada verilmiş olan İSG, kader ve kaza temalı kavramlar başta olmak üzere konuyla ilgili tüm kavramlar tespit edilmeli ve içerikleri eylem ve söylem birliği ile tüm çalışanlara benimsetilmelidir. Bu sağlanabilirse kavramların suistimali de engellenmiş olur.
- Kader küllide değişmez ancak ayrıntıda değişir. Ayrıntı da amele bağlıdır.
- Kadere, istemeyi bilmek ve elinden geleni yapmak dahildir. Dua da böyledir. Dua sadece istemek değildir, bir şeyler yapmak ve elinden geleni vermektir. İnsan elinden geleni yapmazsa dinen bunun bir bedeli vardır.
- Tercihlerimiz bizim yolumuzu, kaderimizi oluşturur. Buradaki hassas denge; *tercih-yaratma-bilme ve irade* kavramlarında gizlidir.
- Ülkemizdeki kötü durumlarda/işlerde yaygın kader anlayışı Cebriyecilik, ancak iyi neticelerde/işlerde ise Kaderiyye²³ anlayışı hakimdir. Yani ben çalıştım zengin oldum, makamı hak ettim ve aldım gibi durumlar. Bu açıdan bakıldığında ülkemizde her açıdan sorunlu bir kader anlayışı/inancı bulunmaktadır.²⁴

²² Murat Turhan tarafından ifade edilen "Yarınlar bugün güvenli çalışmamızın ödülüdür" İSG sloganı, Standard Profil İş Sağlığı ve Güvenliği Haftası etkinlikleri kapsamında düzenlenen yarışmada birinci seçilmiştir (Anonim, 2012).

²³ Kadercilik ile mezhepler tarihindeki Kaderiye farklıdır. Kaderiye inancına sahip olanlar, kaderi inkar ederler.

²⁴ Cebriye’de, insan kaderine mahkumdur, kaderde ne varsa o olur, insanın yapıp ettiklerinde iradesinin bir değeri yoktur. Her şey Allah öyle takdir ettiği için öyle olur. Kimse Allah’ın takdir ettiğinin dışına çıkamaz. Bu görüşe tepki olarak çıkan Kaderiye ya da Mutezile’de ise; insan, iradesinde sonuna kadar özgürdür, neyi dilerse onu yapar. Allah insanın eylemlerine karışmaz, insan

- Yanlış kader anlayışı, her açıdan ülke olarak gelişmemizin önündeki en büyük potansiyel sorunlardan biridir. Ondan dolayı doğru inancın anlatılması ve yaşanmasına azami gayret gösterilmelidir²⁵. Geçerli olan görüşe göre fiilinde kulun sorumluluğu vardır. Yani yaptığımız ve yapmadığımız her şeyden sorumluyuz. Örneğin elektrik var ve insanoğlu bunu iyi ya da kötü amaçla kullanabilir.
- Kadercilik²⁶, tedbirsizlik, ihmal, kusur ve kasıt gibi gerekçelerle tanımlanan iş kazaları aslında iş kazası değil, iş cinayetidir²⁷.
- Gerekli tedbirler alınmasına rağmen iş kazaları olabilir. Bu da takdirdir. Tedbir, takdirin bir cüzüdür.
- İş sağlığı ve güvenliği literatüründe en genel yaklaşımla iş kazaların %88'i tehlikeli hareket, %10'u tehlikeli durum ve %2'si ise sebebi kaçınılmaz ve bilinmeyen nedenler olarak belirtilmektedir. Ancak iş kazalarının %50'sinin kolaylıkla ve %48'inin ise sistemli çalışmak suretiyle yani genel olarak iş kazaların %98'inin; gerekli tedbirler alındığı takdirde meslek hastalıklarının da %100 önlenilebileceği her daim hatırdan tutulmalıdır. Bu hususta farklı yaklaşımlar da vardır. İş kazalarının %20 düzeyinde uygun olmayan üretim araçları ve çevre koşullarından, %80 kişisel yani beşeri faktörlerden kaynaklandığını, HSE'ye göre iş kazalarının %90'ının insan-odaklı hatalardan kaynaklandığı ve ilave olarak kazaların %70'inin de belirli önlemlerin alınmasıyla önlenilebileceği belirtilmektedir.
- **"İş kazaları kader değildir, önlenilebilir"** ifadesi sorunlu bir ifadedir. Teolojik olarak **"İş kazaları kadedir"**, ancak insan, kurum ve yetkililerin tedbirsizliklerinin ve görevlerinin gereklerini yapmamasından doğan neticenin suçlusu kader değildir. İş kazalarında ya da cinayetlerinde, kaderin bir suçu yoktur. Asıl suçlu olanlar, kazaya sebep olanların suçunu kadere yüklemeleridir. Cümlenin ikinci tarafı gelenekçi İSG kültürüne göre %98 düzeyinde önlenilebilir. Yani **kader inancı bir çaresizlik değildir**.
- Çalışma, emek ve kazaların karşılığını dışsal şartlara havale etmekte kaderci bir nitelik arz etmektedir. Bu bağlamdaki örneklerden hareketle oluşturulan Allah tasavvuru; bizleri, Allah'ın ahlakılığı ve adaleti sorunuyla karşı karşıya bırakabilecektir. Oysa Allah kullarına asla zulmetmez ve en kamil müminlerin güzel ahlak sahipleri olduğunu belirtir.
- Günlük hayatta **"az kalsın"** veya **"kul payı"** diye anlatmaya başladığımız (yani ramak kala) olayların, kayıt altına alınarak raporlanması iş kazalarını önlemek için hayati önem taşımaktadır.
- Sağlıklı olma ve sağlıklı çalışma hakkı en tabii insan hakkıdır. Ancak iş kazaları ve meslek hastalıklarıyla çalışanların bu hakkının adeta gasp edilerek elinden alındığı da bir gerçektir.
- Bir işyerinde ya da kurumda iş sağlığı ve güvenliği kültürü sadece o işyerine ya da kuruma ait değildir. Aynı zamanda işyerinin/kurumun içerisinde bulunduğu sektörün, kurulu

olduğu bölgenin ve içerisinde bulunduğu toplumun kültürüne de bağlıdır. Çünkü iş sağlığı ve güvenliği kültürü, gözlemlenebilen davranış, dil ve sembollerle birlikte, gözlemlenemeyen tutum, varsayım, dünya görüşü ve inançlar gibi unsurları da içermektedir.

- İnsanların görüş farklılıkları pek tabii olarak davranışlara yansımakta ve kazalara karşı önlem alma konusunda da farklı davranışların ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir. Çalışanların inançlarını gözetmeden inşa edilecek iş güvenliği kültürü ile çalışanların inançları arasında çatışmalar yaşanması muhtemeldir. Bu durum bazı disiplin uygulamaları ile baskı altında tutulsa bile, farklı inançlar çalışanlar arasında var olmaya devam edecek ve kritik anlarda/durumlarda davranışlara da yansımaktadır.

Teşekkür

Bu çalışmanın teolojik kısımlarını müzakere ettiğimiz Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi İlahiyat Fakültesi, Felsefe ve Din Bilimleri Bölümü Mantık Anabilim Dalı'nda görev yapan Dr. Öğr. Üyesi Turgut Akyüz'e ve Marmara Üniversitesi İlahiyat Fakültesi Felsefe Anabilim Dalı'nda doktora çalışması yapmakta olan İdris Cevahir'e teşekkürü bir borç biliriz.

Kaynaklar

- Akbulut, A., 1987. Allah'ın Takdiri, Kulun Tedbiri. Ankara Üniversitesi İlahiyat Fakültesi Dergisi, cilt:29, s. 135- 146, Ankara.
- Anonim, 2012. Standard Profilden En İyi Slogana Ödül. <https://www.haberler.com>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Anonim, 2018. Tevekkül Üzerine, <https://sorularlailamiyet.com>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Beşer, F., 2014/a. Kader tartışmaları, <https://www.yenisafak.com>, Erişim Tarihi: 04/08/2018.
- Beşer, F., 2014/b. Neden kader meselesi, <https://www.yenisafak.com>, Erişim Tarihi: 26/07/2018.
- Beşer, F., 2014/c. Röportaj: "İslam Hukukçusu Prof. Faruk Beşer Star'a konuştu: Facialar kader mi?", <http://www.star.com.tr>, Erişim Tarihi: 04/08/2018.
- Beşer, F., 2015. Kader bir iman meselesi midir?, <https://www.yenisafak.com>, Erişim Tarihi: 26/07/2018.
- Beşer, F., 2015/b. Röportaj: Beşer: "Kader inancında tuzağa düşmeyin", <http://www.on5yirmi5.com>, Erişim Tarihi: 04/08/2018.
- Bilir, N., 2016. İş Sağlığı ve Güvenliği Profili Türkiye, Uluslararası Çalışma Örgütü 2016, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, Genel Yayın No: 62, Ankara.
- Çağrıncı, M., 2012. Tevekkül. Türkiye Diyanet Vakfı İslam Ansiklopedisi, cilt.42, TDV Yayınları, İstanbul, s.1-2.
- Demir, A., 2017. İş Sağlığı ve Güvenliği Ders Notları.
- Duran, A.E., 2018. Türkiye'de İşçi Ölümünde Tablo Kararıyor. Deutsche Welle Türkçe, <http://www.dw.com>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Er, İ.H., 2014. Kader Konusu, Milli Gazete, <http://www.milligazete.com.tr>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.

kendi fiilini kendi yaratır, onun fiilleri önceden yazılmış bir kaderin sonucu değildir. Yapıp ettiklerini insan kendisi yaratır.

Etki ve tepkiden uzak orta yol ise Ehlisünnet çizgisidir. Kader olmuş ve olacak olan her şeyin ezelde Allah tarafından bilinip, mahiyetini bizim bilmediğimiz bir kitapta, yine mahiyetini bilmediğimiz bir şekilde yazılmış olmasıdır. Olan her şey kadedir ve onun öyle olacağını Allah biliyordu. Ama Allah bildiği için öyle olmadı, öyle olacağı için Allah bildi. Bununla birlikte insan kendi fiillerinin pek çoğunda hürdür, dilediğini seçmekte serbesttir. Sonuçta kader onun seçip yaptığı şeydir. Allah bunu önceden biliyordu ve bu O'nun mahfuz kitabında yazılı idi. Ama o bu fiilleri Allah yazdığı için öyle yapmadı, kendi öyle istediği için öyle yaptı. Dolayısıyla insan özgür iradesiyle yaptığı her

şeyden sorumludur. İradesini, arabayı hızlı sürmekte kullandıysa bunun sonucuna katlanır. Madende tedbirini almadıysa cezasını çeker (Beşer, 2014/b).

²⁵ Bu bağlamda son 150 yıldır okullarımızda okutulan bilimsel ölçüler ile dinin değerlerinin çatışıyor gibi gösterilmesi önemli bir sorundur. Bu sorunun ortadan kaldırılması için dinin değerleri ile bilimin ölçüleri iyi tanımlanmalıdır.

²⁶ Tevekkülsüz ve tedbirsiz olanlar/davranışlar kastedilmektedir.

²⁷ Hastayı tedavi etmezsen, ölüme sebep olmuş olursun yani katil olursun. Sigara öldürüyor ise sigara içmek dereceli olarak intihar etmektir. Katil maktulü öldürünce katil olur ancak aslında öldüren ve ölümü yaratan Allah'tır. Fakat biz sebebe, vesile oluruz.

- Erkan, M.A. ve Erkan, F.S., 2016. İş Güvenliği Kültüründe Çalışanların Kader Anlayışları. 8. Uluslararası İş Sağlığı ve Güvenliği Konferansı, Yayın No: 54.
- Fazlıoğlu, İ., 2013. Felsefe-Tarih İlişkisi, Türk Tarih Kurumu, <http://ilimcephesi.com/felsefe-tarih-iliskisi>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Güler, Z., 2013. Mehmed Âkif'in Fatih Kürsüsünde ve Âsım'da Hadis Atıfları. FSM İlmî Araştırmalar İnsan ve Toplum Bilimleri Dergisi, 198-210.
- Güranlı, G.E., 2015. Dünyada ve Türkiye'de İşyerlerindeki Ölüm, Yaralanma ve Hastalıklara Karşı Mücadelenin Tarihi. Sağlık Çalışanlarında İş Kazası ve Meslek Hastalıklarına Yaklaşım Çalıştayı, Sağlık Çalışanlarının Sağlığı Çalışma Grubu - İstanbul Sağlık Çalışanları Sağlığı Meclisi, İstanbul.
- Güranlı, G.E., Kaderciliğin Bilim ve Tekniğe Sızması..., Toplumcu Mühendisler ve Mimarlar Meclisi (TMMM); <http://toplumcumeclis.org>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- İSG Kanunu, 2012. İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu - Kanun No: 6331, Sayı: 28339, Erişim Tarihi: 15/04/2017.
- Köse, S., 2016. İslam Hukuku Açısından Emek. İslam İktisadı ve Emek, Yayına Hazırlayan: Yusuf Enes Sezgin, İGİAD - Türkiye İktisadi Girişim ve İş Ahlakı Derneği, ISBN: 978-975-6303-24-5, İstanbul.
- Kubbealtı Lügati, 2018/a. <http://lugatim.com/s/emek>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Kubbealtı Lügati, 2018/b. <http://lugatim.com/s/tebdir>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Kubbealtı Lügati, 2018/c. <http://lugatim.com/s/takdir>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Macit, M., 2016. Risk Ortamında Çalışmanın/Emeğin Değeri ve Din: Teoriden Pratiğe. İslam İktisadı ve Emek, Yayına Hazırlayan: Yusuf Enes Sezgin, İGİAD - Türkiye İktisadi Girişim ve İş Ahlakı Derneği, ISBN: 978-975-6303-24-5, İstanbul.
- Milliyet Gazetesi, 2017. Türkiye'nin Yılda 80 Milyar TL'si İş Kazaları ve Meslek Hastalıklarına Gidiyor, milliyet.com.tr, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Onur, A.H. ve Özfirat, M.K. 2015. İş Güvenliğine Giriş, Önemi, Genel Tanımlar.
- Siyaset Dergisi, 2018. İş Kazaları ve Düşündürdükleri, <https://siyasetdergisi.com.tr>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Şirin, S., 2018. Hayatımın fırsatını nasıl kaçırdım?, <http://www.hurriyet.com.tr/yazarlar/selcuk-sirin/hayatimin-firsatini-nasil-kacirdim-40911705>.
- Toptaş, M., 2018. Ya Hamiyetsiz Olaydım...”, www.milligazete.com.tr, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Uysal, E., 2018. Dini ve Ahlaki Açından Çalışma ve Emeğin Önemi Emeğin Değeri: Din ve Emek İlişkisi, Editörler: Ali Arslan, Bahattin Turgut, Behram Hasanov, Mustafa Sezer, Bülent Ecevit Üniversitesi Yayınları No: 27, ISBN: 978-605-9678-17-9, 1. Baskı, Zonguldak.
- Üngüren, E., Arslan, S. ve Koç, S.T., 2017. The Effect of Fatalistic Beliefs Regarding Occupational Accidents on Job Satisfaction and Organizational Trust in Hotel Industry, Advances in Hospitality and Tourism Research (AHTR), An International Journal of Akdeniz University Tourism Faculty, ISSN: 2147-9100 (Print), 2148-7316 (Online), Vol. 5 (1) 23-56.
- Yağimli, M. ve Hacıbektasoğlu, SE., 2018. Türkiye'de İnşaat Sektöründe Yaşanan İş Kazaları ve Ölümlü İş Kazası Sayılarının Tahmini. Gümüşhane Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Cilt 9, Sayı 22.
- Yasar Üniversitesi, Ramak Kala Olay / Tehlike Gördüm, <https://isgb.yasar.edu.tr>, Erişim Tarihi: 15/04/2018.
- Yavuz, Y.Ş., 2001. Kader, Türkiye Diyanet Vakfı İslam Ansiklopedisi, cilt:24, TDV Yayınları, İstanbul, s.58-63.
- Yılmaz, F., 2014. Soma Ekseninde Türkiye'de İş Sağlığı ve Güvenliği Üzerine Bir Değerlendirme, Egiad Yarı, 42, 40-48.
- Yılmaz, F., İş Sağlığı ve Güvenliği'ne Genel Bakış ve Güvenlik Kültürü Sunumu, Erişim Tarihi: 15.04.2018.



Evaluation of Maintenance Policies Using Taguchi Loss Functions and Analytical Hierarchy Process

Mehmet Ali Ilgın^{1*}, Seda Hasanoğlu¹

¹ Manisa Celal Bayar University, Faculty of Engineering, Department of Industrial Engineering, Manisa, Turkey

(First received 11 July 2018 and in final form 22 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.442767)

Abstract

The existence of a company in today's highly automated production environment largely depends on the high availability rates of production machines. High machine availability rates can only be achieved by applying suitable maintenance policies. Determination of a suitable maintenance policy requires the consideration of many factors. In this study, a new methodology integrating Analytical Hierarchy Process (AHP) and Taguchi loss functions was developed for the determination of the most suitable maintenance policy. This methodology represents the first use of Taguchi loss functions for maintenance policy evaluation and the use of these functions ensured the consideration of tangible and intangible maintenance policy evaluation criteria. Applicability and effectiveness of the developed methodology was justified by determining the most suitable maintenance policy for the coating machines of a powder coating factory.

Keywords: Analytical Hierarchy Process, Maintenance Policy, Taguchi Loss Functions.

1. Introduction

Maintenance involves all actions appropriate for retaining an item/part/equipment in, or restoring it to, a given condition [1]. In the past, maintenance was seen as a "necessary evil" [2]. However, in today's highly automated manufacturing environments, higher availability of machines can only be achieved through the effective implementation of appropriate maintenance policies. Hence, maintenance planning is a critical function directly impacting the profitability of a company.

There are three fundamental maintenance policies: breakdown, preventive and predictive. The most commonly used maintenance policy is breakdown maintenance which involves the repair of a machine when the machine breaks down. In preventive maintenance, machines are stopped periodically and maintenance operations are carried out at predefined points on the machine. Predictive maintenance involves the planning of maintenance operations based on the measurements taken from the different parts of a machine.

The success of maintenance activities largely depends on the implementation of the most suitable maintenance policy. There are many factors (training costs, production loss costs, applicability etc.) that have to be considered while determining the most suitable maintenance policy for a machine. The multi-criteria nature of maintenance policy evaluation problem stimulated the use of multi criteria decision making (MCDM) techniques in the literature [3]. The methodology proposed by Arunraj and Maiti [4] integrated AHP and GP (Goal Programming) and considered two criteria: risk of equipment failure and cost of maintenance. Zaim, et al. [5] developed an

integrated methodology based on AHP and ANP (Analytical Network Process). The criteria considered include added value, cost, safety and implementation. Emovon, et al. [6] proposed an integrated Delphi-AHP-Promethee methodology. First, Delphi is used to screen the criteria. Then criteria weights are determined using AHP. Finally, Promethee ranks alternative maintenance policies. We refer the interested reader to a recent review paper by Shafiee [3] for a comprehensive overview of MCDM methodologies developed for the evaluation of alternative maintenance policies.

Besides MCDM techniques, various other Industrial Engineering-Operations Research (IE/OR) techniques were employed in maintenance policy evaluation studies. Braglia, et al. [7] used integer programming in order to allocate maintenance budget to four alternative maintenance policies. The methodology developed by Gupta, et al. [8] employed a time-based quality control chart which monitors the failure process of the component or the system under investigation. An appropriate maintenance policy was proposed by analyzing the patterns observed in the control chart. Carazas and Souza [9] used risk analysis methods in order to determine the most suitable maintenance policy for an equipment installed in a thermal plant. The interested reader is referred to a recent review paper by Ding and Kamaruddin [10] for further information on the IE/OR techniques employed in maintenance policy evaluation studies.

In this study, we propose a maintenance policy evaluation methodology based on the integration of AHP and Taguchi loss functions. First, the relative weights of maintenance policy evaluation criteria are determined using AHP. Then, Taguchi loss functions are employed in order to calculate the loss values

¹ Corresponding Author: Manisa Celal Bayar University, Faculty of Engineering, Department of Industrial Engineering, Manisa, Turkey, mehmetali.ilgin@cbu.edu.tr

associated with each maintenance policy. Finally, the weighted Taguchi loss value of each policy is calculated by using criteria weights and loss values.

To the best of authors' knowledge, this methodology is the first application of Taguchi loss functions to maintenance policy evaluation problem. The main advantage provided by Taguchi Loss Functions is their ability of modeling intangible maintenance policy evaluation criteria such as applicability. In Taguchi loss functions, a decision maker can express his/her preferences by defining target values, ranges and specification limits for tangible and intangible criteria. In addition, the use of AHP in weight determination process allows decision makers to make more transparent and consistent comparisons among the evaluation criteria.

The rest of the paper is organized as follows. Section 2 presents the working mechanism of the proposed methodology and provides brief information on the techniques employed in the methodology. A case study involving the application of the proposed methodology to a maintenance policy evaluation problem faced by a powder coating factory is presented in Section 3. Conclusions and future research directions are discussed in Section 4.

2. Proposed Maintenance Policy Evaluation Methodology

The steps of the proposed maintenance policy evaluation methodology are given in Figure 1. First, alternative maintenance policies and maintenance policy evaluation criteria are determined. Then, weights of the criteria are calculated using AHP. Next, loss values of alternative maintenance policies are calculated using Taguchi loss functions. Finally, weighted loss values are calculated and the policy with the lowest weighted loss value is proposed as the most suitable maintenance policy. The following subsections give brief information on AHP and Taguchi loss functions.

2.1. AHP

AHP is an MCDM method developed by Saaty [11]. In AHP, a hierarchical structure is employed in order to define a decision problem. The first level of AHP hierarchy involves the goal of the decision problem. The criteria are placed in the second level and the alternatives are considered in the third level.

Following the construction of the decision hierarchy, AHP follows a two-step solution methodology. In the first step, the pair-wise comparison of the criteria is carried out using the scale given in Table 1. Criteria weights are obtained by applying a suitable method (e.g., Eigen value method) to the pair-wise comparison matrix. The second step involves the pair-wise comparison of decision alternatives for each criterion. The mathematical techniques mentioned in step 1 are employed in order to determine the importance weights of decision alternatives.

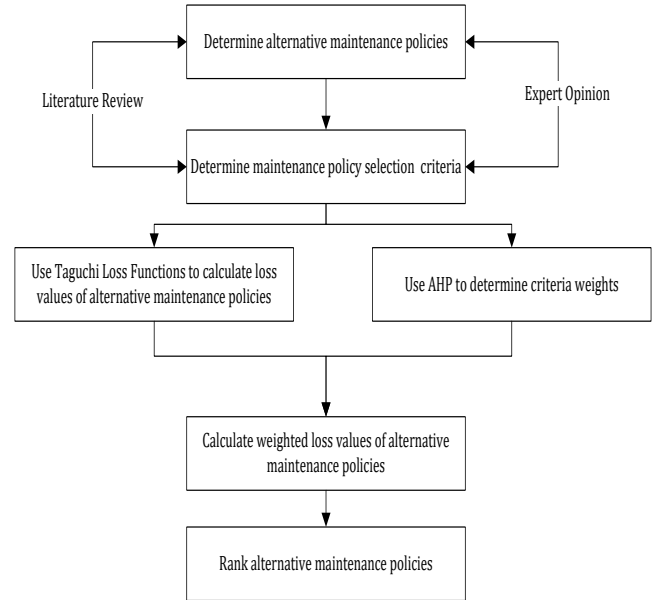


Figure 1: Working mechanism of the proposed methodology

Table 1: Pair-wise comparison scale

Intensity of Importance	Definition
1	Equally important
3	Moderately more important
5	Strongly important
7	Very strongly more important
9	Extremely more important
2,4,6,8	Intermediate judgment values

The consistency level of pair-wise judgments must be checked by calculating a consistency ratio (CR) as follows:

$$CR = \frac{(\lambda_{\max} - N)}{(N - 1)R} \quad (1)$$

where λ_{\max} is the principal Eigen value of the comparison matrix, N is the number of rows (or columns) in the matrix and R is the random index value for each N value. R value is determined using Table 2. The comparison matrix has an acceptable level of consistency if the CR value is less than 0.1.

Table 2: R values

N	3	4	5	6	7	8	9	10
R	0.52	0.89	1.11	1.25	1.35	1.40	1.45	1.49

2.2. Taguchi Loss Functions

In traditional quality control, a product is accepted if it meets pre-defined specification limits. Instead of using rigid specification limits, the loss functions developed by Taguchi [12] employ the “loss” concept. In loss functions, no loss occurs if the value of a performance measure is equal to the target value. However, a loss will occur if the value of the performance measure deviates from the target value. A quadratic function is employed in order to measure the loss [13].

Although there are many loss functions proposed by Taguchi, the following three loss functions are generally preferred in the literature: “target is the best”, “lower is better” and “higher is better”. The graphs associated with these functions are provided in Figures 2 through 4. Equations 2 through 4 present the loss equations.

“Target is the best” loss function:

$$Loss_x = c(x - t)^2 \quad (2)$$

“Lower is better” loss function:

$$Loss_x = c(x)^2 \quad (3)$$

“Higher is better” loss function:

$$Loss_x = c / (x)^2 \quad (4)$$

where c is the loss coefficient, t is the target value and $Loss_x$ is the loss value associated with a particular value of characteristic x .

2.3. Calculation of Weighted Taguchi Losses

Following the determination of Taguchi losses and criteria weights, the following equation is employed for the calculation of weighted Taguchi losses [14]:

$$WL_j = \sum_{i=1}^n w_i \cdot x_{ij} \quad (5)$$

where WL_j is the total weighted Taguchi loss of maintenance policy j for all maintenance policy evaluation criteria, w_i is the weight of criterion i and x_{ij} is the Taguchi loss of maintenance policy j for criterion i .

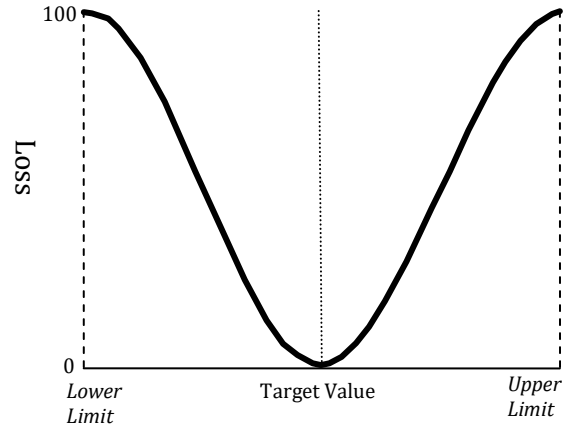


Figure 2: Target is the best loss function

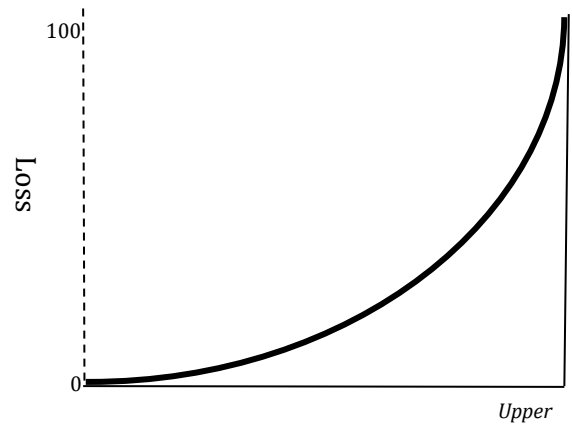


Figure 3: Lower is better loss function

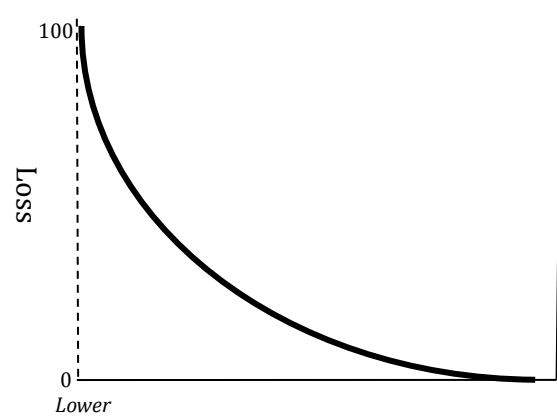


Figure 4: Higher is better loss function

3. Evaluation of Maintenance Policies for a Powder Coating Factory

The proposed methodology was applied to solve the maintenance policy evaluation problem of a powder coating factory located in Manisa. In particular, the most suitable maintenance policy for the powder coating machines of the factory were determined by considering three fundamental

maintenance policies, namely breakdown maintenance (*BRM*), preventive maintenance (*PRM*) and predictive maintenance (*PDM*). The maintenance policy evaluation criteria presented in Table 3 were used based on the literature review and the opinions of the experts working in the factory:

Table 3: Maintenance policy evaluation criteria

Criteria	References
Training Costs	[6];[15]
Production Loss Costs	[6];[15];[16];[17]
Applicability	[5];[6];[15]
Safety	[5];[6];[15];[16];[18];[17]
Hardware and Software Costs	[6];[15]
Spare Part Costs	[6];[15]

Training costs (TC) involve all costs associated with the training of maintenance personnel on maintenance procedures, tools, hardware and software. Due to the use of high-technology measurement devices, training costs of *PDM* policy are expected to be higher. *Production Loss Costs (PLC)* is the cost of production losses due to machine breakdowns. In *BRM*, this cost will be higher since this maintenance policy involves the repair of a machine when the machine breakdowns. *Applicability (A)* represents the possibility of implementing a maintenance policy. Since the current maintenance policy applied to all coating machines is *BRM*, this policy has the highest applicability. *Safety (S)* is the safety level provided by a maintenance policy. Safety level of *BRM* is expected to be lower since this maintenance policy involves the repair of a machine when a problem occurs. *Hardware and software costs (HSC)* involve the costs associated with the hardware and software required for maintenance activities. This cost will be higher in *PDM* due to hardware and software required for the continuous monitoring of machine condition. *Spare Part Costs (SPC)* involves all costs associated with spare part inventories. *BRM* has generally higher spare part costs. Since there is no planned maintenance activity in this policy, spare part inventory levels cannot be controlled effectively. Instead, spare part inventory levels are kept at maximum in order to deal with any emergent situation which may be the breakdown of several machines at the same time.

3.1. Determination of Criteria Weights Using AHP

The criteria weights were determined using AHP. The pair-wise comparison matrix of maintenance policy evaluation criteria given in Table 4 was obtained based on the opinions of the experts working in the factory. The criteria weights presented in Table 5 were obtained by employing the Eigen value method. It must be noted that *CR* value associated with the pair-wise comparison matrix is 0.02. There is no inconsistency associated with the pair-wise comparisons since the *CR* value is less than 0.1.

Table 4: Pair-wise comparison matrix of evaluation criteria

	TC	PLC	A	S	HSC	SPC
TC	1	1/2	1/4	1/3	2	3
PLC	2	1	1/3	1/2	3	4
A	4	3	1	2	5	6
S	3	2	1/2	1	4	5
HSC	1/2	1/3	1/5	1/4	1	2
SPC	1/3	1/4	1/6	1/5	1/2	1

Table 5: Criteria weights

Criteria	Weight
TC	0.101
PLC	0.160
A	0.382
S	0.250
HSC	0.064
SPC	0.043

3.2. Calculation of Loss Values of Maintenance Policies Using Taguchi Loss Functions

“Lower is better” Taguchi loss function was used for cost-related criteria (viz., *TC*, *PLC*, *HSC* and *SPC*). The other two criteria (viz., *A* and *S*) were modeled using “Higher is Better” Taguchi loss function. Target values, ranges and specification limits were determined for each criterion based on the opinions of the experts working in the factory (See Table 6).

Criteria values for each maintenance policy are provided in Table 7. The values of cost-related criteria are determined based on a scale of 1-10, 10 being the highest cost. The values of two other criteria were expressed in percentages.

Table 6: Target values, ranges and limits for the criteria

Criteria	Target Value	Range	Specification Limit
TC	Lowest	1-6	6 or higher
PLC	Lowest	1-3	3 or higher
A	100%	40%-100%	40% or lower
S	100%	70%-100%	70% or lower
HSC	Lowest	1-5	5 or higher
SPC	Lowest	1-4	4 or higher

Table 7: Criteria values for each maintenance policy

Policy	TC	PLC	A	S	HSC	SPC
BRM	4	9	100%	20%	3	6
PRM	6	6	80%	70%	4	4
PDM	8	3	50%	90%	8	2

Prior to the calculation of Taguchi loss values, loss coefficients must be determined. Specification limits given in Table 6 are used while calculating the loss coefficients. The calculation steps can be expressed for the criterion “Applicability (A)” as follows. According to Table 6, when the applicability of a maintenance policy is 40%, the loss will be 100% or 1. Based on this information, the loss coefficient can be obtained using Equation 4 as follows:

$$1 = k / (0.4)^2 \Rightarrow k = 0.16$$

The loss coefficients for *TC*, *PLC*, *S*, *HSC* and *SPC* are 0.027778, 0.111111, 0.49, 0.04 and 0.0625, respectively. Taguchi losses of alternative maintenance policies calculated using equations 3 and 4 are presented in Table 8.

Table 8: Taguchi losses of alternative maintenance policies

Policy	TC	PLC	A	S	HSC	SPC
BRM	0.44	9	0	12.25	0.36	2.25
PRM	1	4	0.25	1	0.64	1
PDM	1.78	1	0.64	0.61	2.56	0.25

3.3. Calculation of Weighted Taguchi Loss Value for Each Maintenance Policy

Weighted Taguchi loss values of alternative maintenance policies were calculated using Equation 5 (see Table 9). For instance, the weighted Taguchi loss value of preventive maintenance policy was calculated as follows:

$$WL_{PRM} = 0.101 \cdot 1 + 0.160 \cdot 4 + 0.382 \cdot 0.25 + 0.250 \cdot 1 + 0.064 \cdot 0.64 + 0.043 \cdot 1$$

$$WL_{PRM} = 1.17046$$

According to Table 9, the maintenance policy with the lowest weighted Taguchi loss value is PDM policy. Hence, this policy is proposed as the most suitable maintenance policy. If the company has financial difficulties in providing necessary education and equipment for PDM, PRM with the second lowest weighted Taguchi loss value can be implemented. The implementation of PRM policy will be less costly due to its lower training and software-hardware costs. The firm currently implements BRM policy for the coating machines. However, this policy has a very high weighted loss value and it may create safety problems like explosions or fires. That is why the company should certainly avoid implementing this maintenance policy.

Table 9: Weighted Taguchi losses of maintenance policies

Policy	Weighted Taguchi Loss
BRM	4.66673
PRM	1.17046
PDM	0.91135

It must be noted that, the integrated maintenance policy evaluation approaches discussed in the introduction section can be applied for the maintenance policy evaluation problem considered in this study. This will provide a comparison of different integrated approaches with the proposed approach, in terms of criteria weights and final evaluation results.

4. Conclusions and Future Research Directions

Higher availability of production machines can only be achieved with the implementation of a suitable maintenance policy. The determination of the most suitable maintenance policy requires the simultaneous consideration of many tangible and intangible factors. In this study, a maintenance policy evaluation methodology integrating AHP and Taguchi Loss Functions was developed. The proposed methodology was used to determine the most suitable maintenance policy for the coating machines of a powder coating company.

The proposed methodology can be applied to the maintenance policy evaluation problems faced by companies operating in other sectors. Different maintenance policy evaluation criteria and different alternative maintenance policies such as condition based maintenance can also be considered in future studies.

References

[1]Dhillon BS. *Engineering maintenance: a modern approach*. Boca Raton, CRC Press, 2002.

[2]Mobley RK. *Maintenance fundamentals*. Oxford, UK, Butterworth-Heinemann, 2011.

[3]Shafiee M. "Maintenance strategy selection problem: an MCDM overview". *Journal of Quality in Maintenance Engineering*, 21 (4), 378-402, 2015.

[4]Arunraj NS, Maiti J. "Risk-based maintenance policy selection using AHP and goal programming". *Safety Science*, 48 (2), 238-247, 2010.

[5]Zaim S, Turkyilmaz A, Acar MF, Al-Turki U, Demirel OF. "Maintenance strategy selection using AHP and ANP algorithms: a case study". *Journal of Quality in Maintenance Engineering*, 18 (1), 16-29, 2012.

[6]Emovon I, Norman RA, Murphy AJ. "Hybrid MCDM based methodology for selecting the optimum maintenance strategy for ship machinery systems". *Journal of Intelligent Manufacturing*, in press 2015.

[7]Braglia M, Castellano D, Frosolini M. "An integer linear programming approach to maintenance strategies selection". *International Journal of Quality & Reliability Management*, 30 (9), 991-1016, 2013.

[8]Gupta S, Maiti J, Kumar R, Kumar U. "A control chart guided maintenance policy selection". *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 23 (3), 216-226, 2009.

[9]Carazas FG, Souza GFM. "Risk-based decision making method for maintenance policy selection of thermal power plant equipment". *Energy*, 35 (2), 964-975, 2010.

[10]Ding S-H, Kamaruddin S. "Maintenance policy optimization—literature review and directions". *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76 (5), 1263-1283, 2015.

[11]Saaty TL. *The Analytic Hierarchy Process*. New York, McGraw-Hill, 1980.

[12]Taguchi G. *Introduction to Quality Engineering*. Tokyo, Japan, Asian Productivity Organization, 1990.

[13]Besterfield DH, Besterfield-Michna C, Besterfield GH, Besterfield-Sacre M. *Total Quality Management*. 3rd edition ed. Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 2003.

[14]Pi W-N, Low C. "Supplier evaluation and selection via Taguchi loss functions and an AHP". *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 27 (5-6), 625-630, 2006.

[15]Bevilacqua M, Braglia M. "The analytic hierarchy process applied to maintenance strategy selection". *Reliability Engineering & System Safety*, 70 (1), 71-83, 2000.

[16]Fouladgar MM, Yazdani-Chamzini A, Lashgari A, Zavadskas EK, Turskis Z. "Maintenance strategy selection using AHP and COPRAS under fuzzy environment". *International Journal of Strategic Property Management*, 16 (1), 85-104, 2012.

[17]Azadeh A, Abdolhossein Zadeh S. "An integrated fuzzy analytic hierarchy process and fuzzy multiple-criteria decision-making simulation approach for maintenance policy selection". *Simulation*, 92 (1), 3-18, 2016.

[18]Goossens AJM, Basten RJI. "Exploring maintenance policy selection using the Analytic Hierarchy Process; An application for naval ships". *Reliability Engineering & System Safety*, 142, 31-41, 2015.



Optik Akış Görüntüsü ve Bi-Lstm ile Şiddet İçeren Hareketlerin Sınıflandırılması

Ali Seydi Keçeli^{1*}, Aydın Kaya¹

¹Hacettepe Üniversitesi Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye
*aliseydi@cs.hacettepe.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 15 Eylül 2018 ve Kabul Tarihi 23 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.460257)

Öz

Otomatik hareket tanıma sistemlerine ihtiyaç, güvenlik kameralarının sayısındaki hızlı artıştan dolayı giderek artmaktadır. Hareket tanıma, bilgisayarlı görü alanında güncel bir araştırma alanı olmasına karşın şiddet içeren sahnelerin tespiti insan ve toplum güvenliğiyle de ilişkili olması sebebiyle büyük önem taşımaktadır. Optik akış video görüntülerindeki hareketlerin tespit ve modellenmesinde sıklıkla kullanılan bir yaklaşımdır. Bu çalışmada optik akış ve derin öğrenme kullanılarak şiddet içeren aktivitelerin tanınmasında kullanılabilir bir yöntem önerilmiştir. Bir video serisine ait optik akış serisinin bileşenleri birleştirilerek üç kanallı bir görüntü haline getirilmiş ve önceden eğitilmiş VGG-16 evrimsel (convolutional) sinir ağına girdi olarak verilmiştir. VGG-16 ağından elde edilen derin nitelik serileri ile bir Bi-Lstm (Bidirectional long short term memory) sınıflayıcısı eğitilmiştir. Önerilen yöntem literatürde yer alan iki farklı veri kümesi ile test edilmiş ve literatürde yer alan diğer yaklaşımlar ile karşılaştırılabilir ve daha yüksek sınıflama başarımına sahip sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Optik Akış, CNN, Derin Öğrenme, Bi-Lstm.

Classification of Violent Activities with Optical Flow Image and Bi-Lstm

Abstract

The need for automated motion recognition systems is increasing due to the rapid increase in the number of security cameras. Although motion recognition is a hot topic in the field of computer vision, the classification of violent scenes is of great importance due to its relation to human and community safety. Optical flow is often used in the detection and modeling of motion in video images. In this study, a method that can be used to recognize violent activities using optical flow and deep learning has been proposed. The components of the optical flow series of a video series were combined into a 3-channel image and pre-trained VGG-16 was input into the convulsive neural network. A Bi-Lstm (Bidirectional long short term memory) classifier has been trained with the deep quality series derived from the VGG-16 network. The proposed method was tested with two different data sets in the literature and comparable and higher classifying results were obtained.

Keywords: Optical Flow, CNN, Deep Learning, Bi-Lstm

1. Giriş

Günümüzde gelişmekte olan teknoloji ve internet ağı sayesinde, büyük miktarlarda video verisine erişim kolaylaşmıştır. Hem video içerik siteleri hem de şehir güvenlik sistemleri bağlamında şiddet içeren hareketlerin tespit ve tanınması giderek önem kazanmaktadır. Şiddet içeren sahnelere sahip videoların etiketlenmesi, şiddet içeren hareketlerin algılanması, bilgisayarlı görü alanının bir alt araştırma alanı olan hareket tanımanın bir problemi olarak kabul edilmektedir.

Benzer şekilde, çözümlenmesi hareket tanımadaki gibi bazı zorluklar içermektedir. Bu zorlukların bazıları aktörlerin değişken hareket hızları, görüntüsü birbiri üzerine örtüşen kişiler ve eylemler, kameranın hareketi, ışık ve çevresel etkenlere bağlı görsel karışıklıklar olarak sıralanabilir [1,2].

Bu makalede iki farklı derin öğrenme yaklaşımı olan transfer öğrenme ve Bi-Lstm ağlarından faydalanılarak şiddet içeren hareketlerin tespitine yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Önceden eğitilmiş VGG derin öğrenme ağından öğrenilen derin öznelik serileri ile Bi-Lstm ağı eğitilmiştir. Öğrenilmiş derin

¹ Sorumlu Yazar: Hacettepe Üniversitesi Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, aliseydi@cs.hacettepe.edu.tr

öznitelikler el ile çıkarılan özniteliklere göre daha ayırt edici olması sebebiyle tercih edilmiştir. Yöntemin test edilmesinde iki farklı açık erişimli veri kümesinden faydalanılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, önerilen yöntemin mevcut pek çok yaklaşımdan daha başarılı sonuçlar ürettiği gözlemlenmiştir.

2. İlgili Çalışmalar

Bu alanda yapılan ilk çalışmalar alev, kan gibi şiddet ile özdeşleştirilebilecek görsel öğeler ve şiddet olayına ait olabilecek seslerin tanınması üzerine kurulmuştur [3]. Clarin ve diğ. [4] video serilerinde cilt, kan ve hareket tespiti ile şiddet içeren videoları sınıflandırmaya çalışmıştır. Gong ve diğ. [5] video serilerinden elde edilen yüksek seviyeli ses özniteliklerini ve düşük seviyeli görüntü özniteliklerini birleştirmiştir. İşitsel ve görsel öznitelikleri birleştiren bir başka yaklaşım da Lin ve Wang [6] tarafından önerilmiştir. Kooij ve diğ. [7] tarafından önerilen yöntemde kişi üç boyutta takip edilmiş ve anormal davranışları tespit edilmeye çalışılmıştır. Hassner ve diğ. [8] tarafından optik akış tabanlı ViF yöntemi önerilmiştir. Bu yöntemde ilk olarak videoya ilişkin optik akış değerleri hesaplanır. Daha sonra hesaplanan optik akış değerlerinden belirli bir eşik değerinin üzerinde olan pikseller seçilerek bir ikili gösterge elde edilir. Seçilen piksellerin frekanslarından oluşturulan histogramlar ile SVM sınıflayıcısı eğitilmiştir.

Gao ve diğ. [9] ViF yöntemine yön bilgisi ekleyerek geliştirmiş ve OViF yöntemini önermişlerdir. Optik akışın x ve y bileşenleri kullanılarak açı değerleri elde edilmiştir ve ikili gösterge elde edilmesinde bu açı değerleri kullanılmıştır. Bu yaklaşımda başarıyı artırmak için ViF yönteminden elde edilen öznitelikler de kullanılmıştır. Rota ve diğ. [10] öznitelik çıkarmak için hareket yörüngelerini kullanmışlardır. Şiddet içeren etkileşimleri tespit etmek için yörünge özelliklerinden bir kod çizelgesi oluşturmuşlardır. Lloyd ve diğ. [11] kalabalığı bir doku (texture) olarak düşünmüş ve kalabalık dokusundaki değişiklikleri kullanarak kalabalık dinamiklerini modellemişlerdir. Haralick özellikleri tüm çerçeveler için çıkarılmış ve bu özelliklerin zaman içindeki değişimleri hesaplanmıştır. Önerilen bu yöntem çalışmacılar tarafından Şiddetli Kalabalık Dokusu (Violent Crowd Texture) olarak adlandırılmıştır. Arceda ve diğ. [12] ise Horn-Schunck optik akış hesaplama ve ViF yöntemini birleştiren bir yöntem önermişlerdir. Dai ve diğ. [13] şiddet algılama problemi için derin öğrenme yöntemlerini kullanmışlardır. Keçeli ve Kaya [14] transfer öğrenme ile şiddet içeren hareketleri tespit etmişlerdir. Roy ve diğ. [15] HOG değerleri ve SVM ile güvenlik görüntülerindeki şiddet içeren hareketleri tanımayla çalışmışlardır.

3. Yöntem

Önerilen yönteme ilişkin genel akış şeması Şekil-1 de verilmiştir. İlk olarak optik akış bileşenleri hesaplanmıştır. Elde edilen optik akış bilgisi kullanılarak transfer öğrenme ile her çerçeveye ait öznitelik vektörleri oluşturulmuştur. Oluşturulan bu derin öznitelik vektörleri Bi-Lstm ağına girdi olarak verilmiştir. Bu kesimde ilk olarak kullanılan optik akış yöntemi ve Bi-Lstm yaklaşımları açıklanmıştır. Sınıflama alt kesiminde ilk olarak öznitelik çıkarma işlemine ve derin özniteliklerin kullanılmasında kullanılan önceden eğitilmiş VGG-16 ağına ait bilgilere yer verilmiştir. Son olarak da elde edilen öznitelik serilerinin sınıflamasında kullanılan Bi-Lstm ağına ait bilgilere yer verilmiştir.

3.1. Optik Akış

Optik akış (Optical Flow) yöntemi, hareket kestirimi, nesne takibi, video stabilizasyonu (titreşim, hareket giderme), görüntü mozaikleme, çiftli görü (stereo vision) ile derinlik bilgisi elde edilmesi gibi işlemlerde sıklıkla kullanılan temel bir yaklaşımdır [16]. Bu yaklaşımda, piksellerin çerçeveler (frame) arasındaki değişimi gözlenip, değişimin yönü ve hızı hesaplanmaktadır. Algoritmada akışın başta sabit olduğu düşünülmemektedir ve önce yerel (piksel tabanlı) komşulara bakılmaktadır. Daha sonra temel optik akış denklemleri [1] ile bütün piksellerdeki komşular için algoritma işletilmektedir.

İki görüntü arasındaki optik akış Eşitlik-1 ile ifade edilmektedir. I_x, I_y ve I_t görüntüdeki konumsal değişimleri göstermektedir. V_x x eksenindeki akışı, V_y ise y eksenindeki akışı göstermektedir.

$$I_x V_x + I_y V_y + I_t = 0 \quad (1)$$

Bu çalışmada, optik akışı tahmin etmek için Lucas-Kanade yöntemi [1] kullanılmıştır. Bu yöntem için temel algoritma aşağıdaki gibidir.

- Önce gürültü hassasiyetini azaltmak için giriş görüntüsünde Gauss yumuşatması uygulanır.
- Yumuşatmadan sonra, konumsal türevler I_x, I_y ve I_t hesaplanır.
- Görüntüdeki her piksel için türevsel evrişim hesaplanır. p bir pikseli ve p1, ..., pn ise n adet komşu pikseli belirtmektedir. Eşitlik-2 ile t anındaki yerel görüntü akışı tahmin edilir.

$$\begin{aligned} I_x(p_1)V_x + I_y(p_1)V_y + I_t(p_1) &= 0 \\ &\vdots \\ I_x(p_n)V_x + I_y(p_n)V_y + I_t(p_n) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Eşitlik-2 matris formunda Eşitlik-3'teki şeklindeki gibi yazılabilir.

$$Av = b$$

$$A = \begin{bmatrix} I_x(p_1) & I_y(p_1) \\ \vdots & \vdots \\ I_x(p_n) & I_y(p_n) \end{bmatrix}, \quad v = \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} -I_t(p_1) \\ \vdots \\ -I_t(p_n) \end{bmatrix} \quad (3)$$

Son olarak, iki görüntü arasındaki optik akışı zamanında tahmin etmek için Eşitlik-4 en küçük kareler yaklaşımı ile çözülür. Eşitlik-4'te A^T , A matrisinin devriğidir.

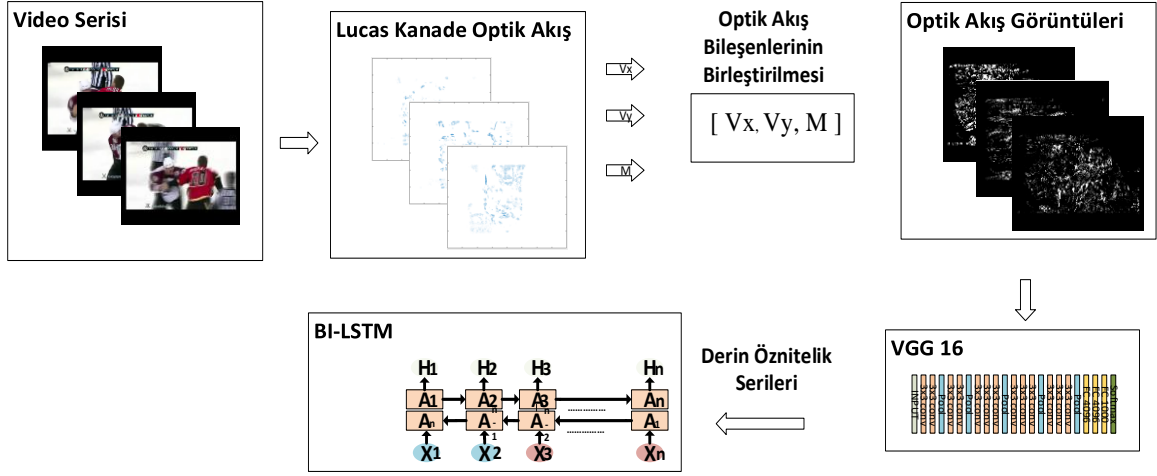
$$v = (A^T A)^{-1} A^T b \quad (4)$$

3.2. Bi-LSTM

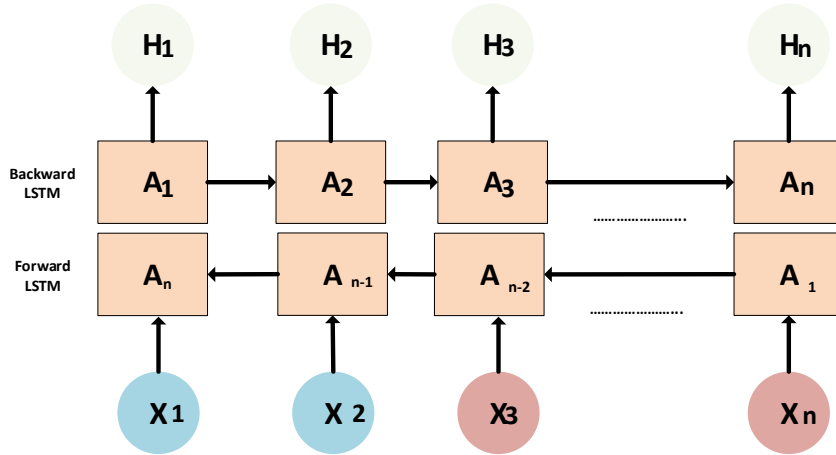
Bi-Lstm geleneksel Lstm ağlarının geliştirilmiş bir versiyonudur [17]. Bi-lstm ağları da Lstm ağlarında olduğu gibi bir çeşit gözlem serileri ile çalışan RNN'dir (Recurrent Neural Network). Klasik sinir ağlarından farklı olarak RNN'ler kendi giriş belleklerini girdinin farklı sıralarını işlemek için kullanabilirler.

Geleneksel Lstm ağlarından farklı olarak bu kez 2 farklı Lstm ağı eğitilmektedir. Birinci Lstm'de girdi olarak verilen seriler oldukları gibi kullanılır. İkinci Lstm ağı ise bu serilerin

ters çevrilmiş versiyonlarını kullanarak eğitilir. Örnek bir Bi-Lstm ağı Şekil-2'de gösterilmiştir.



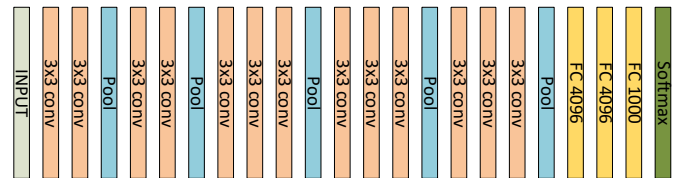
Şekil-1 Yöntemin genel akış şeması



Şekil-2 Örnek bir Bi-Lstm ağı

3.3 Sınıflama

Önerilen yöntemde ilk olarak video serisine ait optik akış değerleri elde edilmiş ve bu değerlerden x ve y eksenlerindeki hız değerleri Kesim 2.1 de belirtilen şekilde elde edilmiştir. Sonrasında büyüklük (magnitüde) değerleri birleştirilerek üç kanallı bir matris elde edilmiştir. Elde edilen üç kanallı matris bir görüntü gibi ele alınıp önceden eğitilmiş olan VGG-16 evrişimsel ağına girdi olarak verilmiştir. VGG-16 ağının katmanları Şekil-3'te verilmiştir [18].

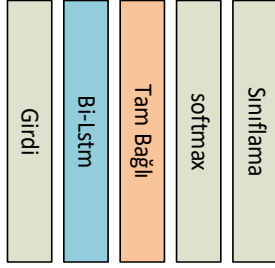


Şekil-3 VGG-16 katmanları [18]

VGG-16 ağına girdi olarak verilen her görüntü için ağın FC-7 katmanı tarafından üretilen aktivasyon değerleri öznetelik olarak kullanılmıştır. Her optik akış görüntüsü için 4096 öznetelik hesaplanmıştır. Transfer öğrenme olarak da bilinen bu işlem [19,20], veri kümelerinin küçük ve yetersiz olduğu durumlarda sıklıkla kullanılan bir yaklaşımdır. Doğası gereği sıfırdan başarılı sonuçlar üretebilen bir CNN ağı eğitmek için yüksek miktarda veri gerekmektedir. Her problem için büyük veri kümeleri oluşturabilmesi mümkün de değildir. Bu gibi durumlarda önceden eğitilmiş bir ağın bilgisinin başka bir problem için uyarlanması

etkili sonuçlar üretmektedir. Bu uyarılma işlemi iki yoldan yapılabilmektedir. Bunlardan ilki önceden eğitilmiş ağı en iyilenmesi (Fine-tuning) ya da mevcut ağı öznetelik çıkarma için kullanımıdır. Bu çalışmada ikinci yöntem kullanılmıştır. Girdiler seri olarak ele alınacağı için en iyileme işlemi yapılamayacaktır. Video serilerinden elde edilen optik akış görüntü serilerinin her elemanı için hesaplanan öznetelikler seri haline getirilerek bir Bi-Lstm sınıflayıcısı eğitilmiştir.

Bi-Lstm sınıflayıcının katmanları Şekil-4’te belirtilmiştir. Bi-Lstm ağında 4096 girişli bir girdi katmanı, 1000 kadar gizli katmanı olan bir Bi-Lstm katmanı ve sınıf sayısı kadar katmanı olan bir tam bağlı katman bulunmaktadır. Bi-Lstm ağına eğitim parametreleri ise aşağıdaki Tablo-1’de verilmiştir.



Şekil-4 Bi-Lstm ağı katmanları
Tablo 1. Bi-Lstm Parametreleri

Parametre	Değer
Gradient Threshold	1
Initial Learn Rate	1e-3
Max Epoch	300
Solver	Sdgm

4. Deneyle

Önerilen yöntem, iki farklı veri kümesi ile test edilmiştir. Bu veri kümelerinden ilki Violent Flow veri kümesidir. Bu veri kümesinde 246 adet örnek bulunmaktadır. Bu örnekler kalabalık toplumsal olaylardan alınmışlardır. Örneklerin yarısı şiddet içeren görüntülerden oluşurken diğer yarısı şiddet içermeyen normal görüntülerdir. Deneyle sırasında kullanılan 2. veri kümesi ise Hockey Fight veri kümesidir. Bu veri kümesi, şiddetin sıkça rastlandığı hokey maçları sırasında çekilmiş şiddet içermeyen 500 ve şiddet içeren 500 olmak üzere toplamda 1000 adet görüntü kaydı içermektedir.

Deneyle sırasında 5 katlı çapraz geçerlilik genelleştirme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde veri kümesi rastgele 5 ayrı parçaya bölünmekte ve 1 parça test için ayrılırken kalan parçalar sınıflayıcının eğitimi için kullanılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen her iki veri kümesine ait başarımlar sonuçları Tablo-2’de gösterilmektedir.

Tablo 2. Geliştirilen yöntemin başarımlar sonuçları.

Veri Kümesi	Sınıflama Başarımı
Violent Flow	82.6
Hockey Fight	89.9

Önerilen yöntemin Violent Flow verisi üzerinde, literatürde yer alan diğer yaklaşımlar ile sınıflama başarımları açısından karşılaştırılması Tablo-3’te verilmiştir. Önerilen yöntemin Hockey Fight veri kümesi üzerinden karşılaştırması da Tablo-

4’te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, önerilen yöntemin literatürdeki yaklaşımlar ile karşılaştırılabilir sonuçlar ürettiği gözlemlenmiştir.

Tablo 3. Yöntemlerin Violent Flow veri kümesi ile elde edilen sonuçları.

Yaklaşım	Sınıflama Başarımı
LTP [21]	71.53
Vif [8]	81.20
OVif [9]	76.80
Horn-Schunk [12]	73.75
Önerilen Yöntem	82.60

Tablo 4. Yöntemlerin Hockey Fight veri kümesi ile elde edilen sonuçları.

Yaklaşım	Sınıflama Başarımı
LTP [21]	71.90
Vif [8]	81.60
OVif [9]	84.20
Horn-Schunk [12]	79.80
Önerilen Yöntem	89.90

5. Tartışma

Bu çalışmada, derin öznetelik serileri Bi-Lstm sınıflayıcısı ile sınıflandırmıştır. Bi-Lstm kullanmanın en büyük avantajı farklı uzunluktaki girdilerin sınıflandırılabilmesine olanak sağlamasıdır. Derin öznetelik çıkarmak için önceden eğitilmiş VGG ağı kullanılmıştır. Derin öznetelikler görsel tanıma problemlerinde el ile çıkarılan (geleneksel) özneteliklere göre çok daha ayırt edici olmaktadır [22].

Deneyle sonuçları incelendiğinde, Violent Flow veri kümesi daha karmaşık görüntüler içermesinden dolayı bu veri kümesi ile yapılan deneylede daha düşük başarımlar elde edilmiştir. Bi-Lstm parametrelerinde öğrenme oranı düşük seçilmiştir. Bu seçim eğitim süresini uzatmasına rağmen daha hassas bir sınıflayıcı elde edilmesini sağlamıştır. Gizli katman sayısı 1000 olarak belirlenmiştir. Bu sayı üzerindeki değerler sınıflama başarımları üzerinde önemsiz düzeyde artış sağlamaktadır.

Önerilen yöntemin en önemli kısıtlarından birisi çevrimiçi (online) olarak, yani sürekli olarak takip edilen bir kamera üzerinde çalışmaya doğrudan elverişli olmamasıdır. Fakat farklı uzunlukta kayan pencereler kullanılarak bu problem aşılabılır. Gelen video çerçeveleri farklı uzunluktaki kayan pencerelerde tutulup önerilen yöntem ile sınıflandırılabilir.

6. Sonuç

Bu çalışmada optik akış ve derin öğrenme tabanlı bir şiddet tanıma yaklaşımı önerilmiştir. Optik akış değerlerinden elde edilen maskeler kullanılarak videoda yer alan her çerçeve için derin öznetelikler çıkarılmıştır. Öznetelik çıkarılmasında VGG-16 ağı kullanılmıştır. Önceden eğitilmiş bir derin ağdan elde edilen nitelikler görsel tanıma problemlerinde başarılı düzeyde ayırt edicidir. Elde edilen çerçeve nitelikleri peş peşe eklenerek bir nitelik serisi haline getirilmiştir. Seri haline getirilen nitelikler Bi-Lstm ağına girdi olarak verilerek sınıflandırılmıştır. Önerilen yöntem iki farklı erişime açık veri kümesi ile test edilmiştir. Derin öğrenme ağlarından çerçeve düzeyinde çıkarılan

özniteliklerin seri haline getirilmesinin sınıflama sonucuna pozitif etki ettiği gözlemlenmiştir. Optik akış değerlerinin de çerçeve düzeyinde öznitelik çıkarmada etkili oldukları gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan diğer çalışmalar ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

Kaynaklar

1. Keçeli AS, Kaya A, Can AB (2017) Depth features to recognise dyadic interactions. *Iet Comput Vis* 12 (3):331-339
2. Herath S, Harandi M, Porikli F (2017) Going deeper into action recognition: A survey. *Image and vision computing* 60:4-21
3. Nam J, Alghoniemy M, Tewfik AH Audio-visual content-based violent scene characterization. In: *Image Processing, 1998. ICIP 98. Proceedings. 1998 International Conference on, 1998. IEEE*, pp 353-357
4. Clarin C, Dionisio J, Echavez M, Naval P (2005) DOVE: Detection of movie violence using motion intensity analysis on skin and blood. *PCSC* 6:150-156
5. Gong Y, Wang W, Jiang S, Huang Q, Gao W Detecting violent scenes in movies by auditory and visual cues. In: *Pacific-Rim Conference on Multimedia, 2008. Springer*, pp 317-326
6. Lin J, Wang W Weakly-supervised violence detection in movies with audio and video based co-training. In: *Pacific-Rim Conference on Multimedia, 2009. Springer*, pp 930-935
7. Kooij JF, Liem M, Krijnders JD, Andringa TC, Gavrilă DM (2016) Multi-modal human aggression detection. *Computer Vision and Image Understanding* 144:106-120
8. Hassner T, Itcher Y, Kliper-Gross O Violent flows: Real-time detection of violent crowd behavior. In: *Computer Vision and Pattern Recognition Workshops (CVPRW), 2012 IEEE Computer Society Conference on, 2012. IEEE*, pp 1-6
9. Gao Y, Liu H, Sun X, Wang C, Liu Y (2016) Violence detection using Oriented VIolent Flows. *Image and Vision Computing* 48:37-41
10. Rota P, Conci N, Sebe N, Rehg JM Real-life violent social interaction detection. In: *Image Processing (ICIP), 2015 IEEE International Conference on, 2015. IEEE*, pp 3456-3460
11. Lloyd K, Marshall D, Moore SC, Rosin PL (2016) Detecting Violent Crowds using Temporal Analysis of GLCM Texture. *arXiv preprint arXiv:160505106*
12. Arceda VM, Ferna K, Guti J (2016) Real time violence detection in video.
13. Dai Q, Zhao R-W, Wu Z, Wang X, Gu Z, Wu W, Jiang Y-G Fudan-Huawei at MediaEval 2015: Detecting Violent Scenes and Affective Impact in Movies with Deep Learning. In: *MediaEval, 2015.*
14. Keceli AS, Kaya A (2017) Violent activity detection with transfer learning method. *Electron Lett* 53 (15):1047-1048. doi:10.1049/el.2017.0970
15. Roy PK, Om H (2018) Suspicious and Violent Activity Detection of Humans Using HOG Features and SVM Classifier in Surveillance Videos. In: *Advances in Soft Computing and Machine Learning in Image Processing. Springer*, pp 277-294
16. Bruhn A, Weickert J, Schnörr C (2005) Lucas/Kanade meets Horn/Schunck: Combining local and global optic flow methods. *Int J Comput Vision* 61 (3):211-231
17. Schuster M, Paliwal KK (1997) Bidirectional recurrent neural networks. *IEEE Transactions on Signal Processing* 45 (11):2673-2681
18. Keçeli AS, Keçeli SU, Kaya A Classification of radiolarian fossil images with deep learning methods. In: *2018 26th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), 2018. IEEE*,
19. Shie CK, Chuang CH, Chou CN, Wu MH, Chang EY (2015) Transfer Representation Learning for Medical Image Analysis. *Ieee Eng Med Bio*:711-714
20. Shin HC, Roth HR, Gao MC, Lu L, Xu ZY, Nogues I, Yao JH, Mollura D, Summers RM (2016) Deep Convolutional Neural Networks for Computer-Aided Detection: CNN Architectures, Dataset Characteristics and Transfer Learning. *Ieee T Med Imaging* 35 (5):1285-1298
21. Yeffet L, Wolf L Local trinary patterns for human action recognition. In: *Computer Vision, 2009 IEEE 12th International Conference on, 2009. IEEE*, pp 492-497
22. Keceli AS, Kaya A, Keceli SU (2017) Classification of radiolarian images with hand-crafted and deep features. *Computers & Geosciences* 109:67-74. doi:10.1016/j.cageo.2017.08.011



Developing an End-to-End Secure Emailing Add-in using Steganography

Taner Sayim^{1*}, Armagan Elibol^{2*}

¹ Department of Mathematical Engineering, Yildiz Technical University, Davutpasa Campus, 34210, Istanbul-Turkey

² Department of Mathematical Engineering, Yildiz Technical University, Davutpasa Campus, 34210, Istanbul-Turkey

(First received 14 August 2018 and in final form 23 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.453530)

Abstract

Thanks to the emergence and spread of the internet, email is one of the main and fastest communication tools in both daily and business life. The amount and the importance of data exchanged in emailing have been continuously increasing. This brings the security-related issues. To be able to protect the security of the information, there has been a need to develop innovative ways. Although most email servers are already including some measures, there could be some cases in which higher level security measures would be needed. In this paper, we propose an end-to-end secure emailing add-in using the steganographic method, which involves communicating secret data in an appropriate multimedia carrier, e.g., image, audio, and video files. The purpose of the system outlined in this paper is to implement the concept of "information confidentially" through both steganographic and cryptographic techniques. This system is integrated into one of the most commonly used commercial emailing software, Microsoft Outlook as an add-in.

Key words: Secure emailing, data hiding, steganography, software add-in

* Corresponding Author 1: (taner.sayim@intertech.com.tr) He is currently a Software Developer at Intertech Bilgi İşlem ve Paz.Tic. A.Ş. ORCID 0000-0003-4872-5994

* Corresponding Author 2: aelibol@jaist.ac.jp, He is currently affiliated with School of Information Science of Japan Advanced Institute of Science and Technology. ORCID 0000-0003-0661-9536

1. Introduction

Considering today's technology, especially social media, and communication applications, it seems that there is security besides making improvements that are of utmost importance now. In this regard, there are important methods that have been developed by companies to keep their users from suffering information confidentiality. Examples include; cryptographic methods, Secure Socket Layer (SSL), End-to-End Encryption (E2EE), Point-to-Point Encryption (P2PE). In all these methods, the aim is to prevent the information from being understood and resolved by others, and communication is ensured through the transmission of information between the sender and receiver in a form that cannot be understood directly.

There are various methods (e.g., cryptography, hashing and many others) that have been developed for data hiding in order to protect the data from unauthorized access and tampering. Steganography, which is also one of those methods, aims to hide the existence of a message and create a "covert channel" [1]. Steganography can be performed in different ways, e.g., to hide the text into the text, hide the text into the picture, hide the picture into the audio file can be given. In this paper, our aim is to propose an end-to-end securing emailing system with steganography type of hiding text in an image focused on. One of the most important and preferred communication tools in daily business life is email. That's why security plays a crucial role due to the information exchange. Our aim is to use steganography to remove the visibility of the data (by hiding email body text into an image automatically and send the image as an attachment), and cryptographic techniques to make it difficult to resolve, even if the data were obtained. For this purpose, we developed an add-in for the Microsoft Outlook platform using steganographic and cryptographic techniques to ensure the security and confidentiality of the information. With the add-in developed, a safer communication environment is provided by hiding the data inside the image. Least Significant Bit (LSB) algorithm [2] is employed with random encoding and its corresponding decoding operations accordingly

The rest of the paper is organized as follows: The next section is to provide some information about Steganography while the third section explains the secure emailing system. The final section is to draw and discuss some conclusions.

2. Steganography Overview

The word Steganography has evolved from the Greek word, meaning *covered writing*. Steganography can be defined as concealing data within another, hence hiding the presence and existence of the communicated information [3,4]. In other words, Steganography is hiding a file, message, image or video within another file, message, image or video [4,5]. In steganography, the existence of the hidden message is known by the parties (the sender and the receiver), whereas in cryptography the existence of the hidden message is visible and known by everybody. Due to that, steganography also hides the existence of the hidden message and this provides the removal of the attention coming to the hidden message. For this reason, while the detection and decoding of steganography are complex, the analysis of cryptography is complex, but it is easy to detect [4-6]. The main difference between steganography and cryptography is that cryptographic methods aim to protect the

content of the text, while steganography aims to hide the content [7,8,9]. There are three types of Steganographic protocols used namely, Pure, Secret Key and Public Key Steganography [7,8]. In this paper, Secret Key Steganography is used. This method relies on the prerequisite of exchange of a secret key (stego-key). Secret key Steganography uses stego-key while embedding the secret message. Only the ones who know the secret key can reverse the process and read the secret message.

An effective steganographic framework should have the following desired characteristics [5,8,10]:

Secrecy: Hidden data should not be extracted without knowing the secret key (stego-key).

Imperceptibility: Hidden data should cause major changes in the medium in which it is hidden. Hiding procedure should be done in such a way that it should cause any suspicion.

High capacity: It should be possible to hide data as long as possible.

Resistance: Hidden data should be preserved and resistant to the changes done in the host medium, for example by some lossy compression scheme.

Accurate extraction: Hidden data should be extracted both reliably and accurately when needed [5].

The pipeline of the hiding text into an image is given in Fig. 1 below.

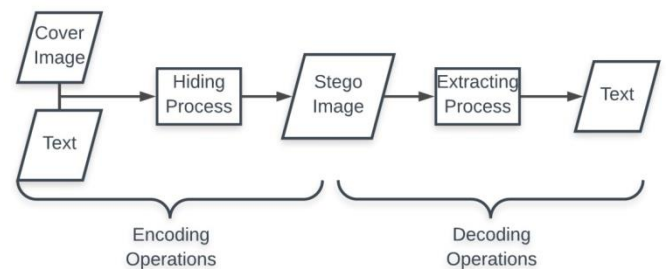


Fig. 1 The pipeline of the Steganography process

The cover image is the image where the text (or data) will be stored hidden. The text is the data to be hidden. Stego image is the image in which the text is already stored. The idea of steganography is the way in which the bits of text are hidden in the picture bits. The data to be stored in steganography is hidden in the pixel density of the image. The type of hiding of the stored data depends on the image type. For example, in RGB images, 1 pixel consists of 3 bytes (red, green, blue) and in 1-pixel 3-bit text data can be stored. This hiding can be done according to various algorithms. In this paper, the LSB insertion algorithm is used. In LSB, the bit is called the least significant bit is the last bit of a byte. If we consider 8-bit architecture, the contribution of the 8th bit can be maximum 1. The LSB algorithm works by replacing the bits of the text with the LSB bits of the host image. For example, RGB images have three LSB bits per pixel. This means that three bits data can be stored in one pixel's LSB bits. This algorithm can be used in sequential or random order. It is the most commonly used steganography algorithm because of its ease of use. Also, it is the easiest algorithm to decode. The sequential way of processing can be seen in Fig. 2.

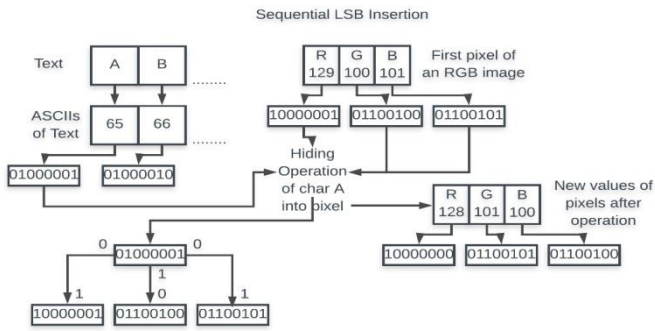


Figure 2 Sequential LSB Insertion

Let imagine that the letter A is to be hidden into a pixel value in Fig. 2. The letter A is first converted to ASCII code. The ASCII counterpart of A is 65 that is 01000001 in bits. The first element of this sequence, 0, will replace the LSB bit of the red value of the pixel. After this process is finished, the sequence goes to the second bit of A, 1, to process and continues. no change is made.

3. Secure Emailing Software Tool as Add-in

The goal is to provide a software tool which does hide email body text in an image selected by the user and email the stego image to the recipient as an encoding part and to extract the hidden message from the stego image as a decoding part. This tool developed as an add-in to facilitate and quicken its usage comparing to a desktop application. Our software maintains its own server in which user login and email transaction information are kept encrypted. Each time encoded email is sent by using the developed add-in, a single transaction data (from/to and time) is inserted into the database in the server and this information is also used as stego-key. This tool is developed as an add-in to Microsoft Outlook platform, which is commonly used as an emailing software. Visual Studio Tools for Office (VSTO) is used for development. Our tool is composed of different parts, Login and Membership, VSTO Ribbons and Task Pane to show hidden text.

Login and Membership: Our tool requires an additional login/sign-up a part different from the email account. This is to add an extra security level. The user information is kept in a database on the remote server. Exemplary screens are given in Fig. 3.

VISTO Ribbons: These are the main icons to use the proposed tool in this paper. An example is provided in Fig.3.

Data hiding (Encoding) process:

The pipeline of the process is outlined in Fig. 4. The input text can be either typed manually as email body text or a separate text file. In order to increase the security level, the text is first converted to Base64 representation as it is also commonly used in Email servers. To use the Base64 encryption algorithm, the input text must first be normalized. There are sixty-four characters in total in the Base64 encryption algorithm. Fifty-two

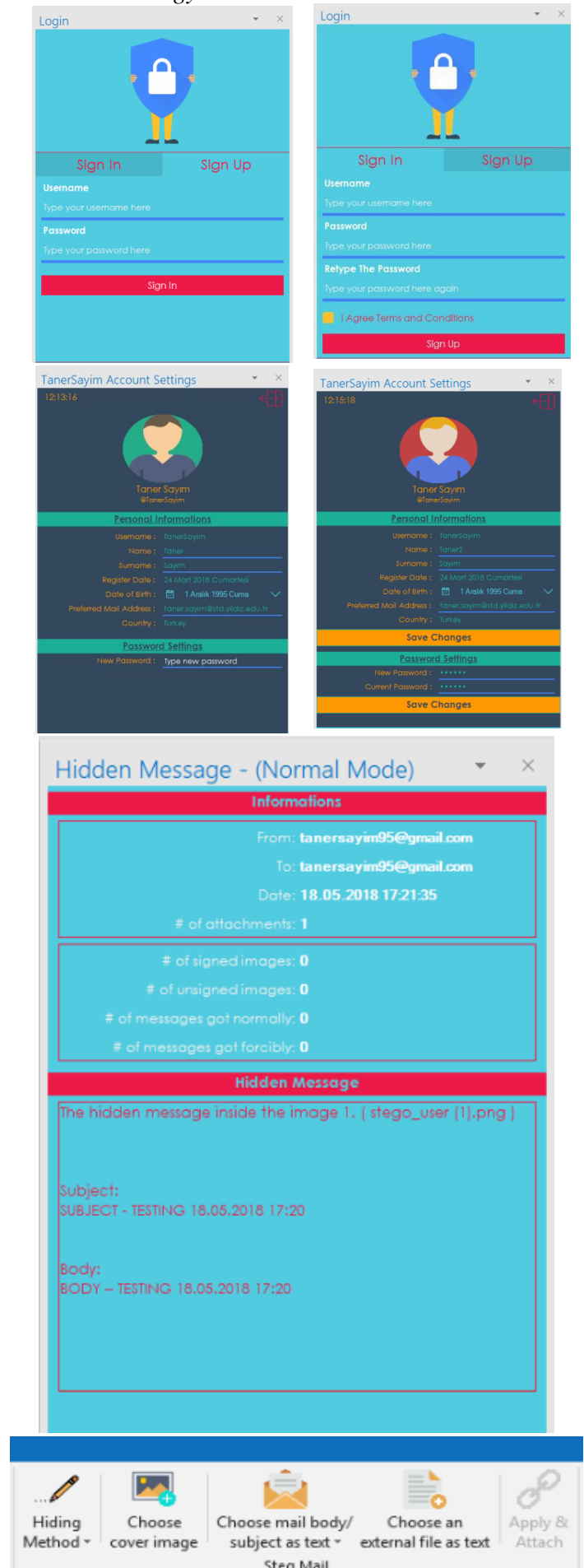


Fig. 3 Exemplary Screens from the add-in

of them are the lower and upper letters, ten of them are numbers and the remaining two are “+” and “/” characters. In order to encrypt any text with Base64, the characters of the text must be one of the 64 characters mentioned above. Each character of the given text is examined individually. If the current character is in the Base64 characters list, it is not normalized as it is already normal for Base64. The character in the normalization process is first found in the ASCII list. Then it is replaced between the “+” and “/” patterns. After concatenating all of these, the result will look like “+/. . ./+”. Here the “. . .” part is the ASCII counterpart of the character which is being normalized. As an example, the word “TÜRKİYE” is to be normalized. Here, the letters T, R, K, Y, and E are already in Base64; however letters Ü and İ must be normalized. After the normalization process, "TÜRKİYE" word

turns into "T+/220/+RK+/304/+YE " which is suitable for Base64. After normalizing the text, the Base64 algorithm can be applied to encrypt the text. For example, "T+/220/+RK+/304/+YE" will turn into "VCsvMjIwLytSSysvMzAOLytZRQ==" under the UTF-8 charset. The next step is to parse and shuffle this Base64 string into bits. Let imagine a Base64 string like “abc”. If we consider bits representation of ASCII counterparts of each char, it would be; “011000010110001001100011”. This is the binary format to be shuffled. This binary text will be shuffled randomly with the seed value generated by the seed value generator function which can be seen in Figure 5.

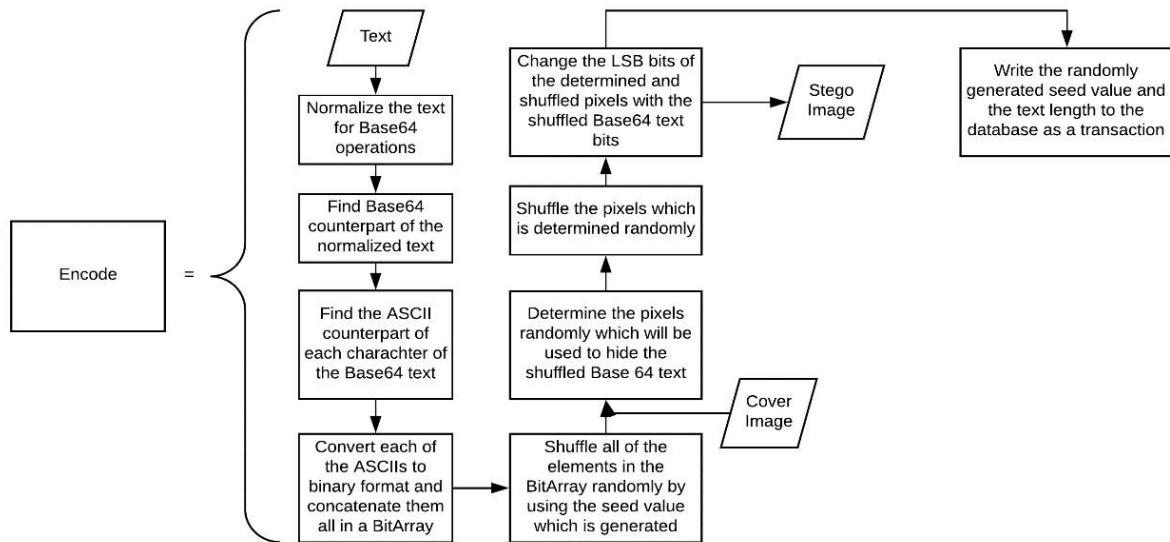


Fig. 4. The pipeline of the encoding process.

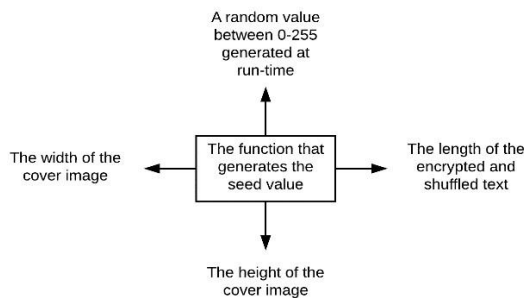


Fig.5. The seed generator function inputs

After shuffling of the location of each index by using the generated seed value, the new array of bits would be “01001010010111010111110”. Afterward, firstly octal blocks are reunited and three ASCII integers are obtained. Then finding the text counterpart of these ASCII integers, the output would be “J]~”. This is what is obtained at the end of the encryption process. Bit representation of this value will be hidden in the image. Now, the process of preparing the picture will be detailed: How many pixel values are needed to change is calculated before the hiding process starts. E.g., if the string of 27 characters is going to be hidden, this is $27 \times 8 = 216$ bits total. This means a total of $216/3 = 72$ pixels in RGB images. Therefore, in the image, 72 pixels are randomly selected. Before

selecting random pixels, the image is divided into parts. An equal number of pixels from each part is randomly selected. The reason for this is the more balanced distribution of a possible (color) change (due to the modification in RGB values) in the image. As in the text scenario, the seed value is used for the selection of pixel positions in each divided part. The pixel positions coming from different part of the image are shuffled again to ensure that bits of the string are randomly assigned in different parts of the image.

After all these operations, some information must be stored in the database stored in the server (which is different from the mail server) for decoding. These; the automatically assigned transaction identification number, the sender's username, the mail addresses of the sender and receiver, the transmission time of the mail, the randomly generated seed value, the length of the text and the conversation index unique to each mail.

Data Reading (Decoding) Process:

Decoding process checks first whether there is a transaction related to the current mail item or not. If it finds a corresponding record in the database, it retrieves the content of the record. With this information, the images in the mail attachments are tried to be decoded. To explain this process in more detail; the information obtained from the database is random seed value and text length information. The first thing to do is to divide the picture into parts and select an equal number of pixels from each region in which data is hidden during encoding part using the

random seed value and shuffling algorithm. Iteration is performed on the actual sequence obtained and all the bits required to be obtained according to the text length information are obtained. These bits are stored in a BitArray and then read into octal blocks and converted to ASCII. They are then converted to characters. This is the text shuffled Base64 string. What it is needed is to get the actual Base64 string from this shuffled Base64 string, just as it was done with pixels. Here is an algorithm similar to the algorithm that is employed for the pixel. The actual Base64 string is obtained through the function, which takes a random seed value as a parameter. First, this shuffled Base64 string is parsed into bits. And each one is stored in a one-dimensional array of BirArray. The next thing to do is to

reorder the bits inside this BitArray by the generated random value. First, this shuffled Base64 string is parsed into bits. And each one is stored in a one-dimensional array of BitArray. The next thing to do is to reorder the bits inside this BitArray by the generated random value. The sorted bits are the text before the shuffle. And by reading these bits in octal blocks, we find the ASCII equivalents and then the character equivalents. At the moment we have the Base64 string. Now we will solve this with a decoding algorithm that decodes Base64. After decoding the Base64 string, the incoming string is the normalized version of the actual text. We normalize back this and we find the actual text.

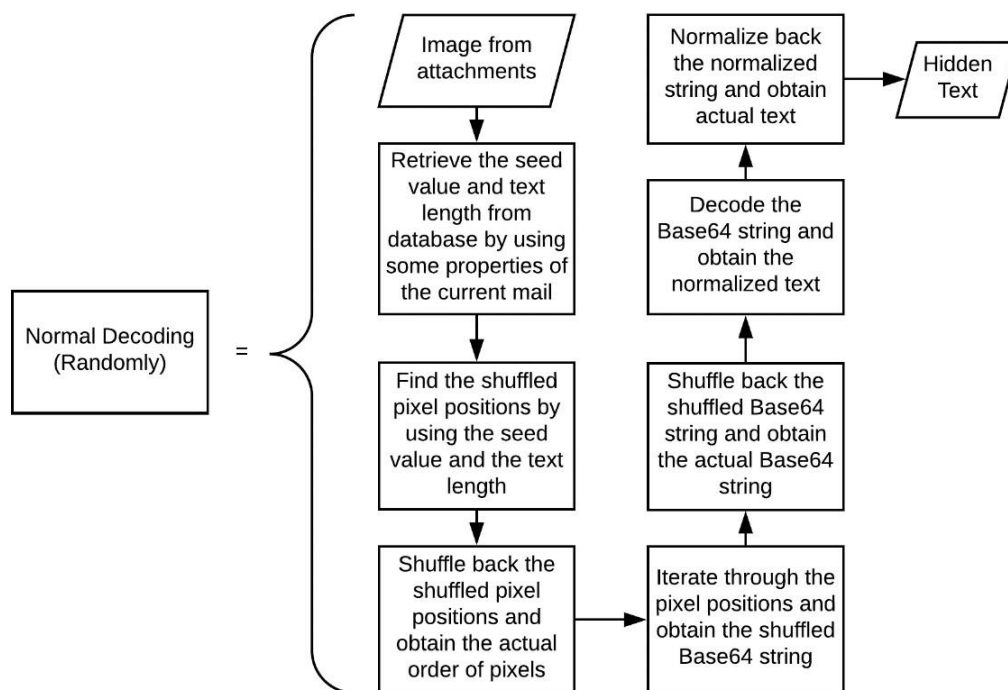


Figure 6. The pipeline of the decoding process

4. Conclusions and Future Work

Lately, the importance of preserving data has become a more important point than in the past. This is due to the widespread use of the internet and the increase in the size of the data. The data size expressed in kilobytes years ago is expressed in terabytes today. This leads people who are dealing with data security to produce new techniques and algorithms for the preservation of data. Steganography and cryptography are the best examples of these techniques. With the development of information technologies, significant developments have been made in these two areas. If we briefly compare these two; while the detection and decoding of steganography are complex, the analysis of cryptography is complex, but its detection is easy. This creates a possible suspicion for cryptography. This shows us that if steganography is used effectively, it would provide better results in terms of security. However, the combination of these two for more effective protection gives more effective results.

Recently, with the widespread use of cameras and the increasing use of camera phones, the number of pictures

circulating on the internet has increased. This increase has also indirectly increased the use of image data. An example of this is image steganography. Images are used as cover data in the image steganography field. There are many algorithms and techniques developed in this area. One of these is the LSB insertion technique which is used in the project. This technique is the most preferred technique with ease of application. But the solving is also pretty easy. The LSB method used in this paper was implemented in randomly writing on PNG image files.

The add-in proposed in this paper was carried out in order to provide a more secure mail communication. With this add-in, users can send and receive steganographic images to each other. Our program allows users to encode and decode with a single keystroke. The add-in works on the Microsoft Outlook program. Due to the usage of randomness appear in both text reordering and pixels selection steps in the hiding stage,

The implementation of steganography in the paper consists of two different parts; encoding and decoding processes. Encoding and decoding processes apply randomly encoding-decoding to increase the security level.

There are a few areas where the software can be developed further. With the integration of the JPEG DCT algorithm, the

dependency on the PNG in the project will cease to exist, and users will be offered a new option. In addition, ready-made images can be integrated into the add-in. So the user can quickly select from ready-made images without having to select a specific image. In addition, the use of more than one image while encoding is done, and the subsequent merging of these images will also increase security. A new mapping algorithm can be developed cryptographically instead of Base64. In addition to the algorithmic enhancements, if the add-in is integrated into other platforms, users will be relieved of being dependent on the Microsoft Outlook program. For example, with an add-in to Microsoft Outlook Mobile, users will be able to do the same things they do on their smartphones.

Acknowledgments

The work in this paper was supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) with grant number 1919B011701791 entitled "Steganografik Tekniklerle Güvenli E-Posta İletişim Sistemi"

References

1. Kaushal, Singh V.P., Bamal R. (2013). Steganography: A Modern Day Art and Science For Data Hiding, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 2(4), 9-14
2. Gupta, Shailender, Ankur Goyal, and Bharat Bhushan. "Information hiding using least significant bit steganography and cryptography." *International Journal of Modern Education and Computer Science* 4.6 (2012): 27.
3. Johnson N.F., Jajodia S. (1998). Exploring Steganography: Seeing the Unseen, *IEEE*, 31(2), 26-34
4. Zielińska, E., Mazurczyk, W., & Szczypiorski, K. (2014). Trends in steganography *Communications of the ACM*, 57(3), 86-95
5. Sheelu, Ahuja, B., (2013), "An Overview of Steganography", *IOSR Journal of Computer Engineering*, 11(1), 15-19.
6. Rana M.S, Sangwan B.S., Jangir J.S. (2010). Art of Hiding: An Introduction to Steganography, *International Journal of Engineering and Computer Science*, 1(1), 11- 22.
7. Jammi Ashok, Y. Raju, S. Munishankaraiah, K. Srinivas "Steganography: An Overview" in *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(10), 2010.
8. K.P.Adhiya and Swati A. Patil, Hiding Text in Audio Using LSB Based Steganography, *Information and Knowledge Management*, 2(3), 2012.
9. Pratap Chandra Mandal, Modern Steganographic technique: A survey, *International Journal of Computer Science & Engineering Technology (IJCSET)*, 2012.
10. Rout, H., Mishra, B.K., Pros, and Cons of Cryptography, Steganography, and Perturbation techniques, *IOSR Journal of Electronics and Communication Engineering*, 76-81, 2014.



İstanbul'da Bir Raylı Sistem Tesisi'ne Ait Harmonik Analizi ve Çözüm Önerileri

Pelin Fidan¹, Hüseyin Akdemir^{1*}, Bedri Kekezoğlu¹, İsmail Adıyıl²

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, İstanbul-Türkiye

² Metro İstanbul Anonim Şirketi, İstanbul-Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 6 Ağustos 2018 ve Kabul Tarihi 23 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.451124)

Öz

Demiryolu taşımacılığının talep artışı nedeniyle yayılımı, hem yolcu hem de yük naklindeki sayısız avantajından dolayı zamanla ivmelenmiştir. Trafik sıkışıklığını gidermesi, yüksek kapasitede yolcu ve yük taşınabilmesi, konfor, yüksek hız ve güven sağlanması gibi birçok avantajı bulunan raylı ulaşım sistemleri, Türkiye'de de önemli bir yer edinmiştir. Bu avantajlarının yanında her geçen gün önemi ve yayılımı giderek artan raylı sistemlerin elektrik şebekesi üzerine istenmeyen bir takım olumsuz etkileri de bulunmaktadır. Bu çalışmada, raylı sistemlerde karşılaşılan en önemli güç kalitesi problemlerinden olan harmonikler üzerine yoğunlaşmıştır. Gerçek raylı sistem verileri doğrultusunda, bilgisayar ortamında model oluşturulmuş ve bu modelin harmonik analizi gerçekleştirilmiştir. Model ETAP programı üzerinde oluşturulmuş ve yük akışı ile harmonik analizleri sonuçları gerçek ölçüm sonuçları ile karşılaştırılarak modelin yüksek doğrulukla çalıştığı ispatlanmıştır. Sonrasında sistem üzerindeki harmonik probleminin çözümüne yönelik öneriler getirilmiş, bu öneriler simülasyon ortamında denenmiş ve önerilen çözümler ile harmonik sorunun hangi oranda giderildiği elde edilen bulgular ile sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Raylı sistemler, güç kalitesi, harmonikler, ETAP.

Harmonic Analysis and Solution Suggestions for a Railway System in Istanbul

Abstract

The expansion of railway transport due to demand growth has accelerated over time due to the numerous advantages of both passenger and cargo. Resolve traffic congestion, can be carried in passenger and cargo capacity, comfort, speed and confidence with many advantages such as the provision of rail transport systems, has acquired an important place in Turkey. In addition to these advantages, there are some undesirable negative effects on the electric network of the railed systems, which are increasing in importance and spread every passing day. In this work, the most important problems encountered in rail systems are concentrated on harmonics, which are quality problems. In the direction of realistic system data, a model is created in computer environment and harmonic analysis is performed. The model is built on the ETAP program and it is proved that the model works with high accuracy by comparing the results of the load flow and harmonic analysis with the actual measurement results. Subsequently, proposals have been made for solving the harmonic problem on the system. These suggestions have been presented in the simulation environment with the solutions that have been tried and proposed and the findings on which harmonic problem has been eliminated.

Key words: Railway systems, power quality, harmonics, ETAP.

¹ Sorumlu Yazar: Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, İstanbul-Türkiye, hakdemir@yildiz.edu.tr

1. Giriş

Raylı sistemler, yapıları ve gelişmiş bir şebeke ağına sahip olmaları nedeni ile güç kalitesi parametreleri üzerinde ciddi etkileri olan yükler olarak sayılabilmektedir. Bu etkilerin en başında da harmonik bozulmalar gelmektedir. Çünkü harmonik bozulmaların neden olduğu etkiler sonucunda sistemde aşırı ısınmaların meydana gelmesi, trafo ile hatlarda ekstra kayıplar, röle gibi koruma ekipmanlarının arızalanması veya istenilen şekilde koruma yapamaması, generatörlerde titreşim ile gürültü oluşması ve sistemin kararsızlığı gibi istenmeyen durumlar ile karşılaşmaktadır (Jafarikaleybar vd., 2016). Bu etkileri azaltarak güç sistemini daha kararlı hale getirebilmek amacıyla her geçen gün bilim insanları birçok çözüm yöntemi sunulmakta ve pratiğe aktarılmaktadır. Dolayısıyla literatürde raylı sistemlerin elektrik şebekesine harmonikler yönüyle etkileri ve bunların ortadan kaldırılmasıyla ilgili bir takım çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmalar da genel olarak farklı güç dönüştürücülerinin kullanılması ya da farklı filtre tasarımlarının kullanılması durumunda harmonik içerikteki azalmanın analizi üzerine yoğunlaşmıştır.

Farklı yapıdaki trafoların harmonikler üzerine etkisi incelendiğinde, ortak fazlı CER sisteminde uygun bir IM transformatörü ile bir AC-DC-AC kompanseörü kullanıldığında yük akımının toplam harmonik bozulmasının 38.33% değerinden 4.73% değerine indiği ve IM trafosunun diğer özel bağlantılı trafolardan üstün olduğu gözlemlenmiştir (Fathima ve Karthikeyan, 2016). Diğer taraftan, aynı sistem için kompanzasyon stratejisinin değiştirilmesiyle birlikte de harmonik içeriğin elemine edilebileceği sonucuna varılmıştır (Antonopoulos vd., 2016; Zhang vd., 2016; Song vd., 2016). Bu tür çalışmaların temel çıkışı noktası harmonik akımların oluşma sebepleri ile kurguladıkları kompanzasyon mekanizmalarının analizidir. Bu doğrultuda V/v bağlantılı (açık üçgen bağlantılı) bir CER güç kaynağı sisteminde demiryolu statik güç kondisyoneri (RPC) kullanılıp farklı kontrol stratejileri belirlenmiş, önerilen stratejiler analiz, simülasyon ve deneylerle doğrulanmıştır.

Filtre tasarımı konusunu ele alan (Yousefi vd., 2017) hibrit bir filtre yapısı tasarlanmış, 25 kV'luk bir sistem üzerinde simülasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Önerilen modelin sadece sistemin toplam harmonik bozulmasını (THB) azaltmakla kalmadığı aynı zamanda demiryolu ilk hareketi için gerekli olan reaktif gücü de kompanze ettiği görülmüştür. Benzer şekilde (Hu vd., 2015) tarafından bir Hibrit Güç Kalitesi Kontrol Sistemi (HRPQC) tanıtılmıştır. HRPQC'nin en belirgin özelliği hibrit kompanzasyon şemasını adapte ederek ana transformatörün olduğu aktif sisteme, diğer düşük güçlü yüksek frekanslı trafolarla gerek duyulmadan entegre olabilesidir. Önerilen sistemin harmonik bastırma mekanizması ve rezonans karakteristikleri incelenmiş, simülasyon ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile sistemin maliyet, alan ve kurulum açısından etkinliği doğrulanmıştır. Bu sistemin gelişmiş bir versiyonu (Lao vd., 2015) tarafından tasarlanmış ve bu yeni tasarım ile ilk maliyetler ve anahtarlama kayıplarının da azalacağı öngörülmüştür. Gelişen teknolojiyle birlikte farklı filtre tasarımları ile harmonik içeriklerin istenilen ölçüde düşürülmesine teknik olarak imkan sağlayan çalışmalar mümkün olmuştur (Roudsari vd., 2016; Wang vd., 2017; Pang vd., 2016).

Literatürde yer alan bu çalışmalardan hareketle, Türkiye'de

raylı ulaşım sistemlerinin en yoğun şekilde kullanıldığı İstanbul'da da, bu sistemlerin elektrik şebekesine olan etkisinin analiz edilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda gerçekleştirilen bu çalışmayla birlikte Metro İstanbul A.Ş.'ye ait gerçek bir raylı sistem merkezi ele alınarak güç kalitesi bakımından analiz edilmiştir.

Sistem, ETAP yazılımı üzerinde gerçek değerler baz alınarak modellenmiş ve elde edilen sonuçların gerçeğe yakınlığı incelenmiştir. Modelin yüksek doğrulukla sonuç verdiği görüldükten sonra harmonik analizi yapılmış ve kullanılabilir iki farklı yöntem aracılığı ile ele alınan güç kalitesi probleminin önemli bir ölçüde giderileceği öngörülmüştür. Önerilen yöntemler de ETAP programındaki model üzerinde denenmiştir.

2. Raylı Sistemlerde Harmonikler

Raylı ulaşım sistemi özelinde ele alındığında, harmonik bozulmalara neden olan ekipmanlar doğrusal olmayan yükler, CER transformatörleri, darbeli doğrultucular, aydınlatma ve turnike sistemlerinde yoğun olarak kullanılan elektronik kartlar olarak gösterilebilir.

Günümüzde özellikle kent içi ulaşımında önemli bir rol oynayan raylı sistemlerin, elektrik dağıtım şebekesine bir takım olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Bu etkilerin başında da harmonik bozulmalar gelmektedir. En genel haliyle harmonikler, doğrusal olmayan yüklerin varlığı nedeniyle gerilim ve akım dalga şekillerinin sinüzoidal formdan saparak bozulması olarak tanımlanır. AC sistemdeki bu harmonikler, temel frekansın tamsayı katında oluşan ve temel dalga formundan daha az genliğe sahip olan bileşenlerdir. Bu nedenle hem gerilim hem de akımın dalga şeklindeki bozulmalara bağlı olarak gerilim ve akım için ayrı ayrı harmonik analizleri yapılabilir. Ancak elektriksel yüklerin şebekeden çekilen akımın dalga şekli üzerine doğrudan etkisi vardır. Bu nedenle sisteme bağlanan yüklerin, harmonikler açısından şebekeye etkileri incelenirken, yüklerin çektiği akımlar esas alınarak analiz yapılır. Bu doğrultuda, bu çalışmada ele alınan tesisin akım harmonikleri dikkate alınmıştır.

Matematiksel olarak akım harmonikleri için Fourier serisi yardımı ile,

$$i(t) = i_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (\sqrt{2} I_n (\sin n\omega t + \phi_n)) \quad (1)$$

eşitliği yazılabilir. Burada, ω açısal frekansı, n harmonik mertebesini, i_0 akımın DC bileşenini, I_n ile ϕ_n ise sırasıyla n . harmonik akım bileşeninin efektif değeri ile faz açısını göstermektedir. Bölüm 2.1'de genel olarak harmonikler ile ilgili tanımlamalar ve bu tanımlamalarla ilgili standartlara yer verilmiştir.

2.1 Harmonik Limitleri

Güç sistemi üzerindeki harmonik bozulmanın miktarı "Toplam Harmonik Bozulumu (THB)" ve "Toplam Talep Bozulumu (TTB)" kavramları ile ifade edilmektedir. Akım harmonikleri için bu tanımlamalar sırasıyla Eşitlik (2) ve (3) ile verilebilir (EPDK, 2017);

$$THB = \frac{\sqrt{\sum_{n=2}^{40} I_n^2}}{I_1} \quad (2)$$

Çizelge 1. Akım harmoniklerinin ve TTB değerlerinin yüzdesel olarak sınır koşulları

Tek Harmonikler						
I_{sc}/I_L^*	<11	$11 \leq h < 17$	$17 \leq h < 23$	$23 \leq h < 35$	$35 \leq h$	TTB
<20	4.0	2.0	1.5	0.6	0.3	5.0
$20 < 50$	7.0	3.5	2.5	1.0	0.5	8.0
$50 < 100$	10.0	4.5	4.0	1.5	0.7	12.0
$100 < 1000$	12.0	5.5	5.0	2.0	1.0	15.0
>1000	15.0	7.0	6.0	2.5	1.4	20.0

Çift harmonikler, kendinden sonraki tek harmonik için tanımlanan değerin %25'i ile sınırlanmıştır.

$$TTB = \frac{\sqrt{\sum_{n=2}^{40} I_n^2}}{I_L} \quad (3)$$

Bu eşitliklerde ifade edilen I_L parametresi, maksimum yük akımı olarak tanımlanmaktadır. I_L değerinin, pratik uygulamada nasıl belirleneceği TTB ile THB değerlerinin hangi sınırlar içerisinde kalacağı ülkemizde şebekeye bağlı yüklerin tabi olduğu Elektrik Dağıtım ve Perakende Satışı'na İlişkin Hizmet Kalitesi Yönetmeliği'nde atıf yapılan IEEE 519-1992 numaralı standartta belirtilmiştir (EPDK, 2017; IEEE, 1992). Bu standarda istinaden I_L , ölçülen ana bileşen akımının efektif değerinin 15 veya 30 dakikalık ortalamaların maksimumu şeklinde tanımlanmıştır. Elektrik Dağıtım ve Perakende Satışına İlişkin Hizmet Kalitesi Yönetmeliği'nde, hem harmonik dereceleri için, hem de TTB bozulumu için sınır değerler tanımlanmıştır. Bu değerler Çizelge 1'de sunulmuştur. Çizelge 1'de belirtilen sınır değerleri tek sayılı harmonikler için verilmiş, çift sayılı harmonikler ise kendilerinden sonraki tek harmonik için tanımlanan değerin %25'i ile sınırlanmıştır. Harmonik ölçümler için yapılan değerlendirmelerde, dağıtım şebekesi ile kullanıcı arasındaki elektriksel bağlantı noktası ortak bağlantı noktası (PCC) olarak ifade edilir. Tablo 1'de ifade edilen I_{sc} parametresi de PCC'ye ait kısa devre akımı olarak tariflenir.

Harmonik sınırları ile ilgili bir diğer önemli nokta da Çizelge 1'de belirtilen sınır koşullarının aşılmasına Elektrik Dağıtım ve Perakende Satışına İlişkin Hizmet Kalitesi Yönetmeliği'nde atıf yapılan IEEE 519-1992 standardında belirli sürelerde izin verilmektedir. Şöyle ki, IEEE Std.519-1992 standardı belirtilen sınır değerlerin, normal işletme koşullarında sürekli olarak 1 saatten (60 dakika) fazla geçilmesini ve normal işletme koşulları haricindeki kısa süreli geçici (anlık) durumlarda ise sınır değerlerin 1,5 katının aşılması gerektiğini tavsiye etmektedir. Dolayısıyla, uygulamada yapılacak olan harmonik analizlerinde bu duruma göre bir değerlendirme yapılması gerekmektedir.

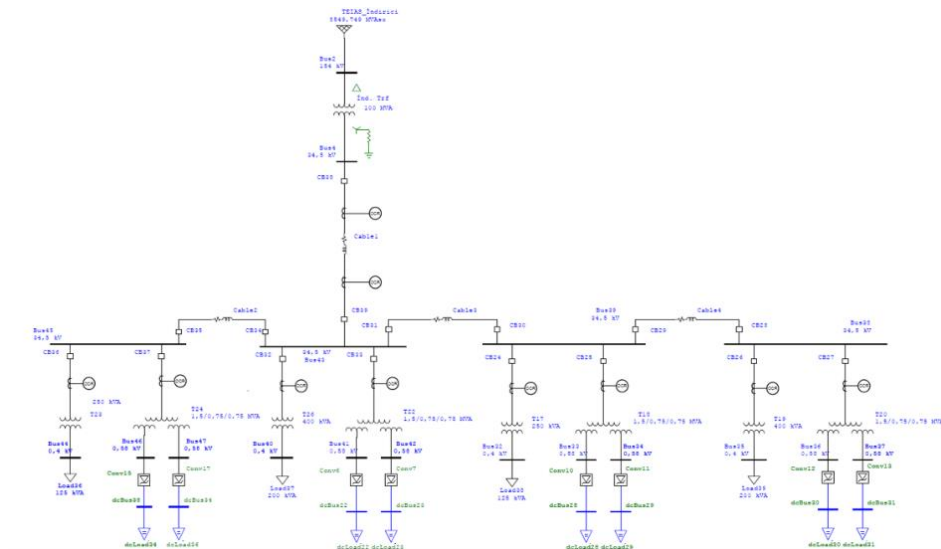
3. Gerçek Bir Raylı Sistem Tesisinin Modellenmesi ve Harmonik Analizi

Bu bölümde ETAP programından faydalanılarak, bir raylı sistem istasyonunun gerçeğe uygun olarak modellenmesi, harmonik analizinin yapılarak, darbeleri doğrultucuların darbe sayısının değiştirilmesi ve harmonik filtre eklenmesi yöntemlerinin, mevcut raylı sistemin harmonik bozunumu üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3.1 Sistem Modellenmesi

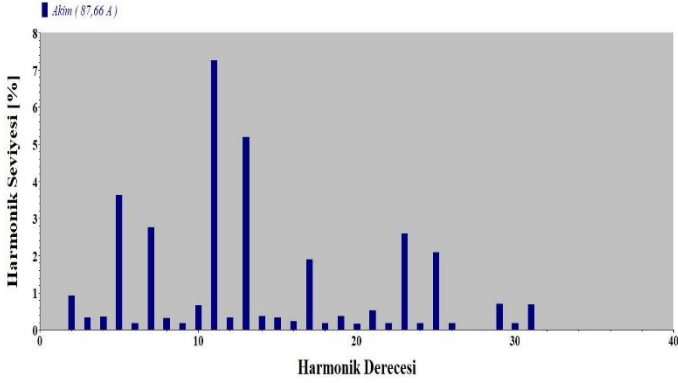
Sistem modellemesi aşamasında, baralar, branşlar ve makine verilerin ayrı veri düzenleyicilerinde modellenmesi, kullanıcının ortak veri tabanında çalışmasına olanak sağlar. Harmonik Analizi modülü ile çeşitli güç sistem elemanları ve cihazlarının, harmonik kaynaklarının varlığı durumundaki frekans bağımlılığı, lineer olmama vb. karakteristikleriyle birlikte doğru bir biçimde modellenebilmektedir.

Ele alınan sistemin ETAP programında oluşturulan tek hat Şeması Şekil 1'de verilmiştir. Bu tek hat şemasına göre, TEİAŞ Atışalanı 380/154/34,5 kV İndirici merkezden alınan enerji raylı sistemin enerjisini sağlamaktadır. Sistemde, iç ihtiyaç yüklerinin beslendiği 34,5/0,4 kV gerilimli ve 250 kVA ile 400 kVA güçlerinde yardımcı güç trafoları mevcuttur. Cer yükleri ise 1,5 MVA gücünde üçgen ve yıldız olmak üzere çift sekondere sahip CER trafoları üzerinden doğrultucular vasıtasıyla beslenmektedir. ETAP programı üzerinde CER trafolarının yüzde empedans, X/R oranı gibi değerleri gerçek değerler baz alınarak girilmiştir. Doğrultucular da benzer şekilde gerçekteki gibi 12 darbeleri ve 750 V DC çıkış gerilimine sahip olacak şekilde modellenmiştir.

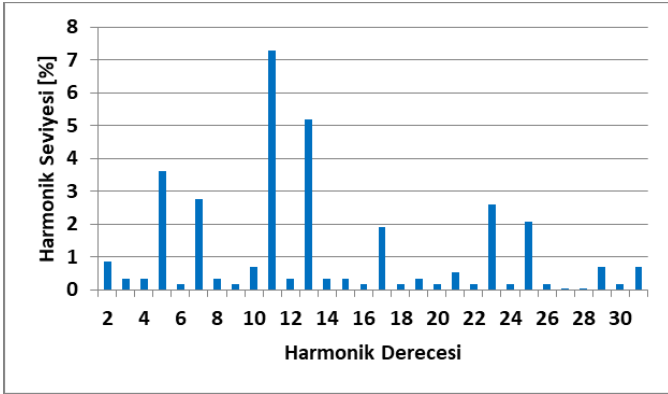


Şekil 1. Çalışmada ele alınan merkezin ETAP programındaki modeli

Model oluşturulduktan sonra, ilk olarak sisteme ait yük akışı analizi yapılarak bara akımları, görünür güçleri, güç faktörü değerleri ile PCC noktasındaki akım harmoniklerinin grafiği elde edilmiştir. Modelin doğruluğunun test edilmesi amacıyla, ETAP üzerinde PCC noktasındaki akım harmoniklerinin grafiği ile aynı noktadan gerçekte elde edilen ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır. Simülasyon sonucu elde edilen harmonik spektrumu Şekil 2’de, gerçek ölçüm sonuçları sonucu elde edilen spektrum ise Şekil 3’te sırasıyla sunulmuştur.



Şekil 2. PCC Noktası ETAP Harmonik Spektrumu



Şekil 3. PCC Noktası Gerçek Ölçüm Sonuçları Spektrumu

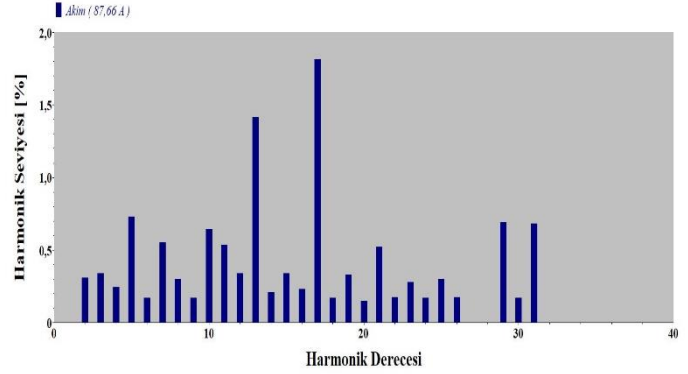
Şekil 2 ve Şekil 3 incelendiğinde, ETAP üzerindeki modele ait harmonik değerleri ile reel değerlerin birbirini doğruladığı görülmektedir. Dolayısıyla bu grafiklerin karşılaştırılması neticesinde ETAP modelinin gerçek değerlere yakın sonuçlar verdiği ve modelin başarılı bir şekilde çalıştığı söylenebilir. Ayrıca yine bu grafiklerden hareketle, şebekede 5., 7., 11., 13. ve 23. mertebeden harmoniklerin etkisinin daha fazla olduğu sonucuna varılabilir.

Güç kalitesini önemli derecede etkileyen bu harmoniklerin ortadan tamamen kaldırılması veya kısmen süzülmesi gerekmektedir. Bu amaçla, bu çalışmada iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar, CER trafosunun sekonderine bağlı olan doğrultucuların darbe sayısının değiştirilmesi ile pasif filtrelemedir. Bölüm 3.2 ve 3.3’te sırasıyla bunlardan bahsedilecektir.

3.2 Farklı Darbe Sayılarına Sahip Doğrultucuların Kullanılması

Mevcut sistemde kullanılan 12 darbeleri doğrultucular, 2 adet 6 darbeleri doğrultucunun ortak DC barayı besleyecek şekilde paralellenmesi ile oluşturulur ve aslında raylı sistemlerde sıkça kullanılan bir konfigürasyondur. Modellenen sistemde kullanılan 12 darbeleri VFD doğrultucular, ağırlıklı olarak 11, 13, 23, 25, ...

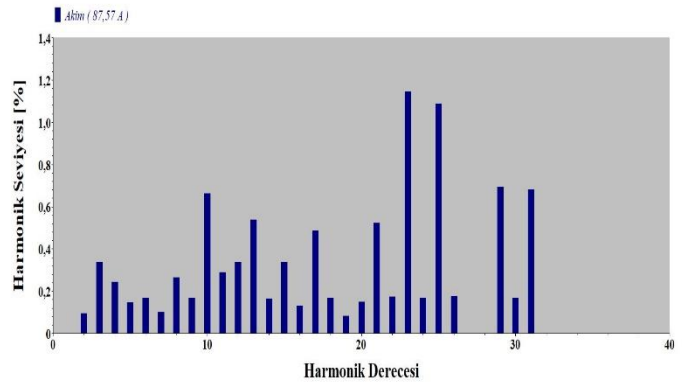
mertebeli harmonikleri içermektedir. Teorik olarak bu değerleri kısmen elimine etme özelliğine sahip olan 18 ve 24 darbeleri doğrultucular, sırasıyla ETAP modeli üzerinde işlenmiş ve sonuçları analiz edilmiştir. PCC noktasının 18 ve 24 darbeleri doğrultucu kullanılması durumundaki harmonik spektrumu sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5’te sunulmuştur. Sayısal sonuçlar incelendiğinde, 12 darbeleri doğrultucular ile birlikte dağıtım transformatörünün sekonder tarafında ölçülen toplam harmonik bozulumu %10,89 olmasına karşın 18 darbeleri doğrultucu kullanıldığında %3,04 mertebesine inmiştir.



Şekil 4. 18 darbeleri doğrultucu kullanılması durumunda PCC noktası harmonik spektrumu

Tekil harmonik bozulmaları incelendiğinde ise özellikle 12 darbeleri doğrultucular nedeniyle sistemde baskın olan 11. ve 13. harmonik değerleri 18 darbeleri doğrultucular kullanıldığında sırasıyla % 7,26 ile %5,19 değerlerinden %1,67 ile %1,70 değerlerine düşmüştür.

24 darbeleri doğrultucu kullanıldığında ise 23. mertebeden küçük harmonikler büyük bir miktarda etkisini kaybetmiş, 24 darbeleri doğrultucunun doğası gereği 23. ve 25. harmonikler daha baskın şekilde ortaya çıkmıştır. Tekil harmonik bozulmalarına bakıldığında 23. harmoniğin %1,14, 25. harmoniğin ise %1,09 değerlerinde olduğu görülmektedir. Bunun altındaki harmonik mertebelerinin de tekil harmonik değerlerinin %0,5 altında kaldığı söylenebilir. Özellikle yine 18 darbeleri doğrultucu tarafından üretilen 17. harmonik değeri %1,89 dan %0,5, 19. harmonik değeri ise %0,33 ten %0,08 değerine düşmüştür. İndirici trafonun sekonder tarafına bakıldığında THB değerinin bir miktar daha azalarak %2,36 olduğu sonucuna varılmıştır. Genel olarak 24 darbeleri doğrultucu, neredeyse tüm düşük frekanslı harmoniklerin ortadan kaldırılması açısından avantajlı olmasına karşın, özel transformatörler kullanılması ve diğer doğrultuculara göre yüksek maliyetlere sahip olması yönüyle dezavantajlı olabilecek bir çözümdür.



Şekil 5. 24 darbeleri doğrultucu kullanılması durumunda PCC noktası harmonik spektrumu

Ele alınan sistem için harmonikleri azaltmak için önerilen diğer bir yöntem de pasif filtre kullanımınıdır. Bölüm 3.3'te bununla ilgili detaylar sunulmuştur.

3.3 Pasif Filtreleme Yönteminin Kullanılması

Pasif filtreler, güç kaynağı ile yük arasına yerleştirilen ve talep edilen harmonik akımlarını yok etmek için tasarlanan devrelerdir. Bu filtreler akım harmoniklerini azaltmanın yanı sıra reaktif güç kompanzasyonu ve DC bara gerilimi regülasyonu da sağlar. Çalışma mantığı ise ayarlandıkları harmonik frekanslarında yüksek empedans oluşturarak harmonik akımının besleme şebekesine geçişine engel olmaktadır. Kullanım amacına göre farklı türde filtrelerin kullanımı mümkün olup, bu çalışmada endüstriyel olarak kullanımı yaygın olan tek ayarlı pasif filtre tasarımı ile harmoniklerin azaltılması hedeflenmiştir.

Pasif filtreler sistemde kompanzasyon etkisi de göstereceğinden, tasarım aşamasında öncelikle filtrede kullanılacak kapasitans değeri kompanzasyon için gerekli reaktif güce göre belirlenir. Bu nedenle sistemin ilk olarak ETAP üzerinde yük akış analizi yapılmış, filtre kollarının bağlanacağı baradaki güç faktörü değeri ile toplam görünür güç değerleri elde edilmiştir. Baradaki toplam güç değerinin 6148 kVA, güç faktörü değeri ise %84,4 olduğu görülmüştür. Sonraki aşamada Bölüm 3.1'de anlatıldığı üzere yapılan analiz sonucunda PCC noktasında 5., 7., 11. ve 13. harmoniklerin en baskın harmonikler olduğu görülmüştür. Bu nedenle filtre tasarımında bu harmoniklerin sönümlenmesi esas alınmıştır.

Güç faktörünün %84,4 değerinden %99 değerine çıkarılabilmesi amacıyla gereken reaktif güç ve dolayısı ile filtre gücü Eşitlik 4 ile hesaplanır.

$$Q_f = P_x (\tan(\cos^{-1} pf_0) - \tan(\cos^{-1} pf_{01})) \quad (4)$$

Burada Q_f tek ayarlı pasif filtrenin reaktif gücü (kVA), P filtrenin bağlandığı baradaki toplam aktif güç (kW), pf_0 filtrenin bağlandığı baradaki güç faktörü, pf_1 kompanzasyon uygulandıktan sonraki güç faktörüdür. Birden fazla kollu paralel tek ayarlı filtrelerde, her harmonik mertebesinin genlik değeri farklı olduğundan, her bir paralel kol için kapasite değerini yaklaşık olarak hesaplayabilmek için Eşitlik 5'ten yararlanılır.

$$Q_{fh} = Q_f \times \frac{I_h}{\sum_{n=2}^h I_n} \quad (5)$$

Eşitlik 5'te h süzülecek olan harmoniğin mertebesi, Q_{fh} , h . harmoniği süzecek kolun kapasitesi (kVA), I_h , h . harmoniğin akım genlik değeri (A) olarak tanımlanır. Denklemin paydasındaki değer de tüm harmonik akımlarının toplamı olarak ifade edilmektedir. Bununla birlikte, filtrenin gücünü veren Q_{fh} değeri, içerisinde hem kapasitörün gücü olan Q_c 'yi hem de endüktansın gücü olan Q_L 'i barındırmaktadır. Bu güç değerleri arasında Eşitlik 6-10 ile verilen bağıntılar mevcuttur.

$$Q_c = \frac{h^2}{h^2 - 1} \times Q_f \quad (6)$$

$$Q_L = Q_c - Q_f \quad (7)$$

$$Q_L = \frac{1}{h^2} \times Q_c \quad (8)$$

$$X_C = \frac{U^2}{Q_c} \quad (9)$$

$$C = \frac{1}{2 \times \pi \times f \times X_C} \quad (10)$$

Bu eşitliklerde U , sistemin nominal fazlararası gerilim seviyesini ifade etmektedir. Kapasitör reaktansı hesaplandıktan sonra, filtre reaktör faktörü olarak tanımlanan "p" değeri ile filtre reaktörü seçimi yapılır. Filtre reaktörü faktörü de Eşitlik (11)'de verilen bağıntı ile hesaplanabilir.

$$p = \frac{f^2}{f_r^2} \quad (11)$$

Reaktör empedansı da

$$X_L = p \times X_C \quad (12)$$

eşitliği ile verilir. Bütün bunlara bağlı olarak kondansatör gerilimi de,

$$U_C = \frac{U}{1-p} \quad (13)$$

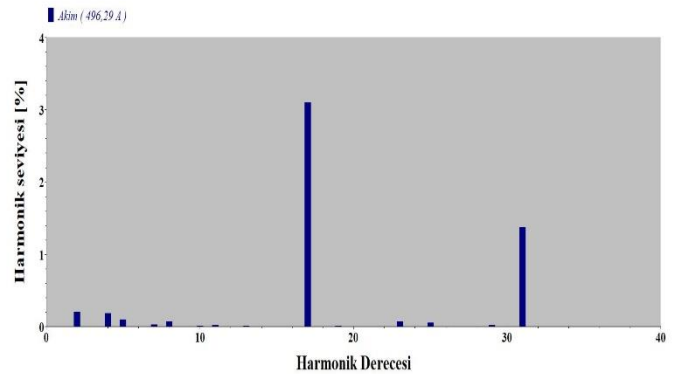
şeklinde hesaplanır.

Eşitlik (4)'ten Eşitlik (13)'e kadar olan bütün bağıntılar kullanılarak sisteme eklenecek olan filtrenin hesabı yapılabilir. Şekil 1'de yer alan tesise ait model için yapılan harmonik analizi sonucunda ve ilgili bağıntılar kullanılarak yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen filtre değerleri Çizelge 3'te sunulmuştur.

Çizelge 1. PCC Noktasına Bağlanacak Filtreye Ait Değerler

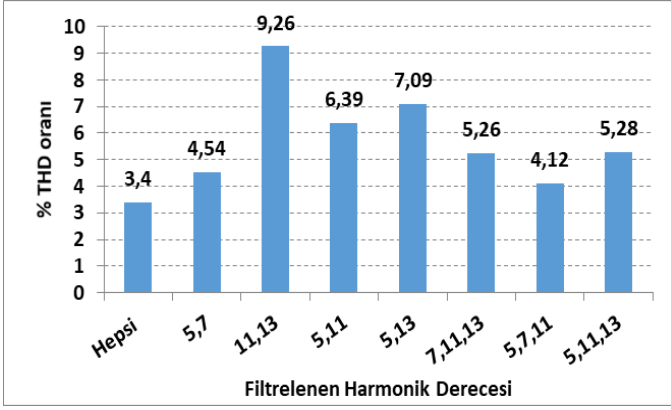
Filtrelenen Harmonik Derecesi	Kapasite [uF]	Reaktör Empedansı [Ω]	Direnç [Ω]
5	20,36	6,5126	0,163
7	20,36	3,2844	0,082
11	20,36	1,3161	0,033
13	20,36	0,9397	0,023

Filtreler modellendikten sonra modellenen filtreler PCC barasına bağlanmış ve sistemin harmonik analizi yapılmıştır. Filtreleme sonrası bağlantı noktasındaki harmonik spektrumu Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Filtreleme Sonrası PCC noktası harmonik spektrumu

Şekil 6'daki grafikten de görüldüğü üzere sistemde bulunan 17. ve 31. harmonik bileşenleri hariç diğer harmonikler büyük ölçüde filtrelenmiştir. Bu değerler de standardın belirlediği limitlerin altında kaldığı için sorun teşkil etmemektedir. Sistemde farklı derecedeki harmoniklerin filtrelenmesi durumunda THB değerlerinin nasıl değiştiği de Şekil 7'de verilen grafikte anlatılmaya çalışılmıştır. Bu grafikte de görüldüğü üzere tüm baskın harmonik dereceleri sönümlendiği takdirde THB değeri daha düşük seviyeye inmektedir.



Şekil 7. Farklı filtreleme durumları için ortaya çıkan THB değerleri

Diğer taraftan grafikteki değerler baz alındığında, tüm filtre kollarının sisteme eklenmesinin yanı sıra yalnız 5. ve 7. harmonikler için tek ayarlı pasif filtre kolunun eklenmesi de THB değerini yaklaşık olarak %63,5 kadar azaltmıştır. Bu durum, maliyetin de göz önünde bulundurulması gerektiği noktalarda optimum bir çözüm olarak değerlendirilebilir.

4. Bulgular ve Tartışma

Enerjinin kalitesini büyük ölçüde etkileyen ve özellikle raylı sistemler gibi yüklerin artması sonucu üzerinde durulması gereken konulardan biri harmoniklerdir. İşletmede olan sistemlerin harmoniklerinin tespit edilmesi için belirli noktalar ve belirli zaman aralıklarında analizör ile ölçümlerinin yapılması gerekmektedir. Çalışmada örnek alınan ve modellenen Metro İstanbul'a ait merkezden benzer şekilde ölçümler alınmış ve değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda sistem modellenip, önce doğrultucuların darbe sayılarının değiştirilmesi ve ardından pasif filtreleme yöntemleri ile harmonik bileşenler bastırılmaya çalışılmıştır.

Doğrultucunun darbe sayısının artırılmasının, raylı sistemlerde harmonik problemlerini önemli derecede azalttığı yapılan analizler sonucunda gözlemlenmiştir. Alınan ölçümlerde de görüldüğü gibi baskın olan 11. ve 13. gibi harmonikler 12 darbeleri doğrultucular tarafından enjekte edilen bileşenler olmakla beraber, 18 ve 24 darbeleri doğrultucuların kullanımı bu sorunu ortadan kaldırmıştır. TEİAŞ sekonderinde ölçüden THB değeri %10,89 iken, 18 darbeleri doğrultucu kullanıldığında bu değer %3,09, 24 darbeleri için ise %2,36 değerine inmiştir. Yükün değişken olmadığı durumlarda pasif filtrelerin kullanımı da harmoniklerin eliminasyonu açısından iyi sonuç alınabilecek bir yöntemdir. Yapılan çalışmada 4 farklı harmonik bileşeni için ayrı kollar tasarlandığından, bu sorun şebekenin orta gerilimli kısmında giderilmeye çalışılmıştır. ETAP üzerinde hesaplanan değerler doğrultusunda filtre kullanımı ile THB değerinin %3,40 değerine düştüğü ve yalnız yüksek mertebeli harmonik bileşenlerinden baskın olanların etkinliklerini devam ettirdikleri gözlemlenmiştir.

Bir raylı sistem hattının tamamı için bu çalışma genişletilecek olursa filtre çeşidinin seçimi aşamasında raylı sistem araçlarının statik yükler olduğu göz önünde bulundurulmalı ve yük profilleri incelenmeli, gerekirse uygun bir hibrit filtre veya aktif filtre topolojisi seçilmelidir.

Teşekkür

Yazarlar, bu çalışmada kullanılan raylı sistem merkezinin modellenmesinde ve bu merkezden ölçülmüş harmonik akım

spektrumlarının kullanılmasında desteklerini esirgemeyen Metro İstanbul A.Ş.'ye teşekkür eder.

Kaynaklar

- Antonopoulos, A. ve Svensson, J. R., 2016. Evaluation of Negative-Sequence-Current Compensators for High-Speed Electric Railways, IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 18-22 September 2016, Milwaukee, USA.
- Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK), Elektrik Dağıtımı ve Perakende Satışına İlişkin Hizmet Kalitesi Yönetmeliği, 2017.
- Fathima, F. ve Karthikeyan S.P., 2016. Harmonic analysis on various traction transformers in co-phase traction system, Ain Shams Engineering Journal, pp. 627-638.
- Hu, S., Zhang, Z., Chen, Y., Zhou, G., Li, Y., Luo, L., Cao, Y., Xie, B., Chen, X., Wu, B. ve Rehtanz, C., 2015. A New Integrated Hybrid Power Quality Control System for Electrical Railway, IEEE Transactions On Industrial Electronics, Vol. 62, Issue.10, pp. 6222-6232.
- IEEE, Recommended Practices and Requirements for Harmonic Control in Electrical Power Systems, 1992.
- Jafarikaleybar, H., Kazemzadeh, R. ve Farshad, S., 2015. Power Rating Reduction of Railway Power Quality Compensator Using Steinmetz Theory, The 6th International Power Electronics Drive Systems and Technologies Conference (PEDSTC), 3-4 Feb 2015, Tehran, Iran, pp. 442-447.
- Lao, K., Wong, M., Dai, N., Wong, C. ve Lam, C., 2015, A Systematic Approach to Hybrid Railway Power Conditioner Design With Harmonic Compensation for High-Speed Railway, IEEE Transactions On Industrial Electronics, Vol. 62, Issue.2, pp. 930-942.
- Pang, Y. Ve Xu, Y., 2016. Analysis and Treatment of Harmonic in Power Network with Railway based on ETAP Software, IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Conference, 25-28 Oct. 2016, Xi'an, China, pp. 1424-1429.
- Roudsari, H. M., Jalilian, A. ve Jamali, S., 2016. A Z-Source Railway Static Power Conditioner for Power Quality Improvement", 7th Power Electronics, Drive Systems & Technologies Conference (PEDSTC), 16-18 Feb. 2016, pp. 261-267.
- Song, S., Liu, J., Ouyang, S. ve Chen, X., 2016. A Modular Multilevel Converter Based Railway Power Conditioner for Power Balance and Harmonic Compensation in Scott Railway Traction System, IEEE 8th International Power Electronics and Motion Control Conference (IPEMC), 22-26 May 2016, Hefei, China.
- Yousefi, S., Biyouki, M. M. H., Zaboli, A., Abyaneh, H. A. ve Hosseinian S. H., 2017. Harmonic Elimination of 25 kV AC Electric Railways Utilizing a New Hybrid Filter Structure, AUT Journal of Electrical Engineering, Vol. 49, Issue.1, pp. 3-10.
- Zhang, D., Zhang, Z., Wang, W. ve Yang, Y., 2016. Negative Sequence Current Optimizing Control Based on Railway Static Power Conditioner in V/v Traction Power Supply System, IEEE Transactions on Power Electronics, Vol. 31, Issue.1, pp. 200-212.

Wang, H., Li, Y., Liu, H., Wu, L. ve Sun, Y., 2016. Transmission Characteristics of Harmonics and Negative Sequence Components of Electrified Railway in Power System, International Conference on Smart Grid and Clean Energy Technologies, 19-22 Oct. 2016, Chengdu, China, pp. 301-306.



Entegre Havza Yönetiminde Su Kaynaklarını Modern Yöntemler ile Ölçme, İzleme ve Değerlendirme Olanaklarının Araştırılması

Cengiz Koç^{1*}

¹ Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, Kötekli Kampüsü – Muğla, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 27 Kasım 2017 ve Kabul Tarihi 23 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.358213)

Öz

Geliştirilmesi düşünülen su kaynakları havza temelli bütüncül bir yaklaşım ile planlanmalı, projelenebilir ve işletilmelidir. Havza bazlı yaklaşımlar ile su kaynaklarına ilişkin projelerin geliştirilmesi ve etkin şekilde işletilebilmesi için su kaynaklarının istenilen zaman ve doğrulukta ölçülmesi çok önemlidir. Su kaynağı doğru ve istenilen zaman aralıklarında ölçülmediğinde, geliştirilecek yeni projeler için doğru verilerin sağlanması ve işletilen sulama, enerji, içme suyu ve ekoloji projelerine tahsis edilen su miktarlarının hazırlanan entegre havza su planına göre kullanılıp, kullanılmadığının belirlenebilmesi, hazırlanan havza su planlarının uygulama ile ne derece örtüştüğünü hesaplamak mümkün olmayacaktır. Bu sorunu çözenin tek yolu gelişmiş yöntemlerin kullanılması olup, bu konuya ilişkin taslak çalışma, plan ve önerilerin hazırlanması ve hızla uygulamaya geçirilmesi entegre havza yönetiminin en önemli unsurudur. Bu çalışmada, ülkemizde tarım, sanayi ve turizm potansiyelinin yüksek olduğu Büyük menderes havzasında; sulama, enerji, içme ve kullanma, taşkın ve ekoloji amaçlı projelerin entegre işletilmesi için havza su kaynaklarının istenen zaman aralıklarında doğru biçimde ölçülüp, izleneceği ve aynı zamanda denetlenebileceği bir ölçüm ve izleme sisteminin nasıl olması gerektiğine ilişkin bir çalışmanın unsurları araştırılmış, düşünülen bu sistemin entegre havza yönetimi için önemi ve nasıl gerçekleştirileceğine ilişkin önerilerde bulunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Entegre havza yönetimi, su kaynağı ölçümü, modern su ölçüm teknolojileri.

Investigations on Monitoring, Measurement and Evaluation of Water Resources with Modern Methods in Integrated Basin Management

Abstract

The water resources considered to be developed should be planned, projected and operated with a holistic approach based on the basin. It is very important to measure the water resources at the desired time and accuracy in order to develop and effectively operate the projects related to water resources. When the water source is not measured accurately and at the desired time intervals, it will not be possible to provide accurate data for the new projects to be developed and to determine whether the amounts of water allocated for irrigation, energy, drinking water and ecology projects are used according to the integrated basin water plan prepared, and to calculate the extent to which the prepared basin water plans overlap with the application. The only way to solve this problem is to use advanced methods. For this reason, the draft works on this issue, plans and proposals and the rapid implementation are the most important elements of integrated watershed management. In this study, the elements of a study on how measurement and monitoring system should be able to accurately measure, monitor and control the basin water resources at the desired time intervals for the integrated operation of irrigation, energy, drinking and potable, flood and ecological projects, are investigated. Recommendations have been made about the importance of this system and how to implement in integrated basin management.

Key words: Integrated basin management, measure water supply, modern water measurement technologies.

1. Giriş

Su kaynaklarının planlanması, projelendirilmesi, inşa edilmesi ve işletilmesi, istenilen amaç ve öngörülen kriterler çerçevesinde, su kaynaklarının en verimli kullanılmasını

sağlayacak faaliyetlerin tümünü kapsamaktadır. Su ölçüm değerleri, su temini ve hidroelektrik enerji üretimi, kanalizasyon arıtma tesisleri, ticari ve endüstriyel tesisler, tarım, balıkçılık ve yaban hayatı için nehir akışlarının bakımı ve eğlence amaçlı kullanıcılar için rezervuarların tasarımı ve

¹ Sorumlu Yazar: Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, Kötekli Kampüsü – Muğla, Türkiye, cengizko9@gmail.com

Tablo 1 Büyük Menderes havzası sulama şebekelerinin karakteristikleri (DSİ 1997-2015)

	Sulamamın İsmi	İşletmeye Açıldığı Yıl	Sulama Alanı (ha.)		Sulama Şebekesinin Tipi			Su Temin Şekli		Su Alma Yapısı
			Brüt	Net	Klasik	Kanalet	Borulu	Cazibe	Pompaj	
Büyük Menderes Havzası Sulama Şebekeleri	Pamukkale	1946	10.556	8.593	Klasik				Pompaj	Pompa İst.
	Sarayköy	1961	10.582	8.245	Klasik			Cazibe		Regülatör
	Nazilli	1943	18.485	15.000	Klasik	Kanalet		Cazibe		Regülatör
	Sultanhisar	1998	7.360	4.740	Klasik		Borulu	Cazibe		Regülatör
	Akçay	1965	18.493	14.900	Klasik	Kanalet		Cazibe		Regülatör
	Aydın	1991	18.500	16.500	Klasik	Kanalet		Cazibe	Pompaj	Regülatör
	Söke	1981	29.135	26.000	Klasik			Cazibe		Regülatör
	Topçam	1985	4.980	4.300	Klasik	Kanalet		Cazibe	Pompaj	Baraj+pompa
	Karpuzlu	1998	3.600	2.800	Klasik		Borulu	Cazibe		Baraj
	Çürüksu	1986	12.250	9.212	Klasik	Kanalet		Cazibe		Regülatör
	İrgilli	1964	5.410	2.900	Klasik			Cazibe		Regülatör
	Sütlaç	1996	3.000	2.880	Klasik			Cazibe	Pompaj	Regülatör
	Baklan	1991	47.400	42.421	Klasik	Kanalet	Borulu		Pompaj	Pompa İst.
	Gümüşsu	1992	2.200	1.600	Klasik				Pompaj	Pompa İst.
	Çal	1996	1.840	1.730	Klasik	Kanalet		Cazibe		Regülatör
İşıklı	1965	2.700	1.660	Klasik			Cazibe		Regülatör	

Tablo 2. Büyük Menderes havzasında işletmeye açılan HES'ler (DSİ 2015)

Hidroelektrik Santralin İsmi	Şehir	İşletmeye Açıldığı Yıl	Hidroelektrik Santralin İnşa Edildiği Tesis	Toplam Kurulu Güç (MW)	Proje Üretim Değeri (GW h/yıl)	2015 Yılı Üretimi (GW h/yıl)
Feslek HES	Aydın	2004	Nazilli Sağ Sahil Sulama Kanalı	8.84	41.00	18.56
Başaran HES	Aydın	2006	Nazilli Sol Sahil Sulama Kanalı	0.60	4.27	0.91
Akçay HES	Aydın	2009	Akçay Sulaması Ana Kanalı	28.78	94.88	78.46
Sırma HES	Aydın	2009	Akçay Sulaması Ana Kanalı	5.88	23.20	20.23
Kemer HES	Aydın	1958	Akçay Nehri üzeri Kemer Barajı Etek Santrali	48.00	143.00	122.21
Cindere HES	Denizli	2008	Büyük Menderes Nehri üzeri Cindere Barajı Etek Santrali	28.50	88.10	53.31
Adıgüzel HES	Denizli	1990	Büyük Menderes Nehri Adıgüzel Barajı Etek Santrali	62.00	280.00	128.53
Çal HES	Denizli	2001	Çal Sulaması Ana Kanalı	2.20	11.75	12.90
Bereket I-II HES	Denizli	1998	Çürüksu Sağ Sahil Kanalı	3.15	12.00	13.05
Dodurgalar I - II HES	Denizli	2004	Dodurgalar I-II HES Dağıtım Kanalı	4.14	12.00	11.66
Ege HES I	Denizli	2009	Çürüksu Sol Sahil Kanalı	0.92	4.38	3.11
Bekilli HES	Denizli	1954	Çal Sulaması Ana Kanalı	0.33	0.40	0.33

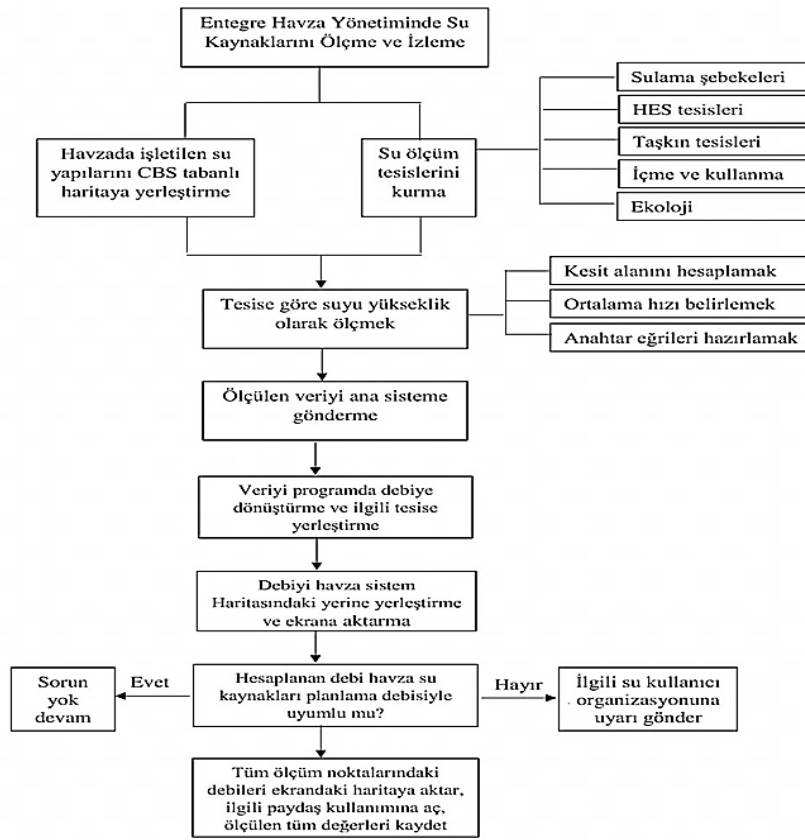
2.2 Metot

Bu çalışmada, havzalarda inşa edilerek işletmeye açılan ya da yeni inşa edilecek sulama, enerji, taşkın, içme-kullanma ve ekoloji amaçlı su yapıları için gerekli verileri yüksek doğrulukta elde edebilecek bir yöntemin sunulması amaçlanmıştır. Bu yöntem, ilerleyen süreçlerde su yapılarının işletmesinde önemli bir veri olan su ölçüm değerlerinin gerçek zamanlı belirlenmesine olanak sağlayacaktır. Entegre havza yönetim kapsamında işletilmesi planlanan tesislerin işletme performanslarının hesaplanması ve yeni inşa edilecek tesisler için sağlam ve doğru verilerin elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu sistemde, öncelikle havzada belirli bir amaç ile tesis edilmiş su yapıları (baraj, gölet, sulama-drenaj kanalları, HES tesisleri, içme-kullanma tesisleri, ekoloji) Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) yardımıyla hazırlanan haritalar üzerine mevcut konumlarına göre yerleştirilecektir. Daha sonra tüm tesislerde su ölçüm yapısının inşa edileceği ve kurulacağı ölçüm tesislerinin tipi ve yeri belirlenecektir. Kurulacak ölçüm

tesislerinin yerleştirildiği noktalarda kanal kesitlerinin alanları ve ortalama hızları hesaplanacaktır. Ölçüm noktalarında su yüksekliği olarak ölçülen değerler hazırlanacak bilgisayar programına iletilecek ve program yardımıyla ölçülen yükseklik değeri, kesit alanı ve ortalama hız dikkate alınarak anahtar eğriler belirlenecek ve debi değerine (Q, m³/s) dönüştürülecektir. Hesaplanan bu değer tüm havza tesislerinin işlendiği harita üzerinde farklı bir renkte görülecektir. Bulunan debi değeri havza su kaynakları planlama programı, diğer söylem ile su tahsis programı ile uyumlu ise mavi yanacak, planlama değerini aşarsa kırmızı olarak yanıp, sönerek uyarı verecektir. Bu durumda, tahsisi aşan Su Kullanıcı Organizasyon/Enerji Şirketi uyarılarak sisteme aldığı suyun havza tahsis değerine indirilmesi sağlanacaktır. Ayrıca, havza sistemindeki tüm su yapıları ve yapılara bağlı ölçüm noktalarındaki değerler bir monitöre aktarılarak tüm sektör kullanıcılarının havzada su kullanımını izlemesi sağlanacaktır.

Ayrıca bu sistem ile taşkın sürecinde; taşkın yayılım alanlarının belirlenmesi, taşkın oluşum bölgelerinin belirlenmesi ve taşkın yönetiminin yapılabilmesi için, ana nehir kolu üzerindeki taşkın amaçlı ölçüm noktalarından, nehir yatağına boşalan önemli yan kollardan ve yerleşim yerlerinden geçen su-yollarından ölçüm verileri elde edilebilecektir. Hidroelektrik enerji yönetiminde; enerji tesislerine tahsis edilen su miktarlarının ölçülmesi ve kayıt altına alınabilmesi için, nehir HES'i yaklaşım kanalı girişi, baraj HES'i kuyruk suyu kanalı, kanal HES'i su giriş çıkışı ve nehir HES'i nehir yatağından ölçüm verileri elde edilecektir. Ekoloji sisteminde, ekoloji projelerine su sağlamak, ekoloji alanlarına su takviyesi yapabilmek ve ekolojik yaşamı sürdürürebilmek için, ekoloji projelerinin giriş kanalının ve nehir HES'i yatak can suyunun

ölçüm verileri elde edilecektir. Depolama tesislerinde; baraj, gölet gibi depolama tesislerinin doluluk oranlarını belirleme ve taşkınların ötelenmesinde, baraj gölet rezervuarlarından kot ölçümünün yapılması gerekmektedir. Entegre havza yönetiminin başarıya ulaştırılması için havza sulama şebekeleri ve diğer su yapılarında doğru su ölçümü yapabilecek bir sistem oluşturulmalıdır. Bu yöntemin oluşturulmasındaki düşünce aşamaları akış şeması olarak Şekil 2'de verilmektedir. Su kaynaklarının etkin yönetimi ulusal standartlar ile uyumlu doğrudan zamanlı ölçüm ve daha fazla doğru bilgiyi gerekli kılmaktadır. Ayrıca, programda kullanılan kesit alanları ve ortalama hızlar her yıl ölçülerek güncellenmeli ve sisteme girilmelidir.



Şekil 2. Yöntemin oluşturulmasında düşünülen aşamaları gösteren akış şeması

3. Araştırma Bulguları

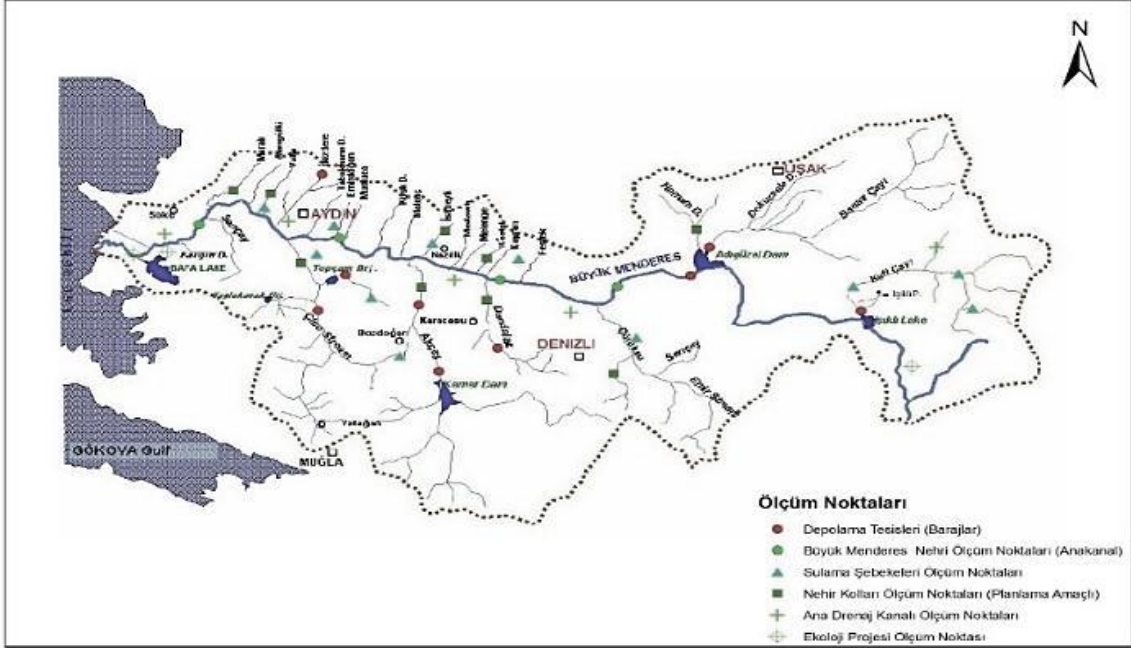
Ülkemizde mevcut su ölçüm sistemlerinin otomasyona uygun olmaması, verilerin çeşitli modellerde kullanımı için bilgisayara tek tek girilmesi gibi dezavantajlarının yanında insan faktöründen gelebilecek hatalarında yüksek olması çalışmada önerilen daha teknolojik ölçüm yöntemlerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Havzada gerçekleştirilmesi öngörülen sistemin ana unsuru olan ölçüm tesislerinin kurulacağı noktalar belirlenmiştir (Şekil 3). Büyük Menderes

Havzasının entegre yönetiminde sulama şebekeleri, taşkın süreci, enerji yönetimi, ekoloji sistemi, depolama tesisleri ve veri sağlama gibi birçok unsur önemli rol oynamaktadır. Bu unsurların en doğru şekilde değerlendirilebilmesi için öncelikle havzanın su kaynaklarının en az hatayla ölçülebilmesi gerekmektedir. İncelenen havzada, su ölçüm tesisleri, sulama şebekelerine ait ana kanalların girişi, ana drenaj kanalları çıkışı, enerji tesislerinin giriş kanalı ve kuyruk suyu kanallarına, Bafa gölü ekoloji projesine su sağlayan yapının girişine, taşkın amacıyla Büyük Menderes nehir yatağı ve önemli yan kolları

ile depolama tesislerine inşa edilmelidir. Uzaktan algılama teknolojisi arazi ve insan faktöründen gelebilecek hataları en aza indirebilir. Bu tip bir sistemin kurulması doğru ölçümün yanında sistemde sürekliliği de sağlar. Bu yöntemin araziye uygulanması için gerekli etüt, planlama ve mantık silsilesi bir akış şeması haline getirilmelidir. Ayrıca, kurulması düşünülen bu sistemin planlanmasından, inşaatına ve işletme aşamalarında farklı mühendislik disiplinleri (Bilgisayar, Elektrik-elektronik, İnşaat, Meteoroloji, Ziraat, Makine) birlikte çalışmalıdır. Bu sistemin uygulamaya geçmesi su kaynaklarının etkin ölçümü, su yönetiminin performansını değerlendirme, su kaynaklarının gelecekteki trendlerin belirlenmesine, paydaşların kendilerine tahsis edilen suları nasıl kullandığı gibi konularda çok önemli katkılar verecektir.

Bu çalışma ile sulama sistemlerinde, havza genel sulama planlamasına uygunluk denetiminin yapılması, sulama suyunun etkin kullanılıp, kullanılmadığı açısından drenaj kanallarına dönen suların tespit edilmesi ve sulama performanslarının belirlenmesi için depolama tesislerinin çıkış noktalarında, ana nehir yatağı üzerindeki istasyon noktalarında, sulama şebekeleri isale veya ana kanal girişinde, ana drenaj kanalı

sonundan ölçüm verileri elde edilmelidir (Koç 2011, 2015). Ayrıca, taşkın sürecinde, taşkın yayılım alanının belirlenmesi, taşkın oluşum bölgesinin belirlenmesi ve taşkın yönetiminin yapılabilmesi için ana nehir kolu üzerinde taşkın amaçlı ölçüm noktalarından, ana nehir yatağına mansaplanan önemli yan kollardan ve yerleşim yerlerinden geçen suyollarından ölçüm verileri elde edilecektir. Enerji yönetiminde, enerji tesislerine tahsis edilen su miktarlarının ölçülmesi ve kayıt altına alınabilmesi için, nehir HES'i yaklaşım kanalı girişi, baraj HES'i için kuyruk suyu kanalı, kanal HES'i giriş çıkışı ve nehir HES'i nehir yatağından sağlıklı ve gerçek zamanlı ölçüm verileri ile gerekli üretim planları yapılacaktır (Koç, 2012, 2017). Depolama tesislerinde, baraj, gölet gibi depolama tesislerinin doluluk oranlarının belirlenmesinde ve taşkınların ötelenmesi amaçlarına yönelik, baraj gölet rezervuarlarından kot ölçümünün yapılması gerekmektedir. Son olarak veri sağlama aşamasında havza master planına göre belirlenen noktalardan veri sağlama ve yeni projelere veri toplamak için proje geliştirilecek suyollarından, nehir yan kollardan ve nehir üzerinde belirlenen ölçüm noktalarından ölçümlerin yapılması gerekmektedir.



Şekil 3. Kurulması düşünülen modern yöntemle ölçülmesi planlanan noktalar

4. Sonuç ve Öneriler

Belirlenen tüm ölçüm verilerinin kurulacak modern ve teknolojik bir yöntem ile su yüksekliği olarak ölçülmesi mümkündür. Ham veri olan su yüksekliği değeri bilgisayar yazılımı ile işlenebilir hale gelecektir. Bu aşamada, ölçüm noktalarında kesit alanı, ortalama hızı belirleme, anahtar eğri hazırlama ve her yıl verilerin güncellenmesi kullanılacak yazılım sayesinde yapılır. Ölçüm noktalarında verilen su yüksekliği değerinin debiye (Q) bilgisayar programı yazılımıyla çevrilmesi sağlanır. Ayrıca ölçüm noktalarında istenen verileri istenen zamanlarda monitöre aktarılması sağlanarak verilerin güncel ve sürekli olarak izlenmesi sağlanabilir. Entegre havza yönetiminin gerekliliği olarak bu

verilerin havzadaki tüm su kullanıcılarıyla (paydaşlarıyla) aynı monitörden izleme olanağının verilmesi hedeflenmektedir. Bu durum, havza paydaşları arasında oto kontrolün sağlanmasına olanak verecektir. Bu sistemin kurulması mevcut durumda ütopyik olarak görülebilir, ancak tüm yenilikler bir zamanlar ütopyik olan fikirlerin geliştirilmesi sonucu ortaya çıktığı da göz ardı edilmemelidir. Bu bağlamda, bu yöntemi gerçekleştirmeye karar vermek ve planlama yapmak ve ne istediğini ortaya koymak sistemin uygulamaya geçilmesi konusunda yol kat ettiğimizi anlamına gelmektedir. Ayrıca, havzada pilot bir alanda bu projeyi uygulamak için çeşitli ulusal ve uluslararası projeler hazırlanmalı ve teklif edilmelidir. Özellikle, son yıllarda küresel ısınma ve iklim değişikliğinin su kaynakları üzerindeki olumsuz etkileri dikkate alındığında, su kaynağının

düzenli, doğru ve anlık olarak istenen zamanlarda ölçülmesine ve havzada suyun hareketinin izlenmesine önemli katkılar sunacak bu yöntemin geliştirilmesi daha fazla ilgi uyandıracaktır.

Kaynaklar

Algancı U., Coşkun G. H., Eriş E., Ağırlioğlu N., Cıgızoğlu K., Yılmaz L., Toprak F. Z., 2009., Akım Ölçümleri Olmayan Akarsu Havzalarında Hidroelektrik Potansiyelin Belirlenmesine Yönelik Uzaktan Algılama ve CBS ile Hidrolojik Modelleme, 12. Türkiye Bilimsel Harita ve Teknik Kurultayı Özet Kitabı, 144-145, 11-15 Mayıs, Ankara.

Batur E., Maktav D., 2012., Uzaktan Algılama ve CBS Entegrasyonu ile Taşkın Alanlarının Belirlenmesi: Meriç Nehri Örneği, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, Cilt 5, Sayı 3 (47-54).

Bastiaanssen, M. G. W., 1998., Remote Sensing in water resources management: The state of the art, International Water Management Institute, ISBN: 92-9090-363-5., Colombo, Sri Lanka.

DSI, 1994. Büyük Menderes Havzası I. Merhale Planlama Raporu. Bayındırlık ve İskân Bakanlığı. DSI Genel Müdürlüğü, XXI. Bölge Müdürlüğü, Aydın, 235s.

DSI, 1997-2015. DSI tarafından işletilen ve Çeşitli Kuruluşlara devredilen Sulama Şebekeleri Genel Sulama Planlama Raporları, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara. 200 s.

DSI, 2015. İşletmeye Açılmış Hidroelektrik Santraller Faaliyet Raporları. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara. 70 s.

Feyera A. Hirpa, Thomas M. Hopson, Tom De Groeve, G. Robert Brakenridge, Mekonnen Gebremichael, Pedro J. Restrepo., 2013, Upstream satellite remote sensing for river discharge forecasting: Application to major rivers in South Asia, Remote Sensing of Environment 131 (2013) 140–151.

Güce H., Bakan G., 2009, Sürdürülebilir Su Kaynakları Yönetimi Açısından Uzaktan Algılama Ve Coğrafi Bilgi Sistemlerinin Önemi, TMMOB Coğrafi Bilgi Sistemleri Kongresi, İzmir.

Harmancıoğlu B. N., Gül A., Fıstıkoğlu O., 2002., Entegre Su Kaynakları Yönetimi, Türkiye Mühendislik Haberleri, Sayı: 419-2002/3.

Kernel, G.R., 1999., Stream-flow Measurements, Basin Characteristics, and Stream flow Statistics for Low-Flow Partial-Record Stations Operated in Massachusetts from 1989 Through 1996. USGS Water-Resources Investigations Report 99-4006, Northborough, Massachusetts p.168

Koç, C., 2011. A Study on Construction Costs per Unit Area of Irrigation Schemes. Irrigation and Drainage Systems, ISSN 0168–6291, Volume 25, Issue 4, pp 255-263.

Koç, C., 2012. Problems and Solutions Related to Hydroelectric Power Plants Constructed on the Buyuk Menderes and the West Mediterranean Basin. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. ISSN: 1556–7036. Volume 34, Issue 15, 1416-1425,

Koç, C. 2015. A study on the role and importance of irrigation management in integrated river basin management. Environmental Monitoring and Assessment Volume 187, Issue 8, 488, 1-20

Koç, C. 2017. A Study on Importance and Role of Irrigation and Hydropower Plant Operation in Integrated River Basin Management. Computational Water, Energy, and Environmental Engineering Volume 6, 1-10

Sert M., Yenigün K., 1996, GAP Su Kaynakları Planlama ve Yönetim Sisteminde Uzaktan Algılama Teknolojisinin Kullanılması, Harran Üniversitesi GAP I. Mühendislik Kongresi Bildiriler Kitabı.

USDA 2001., Water Measurement Manual. A Water Resources Technical Publication. U. S. Department of the Interior Bureau of Reclamation. p.317 Washington, DC 20402

Wolters W., Zevenbergen W. A., Bos G. M., 1991., Satellite Remote Sensing in Irrigation, Irrigation and Drainage Systems, 5: 307-373., Netherlands.

Yerdelen C., 2013., Susurluk Havzası Yıllık Akımlarının Trend Analizi ve Değişim Noktasının Araştırılması, DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt: 15, No:2, 77-87.



Hibrid Güç Sistemleri İçin Evirici Tasarımı

Mustafa Engin^{1*}, Tevfik Gülersoy

¹ Ege Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Ege Meslek Yüksekokulu, 35100, Bornova, İzmir, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 1 Haziran 2018 ve Kabul Tarihi 24 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.429365)

Öz

Bu çalışmada, bir rüzgâr türbini ve fotovoltaikten oluşan hibrid güç sistemi için, hem şebekeye paralel ve hem de şebekeden bağımsız olarak çalışabilen bir evirici tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan tek fazlı evirici için, darbe genişlik modülasyonu kullanarak bir mikrodenetleyici yardımı ile PWM darbeleri üretilmiştir. Tek fazlı evirici devrenin tasarımı yapılmış olup, evirici devreyi kontrol etmek için C32 dilinde, bir kaynak kodu yazılmıştır. Tasarımda, DSP tabanlı bir mikrodenetleyici kullanmanın ana amacı, darbe genişlik modüleli işaretler üretmektir. DSP tabanlı bir mikrodenetleyici kullanımı, devrenin ucuz, boyutlarının küçük olmasını ve donanımda bir değişiklik yapmaksızın kontrol algoritmasında değişiklik yapmaya olanak vermektedir. Evirici çıkışı yüksek verimli olarak tasarlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, Microchip firmasının, dsPIC32MX795F512L mikrodenetleyicisi kullanılarak, bir laboratuvar tipi evirici tasarlanmış ve sonuçlar sunulmuştur. Sistemin simülasyonu, Matlab Simulink kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Hibrid Enerji Sistemi, Rüzgâr Türbini, Fotovoltaik, Evirici, Yenilenebilir Enerji, gömülü sistem.

Design an Inverter for Hybrid System

Abstract

In this paper, performance assesment was planned to be carried out by making inverter design which can be operated as grid – connected and stand – alone mode for hybrid energy systems. This paper describes the use of a general purpose microcontroller to generate the pulse width modulation (PWM) pulses for single phase inverter. A single phase inverter circuit is implemented with hardware setup and software program in C32 code. The main feature used in DSP and microcontroller is their peripherals to realize Pulse Width Modulation (PWM). This brings low cost, small size and flexibility to change the control algorithm without changes in hardware. Inverter output has been designed to be highly efficient. A laboratory inverter prototype using dsPIC32MX795F512L microcontroller is developed and results are presented. Simulations were carried out using Matlab Simulink software package.

Key words: Hybrid Energy System, Wind Turbine, Photovoltaic, Inverter, Renewable Energy, embedded system.

1. Giriş

İki farklı enerji kaynağının, birbirini tamamlamasıyla oluşan sistemler hibrid güç sistemleri veya dağıtılmış güç sistemleri olarak adlandırılır. Rüzgâr ve Güneş enerjilerini birlikte kullanan sistemler, bu tür sistemlerin en güzel örneklerindedir. Rüzgâr ve güneş, gün içinde çeşitlilik gösteren ve bir anlamda birbirini tamamlayan enerji kaynaklarıdır.

Son yıllarda fosil yakıt fiyatlarının yükselmesi, çevre bilincinin artması sonucunda, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına yönelik ilgi artmıştır. Güneş-rüzgâr hibrid enerji üretim sistemleri özellikle şebeden uzak yerlerde elektrik üretimi için ekonomik bir seçenek haline gelmiştir. Güneş pili ve rüzgâr türbini üretim teknolojisinde kaydedilen gelişmelerin yanı sıra birçok devletin yürürlüğe koyduğu teşvik programları

rüzgâr çiflikleri ve güneş tarlalarının sayısını belirgein bir şekilde artmasına neden olmuştur [1, 2].

Güneş ve rüzgâr ayrı kullanıldıklarında gün içerisinde ve yıl boyunca süreklilik göstermezler. Bu kesikli iki yenilenebilir enerji kaynağı birlikte kullanıldığında seçimi doğru yapılan bölgelerde enerji üretim süresi artar, böylece depolama kapasitesi düşer. Kapasite ihtiyacındaki düşmesi sistem maliyetini düşürürken sistem güvenilirliğini ve verimini artırır [3 - 5].

Hibrid yenilenebilir enerji sistemlerinin tasarımı, aynı zamanda her bir yenilenebilir enerji sisteminin performansına bağlıdır. Bir başka deyişle, hibrid yenilenebilir enerji sisteminin performansını tahmin edebilmek için, her bir bileşenin modellenmesi ve bunların birlikte çalışan modelinin güvenilir olması gerekir. Eğer her bir bileşenin modellerindeki çıkış güçleri yeterince hassas ise, hibrid yenilenebilir enerji

¹ Sorumlu Yazar: Ege Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Ege Meslek Yüksekokulu, 35100, Bornova, İzmir, Türkiye, mustafa.engin@ege.edu.tr

sisteminde çıkış gücü güvenilir olacaktır. Bu çalışmada fotovoltaik ve rüzgâr enerjisinden oluşan hibrid yenilenebilir enerji sisteminin modeli geliştirilmiş olup, hibrid enerji sistemi için geliştirilen modelin Matlab Simulink'de simülasyonu yapılmıştır [6].

Sanayinin olduğu kadar insan yaşamının da vazgeçilmez girdilerinden olan enerjinin yeterli, zamanında, kaliteli, ekonomik, güvenilir ve temiz olarak sunumu, ülkelerin gelişmişlik düzeylerini belirleyen önemli göstergelerden biri olup, toplumsal refahın artmasında vazgeçilmez bir etkidir. Enerjiye talep sürekli olarak artarken, özellikle fosil yakıt kaynakları da hızlı bir şekilde tükenmektedir. Bu durum, enerji konusunu dünya gündeminde devamlı olarak tartışılan bir konuma getirmektedir. Sürdürülebilir bir doğa dengesinin sağlanması için, enerji kaynak çeşitliliğinin sağlanması büyük önem kazanmıştır.

Güneş fotovoltaik panelleri ve küçük rüzgâr türbinleri, atmosferik şartlara bağlı olarak çalışırlar ve elektrik enerjisi üretirler Güneş ve rüzgâr enerjisinden birlikte kullanıldığı bu tip sistemlere, hibrid sistemler veya dağıtılmış güç sistemleri adı verilir. Şekil 1'de rüzgâr türbini ve fotovoltaik panellerin birlikte kullanıldığı bir hibrid sistem görülmektedir.



Şekil 1. Hibrid enerji sistemi

2. Fotovoltaik ve Rüzgâr Türbininden Oluşan Hibrid Sistem

Hibrid enerji sistemleri veya bir başka deyişle, dağıtılmış güç sistemleri, evlerin güç ihtiyacının karşılanmasında, kırsal alandaki köylerin elektrifikasyonunda gerekli elektriksel gücü sağlayabilirler. Hibrid enerji sistemleri ile elektrik gücü üretimi güvenilirdir, bakım ve işletmeleri kolay ve ucuzdur. Hibrid enerji sistemleri sessiz çalışırlar ve atmosferi kirletmezler. Bu sistemlerin ayrıca, dünyada diğer elektrik kaynaklarının kullanışlı olmadığı kırsal alanlarda önemli ekonomik ve sosyal faydaları vardır. Hibrid enerji sistemlerinin en önemli dezavantajı, ilk kurulum maliyetlerinin oldukça yüksek oluşudur. Eğer, geleneksel yöntemler ile çalışan güç tesislerinin çevreye ve sosyal hayata verdikleri zararın miktarı düşünülürse, hibrid sistemler ile elektrik enerjisi üretme yöntemi oldukça etkili ve ucuzdur. Bu yüzden hibrid enerji güç sistemlerinin kurulumuna önem verilmekte ve buna vurgu yapılmaktadır [7].

Fotovoltaik panellerin çıkışına bir evirici bağlayarak, sistemi şebekeye paralel çalıştırmak mümkündür. Sistemde MPPT (maximum power point tracker) kontrolü yapılmalıdır. Bu durumda, şebekeye maksimum güç aktarmak mümkündür [8-10].

Rüzgâr enerjisi, rüzgârı oluşturan hava akımının sahip olduğu hareket enerjisidir. Bu enerjinin belli bir bölümü, yararlı

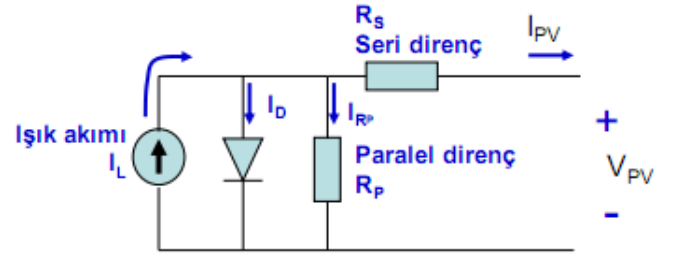
enerjiye (elektrik vb.) dönüştürülebilir. Havanın özgül kütlesi az olduğundan, rüzgârdan sağlanacak enerjinin miktarı, rüzgârın hızına bağlıdır. Rüzgârın hızı yükseklikle, gücü ise, hızın kübü ile orantılı olarak artar. Dünya yüzeyinin %27'sinde yıllık ortalama rüzgâr hızının, yerden 10 m yükseklikte 5,1 m/s'den büyük olduğu saptanmıştır. Bu alan, rüzgâr enerjisi bakımından zengin olan bölgelerin toplamıdır. [11, 12]

3. Fotovoltaik Hücre Modeli

Türkiye'de güneş ile ilgili ölçümler, başta Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü ve araştırma amaçlı olarak sınırlı sayıda bazı üniversiteler tarafından yapılmaktadır. Güneş enerjisi uygulamalarında ve sistemlerin analiz ve tasarımında güneş ışınımı ile ilgili modeller sıklıkla kullanılmaktadır. Güneş ışınımı tahmini için geliştirilen modellerin çoğu güneşlenme süresi, bulutluluk, bağıl nem, minimum ve maksimum sıcaklıklar gibi mevcut iklim parametrelerine dayanmaktadır [1].

Fotovoltaik sistemler, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken yapılardır. Fotovoltaik sistemler hücre şeklindedirler ve güneş pili olarak adlandırılırlar. Güneş pilleri, güneş enerjisindeki fotonları termodinamik bir işleme veya bir akışkana gerek duymadan doğrudan elektrığe çevirirler. Güneş pilleri yalnız başlarına düşük gerilim ürettikleri için birbirleriyle seri bağlanarak modüller oluşturulurlar ve istenilen gerilim seviyesine bu sayede ulaştırılırlar. Sistemde akım düzeyinin ayarlanması istenirse, modüller paralel bağlanarak akım değeri yükseltilebilir [13].

Bir güneş pilinin eşdeğer devresi Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Bir güneş pili eşdeğer devresi

Devrede terminal akımı aşağıdaki bağıntı ile verilebilir;

$$I_{PV} = I_L - I_D - I_{R_p} \quad (1)$$

Bu eşdeğer devrede güneş pilinin çıkış akımı aşağıdaki denklem ile bulunabilir:

$$I_{PV} = I_L - I_D - I_{R_p} = I_L - I_S \left(e^{\frac{e(V_{PV} + I_{PV}R_S)}{kT}} - 1 \right) - \frac{V_{PV} + I_{PV}R_S}{R_p} \quad (2)$$

$$I_{PV} = I_L - I_D - I_{R_p} = I_L - I_S \left(\exp\left(\frac{q(V_{PV} + I_{PV}R_S)}{nkT}\right) - 1 \right) - \frac{V_{PV} + I_{PV}R_S}{R_p} \quad (3)$$

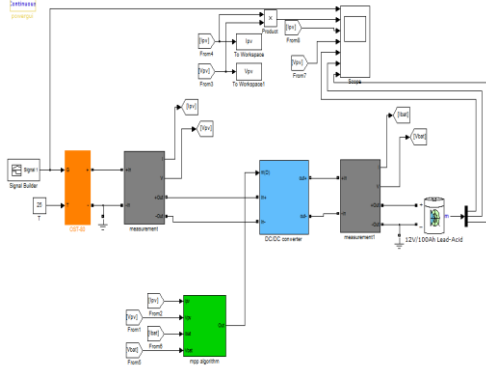
Bu çalışmada güneş pili olarak OST80 kullanılmaktadır. OST80'e ait veriler kullanılarak geliştirilen bir güneş piline ait simülasyon Şekil 3'de görülmektedir.

Simülasyon, Matlab Simulink programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Simülasyonda MPPT kontrolü yapılmaktadır.

Bu nedenle OST80 güneş pili Maksimum Güç Noktasında çalıştırılmaktadır. Ayrıca devre şarj regülatöründe içermektedir. Böylece hibrid enerji sisteminde bulunan aküler şarj edilmektedir.

4. Maksimum Güç Noktası İzleme

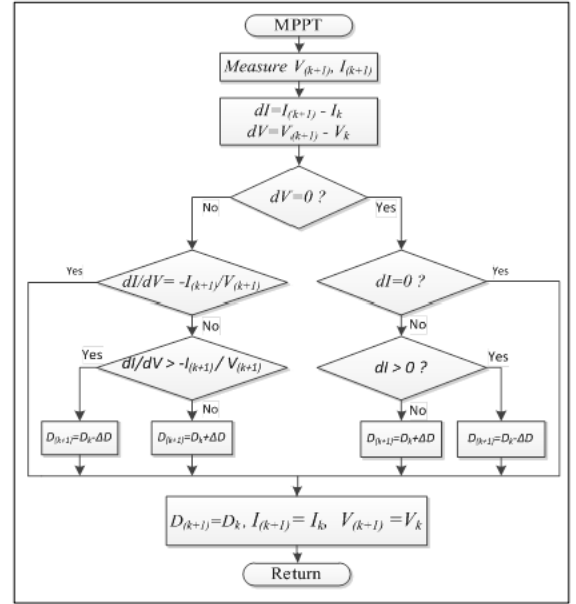
Bir güneş hücresinin verimi oldukça düşüktür. Verimi arttırmanın yolu, kaynak ile yükü birbirine uyumlu kılmaktır. Bu yöntemlerden biride, maksimum güç noktası izleme yöntemidir. Bu teknik, kaynaktan maksimum güç elde etmek için kullanılır. Fotovoltaik sistemlerin V-I karakteristikleri doğrusal olmadığı için, yük üzerindeki gücü belirlemek zor olmaktadır.



Şekil 3. Bir güneş pilinin Matlab Simulink modeli

Bu da ancak, bir MPPT algoritması kullanarak, DC-DC dönüştürücünün işaret-boşluk oranını değiştirerek yapılabilir. Uygulamada pek çok MPPT algoritması mevcuttur. Bu çalışmada, dürt ve gözlemlerle (P&O) metodu seçilmiştir [1].

Uygulamada en çok kullanılan kontrol algoritması, dürt ve gözlemlerle kontrol algoritmasıdır. Çünkü, bu kontrol algoritmasını gerçekleştirmek oldukça basittir. Fotovoltaik dizinin çalışma gerilimi verilen yöndedir ve $dP/dV > 0$ 'dir. Buradan, fotovoltaik dizinin çalışma geriliminin MPP noktasına doğru hareket ettiği anlaşılır. Şekil 4'de, P&O kontrol yönteminin akış diyagramı görülmektedir. P&O algoritmasının avantajı, bu kontrol yöntemini gerçekleştirmenin kolay olmasıdır. Bununla birlikte, MPP noktası civarında osilasyonlar, düşük hız cevabı ve hızla değişen atmosferik koşullar gibi, bazı sınırlamalarda mevcuttur.



Şekil 4. P&O Metodu akış diyagramı

5. Rüzgâr Türbini Modeli

Herhangi bir bölgenin, rüzgar enerjisi potansiyelinin analizi için, o bölgede, saatlik rüzgar hızı ve yön bilgilerinin en az bir yıl boyunca ölçülmesi gerekmektedir. Ayrıca, daha doğru ve hassas sonuçlara ulaşmak için, ölçüm yapılan istasyon etrafında, bu ölçümlerde elde edilecek verileri etkileyecek yakın çevre engellerinin olmamasına dikkat edilmelidir [14].

2012 yılı sonunda, dünyadaki toplam kurulu rüzgar gücü potansiyeli 282,587 MW'dır. Bu kurulu gücün toplam 109,236 MW'ı Avrupa kıtasına aittir. Türkiye'de ise, toplam kurulu güç 2,312 MW değerindedir. Oysa Türkiye, Avrupa'da rüzgar enerjisi teknik potansiyeli 83.000 MW ile en iyi olan ülke durumundadır.

Bu anlamda, özellikle Marmara ve Ege bölgesinin kıyılarında rüzgar santralleri kurulması için çalışmalar ve projeler yapılmakta ve Elektrik İşleri Etüt İdaresi tarafından, uygun yerlerden rüzgar verileri elde edilerek istatistiksel analizler yapılmaktadır

Türkiye, coğrafi konumu itibarıyla, rüzgar enerjisi santrallerinin kurulması için son derece uygun bir durumdadır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi, özellikle Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz Bölgesinin bazı kısımları, oldukça zengin rüzgar potansiyeline sahiptir. Bu bölgeler, rüzgar santrali kurulmasına uygun bölgelerdir [11, 12].

V hızına sahip m kütledeki havanın kinetik enerjisi;

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4)$$

İle ifade edilmektedir. Hareketli havanın kinetik enerjisini gösteren denklemler ve kütleli debi, birim zamanda A kesitinden geçen enerji miktarıdır. Bu enerji fiziksel olarak güç (P)'ye eşittir;

$$P = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot V^3 \cdot A \quad (5)$$

Rüzgar pervanesinin, pervane göbeğinden r uzaklıktaki bir kanat elamanının çevresel hızı (V_c), ω açısal hız ve n pervane milinin dakikadaki devir sayısı olmak üzere,

$$V_c = \omega r = \frac{\pi}{30} nr \quad (m/s) \quad (6)$$

bağıntısıyla verilmektedir. Pervane yarıçapı, r olmak üzere λ devirlilik sayısı veya uç hız oranı;

$$\lambda_A = \frac{V_c}{V_r} = \frac{\pi rn}{30V_r} \quad (7)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Güç faktörü C_p ise P_p pervane milindeki gücün, pervane düzlemi öncesindeki rüzgarın kinetik enerjisinden kaynaklanan P_r gücüne oranı şeklinde tanımlanmaktadır;

$$C_p = \frac{P_p}{P_r} \quad (8)$$

Pervane düzlemi öncesinde r yarıçaplı çemberden geçen hava akımındaki kinetik enerjiden kaynaklanan güç;

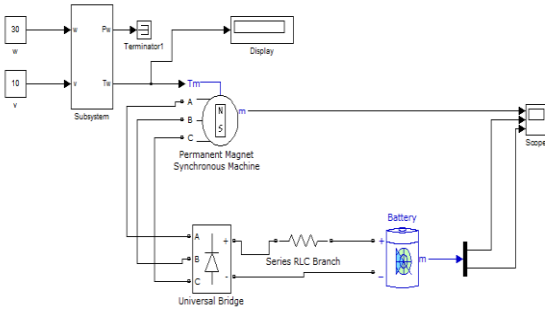
$$P_r = \frac{1}{2} \rho \mu r^2 V_r^2 \quad (9)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Güç faktörü, en çok $C_{p,max} = 0,5926$ olabilmekte ve bu değer Betz limiti olarak adlandırılmaktadır. Türbin rotoru tarafından üretilecek torkda, aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanabilir.

$$T = \frac{P_r}{\omega} \quad (10)$$

Yukarıda belirtilen rüzgar türbini denklemleri yardımıyla küçük güçlü bir rüzgar türbini için bir Matlab Simulink modeli geliştirilmiştir. Şekil 5'de, küçük güçlü bir rüzgar türbininin Matlab Simulink modeli görülmektedir.



Şekil 5. Rüzgar türbini Simulink modeli

6. Eviriciler

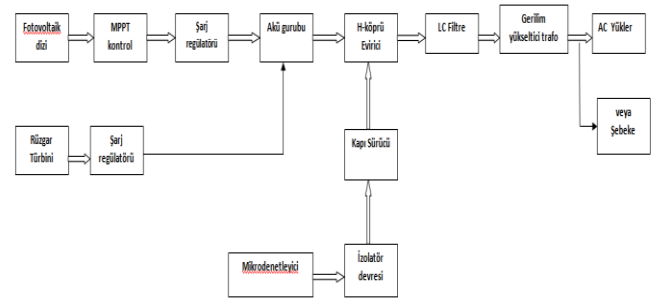
Tam sinüs bir evirici transformator, köprü devre, çıkış filtresi ve gerilim regülasyonu için bir geri besleme devresinden oluşmaktadır. PWM işaretlerini üretmek için, pek çok yöntem ve teknik vardır. Bunlardan en çok kullanılanı bir üçgen dalgayı, bir sinüs dalga ile karşılaştırmaktır. Bu yöntem literatürde, daha çok analog yöntem olarak bilinmektedir. Bu çalışmada, dijital (sayısal) kontrol tekniğinin kullanımı tercih edilmiştir. Sayısal kontrol tekniği kullanılarak, mikrodenetleyici tabanlı bir güç eviricisi tasarlanmıştır.

Mikrodenetleyici, 10kHz frekans değerinde SPWM (Sinusoidal Pulse Width Modulation) işaretleri üretmektedir.

Bu çalışmada olduğu gibi, rüzgar türbini ve fotovoltaik panellerden oluşan hibrid sistemler, uygulamalarda çok sık kullanılmaktadır. ADUC812 mikrodenetleyici kullanarak yapılan bir çalışmada, MPPT kontrolüde yapılmıştır. Sistem şebekeden bağımsız olarak çalıştırılmıştır [9]. Rüzgâr türbini ve fotovoltaik panelden oluşan bir hibrid enerji sisteminde, rüzgar ve güneş pili için ayrı ayrı MPPT kontrol yapılabilir. Bir DC-DC dönüştürücü kullanılarak, akü grupları şarj edilebileceği gibi, doğrudan dc yüklerde beslenebilir [15-17].

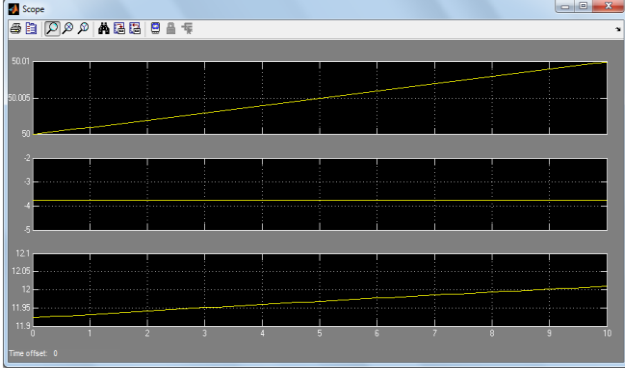
Son yıllarda pek çok evirici uygulamasında DSP (Digital Signal Processor) tabanlı mikrodenetleyiciler tercih edilmiştir. DSP tabanlı mikrodenetleyiciler içerisinde analog sayısal dönüştürücü (ADC), dijital analog dönüştürücü (DAC) ve sayıcı gibi evirici tasarımını kolaylaştıran çevre birimleri içermektedirler. DSP kullanımı tasarlanan baskı devre boyutunu küçültürken komut setlerinde kayan noktalı sayılar ile aritmetiği izin veren komutların yer alması nedeniyle daha etkin program yazmayı mümkün kılmaktadır. DSP TMS320F241'in kullanıldığı bir araştırmada, çıkış gerilimi ve frekansını ayarlamak için diğerlerinden farklı olarak unipolar PWM tekniği tercih edilmiştir [18, 19].

DSP tabanlı mikrodenetleyici çıkış değişkenleri gerilim ve frekansı ayarlama işleminin yanı sıra bu denetimi yaparken sistemin sağlıklı çalışması için eviricinin giriş gerilimi, akımı, batarya kapasitesi gibi giriş değişkenlerini ölçer ve bu değerlere göre eviricinin çalışıp çalışmayacağını karar verir. Bu değerlere ek olarak anahtarlar elemanları MOSFET'lerin sıcaklıkları da ölçülerek aşırı sıcaklık artışından zarar görmeden eviriciyi korumaya alır. Bu değerlere ek olarak çıkış değişkenleri çıkış gerilimi ve çıkış frekansı da DSP tarafından ölçülür ve bu ölçüm sonuçlarına göre denetim görevini yerine getirir. Giriş değişkenlerini ölçmesinin diğer bir nedeni, eviriciyi maksimum güç noktasında çalıştırma gerekliliğidir. Geleneksel analog yöntemlerle karşılaştırıldığında, 32-bit DSP işlemcilerle kontrol edilen dc-ac eviriciler, devrenin boyutlarını küçültürken, evirici verimini arttırmakta ve evirici çıkışında toplam harmonik distorsiyonunu azaltmaktadır. [20, 21]. Tasarlanan eviricinin blok şeması şekil 6'da verilmiştir.



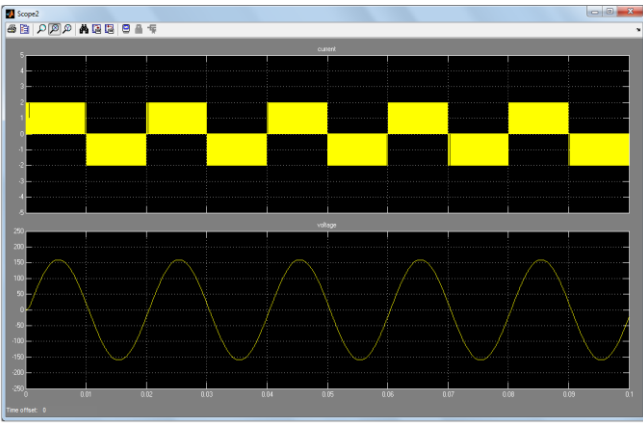
Şekil 6. Sistemin blok diyagramı

Bir evirici devresi basitçe, bir doğru akımı, alternatif akıma çeviren elektronik bir devredir. Bir DC-AC evirici yapmanın amacı, DC olarak üretilen veya depolanmış enerjiyi AC'ye dönüştürmektir. DC-AC eviriciler, UPS (Uninterruptable Power Supply), AC motor sürücü gibi endüstriyel uygulama alanlarında çok geniş biçimde kullanılırlar. Günümüzde eviriciler, rüzgar enerjisi sistemleri ve fotovoltaik sistemlerin şebekeye bağlanması gibi çok çeşitli yenilenebilir enerji kaynağı uygulamalarında, önemli bir rol oynamaktadırlar.



Şekil 11. Rüzgar türbini simulasyon sonuçları a) batarya şarj olma yüzdesi b) batarya akımı c) batarya şarj gerilimi

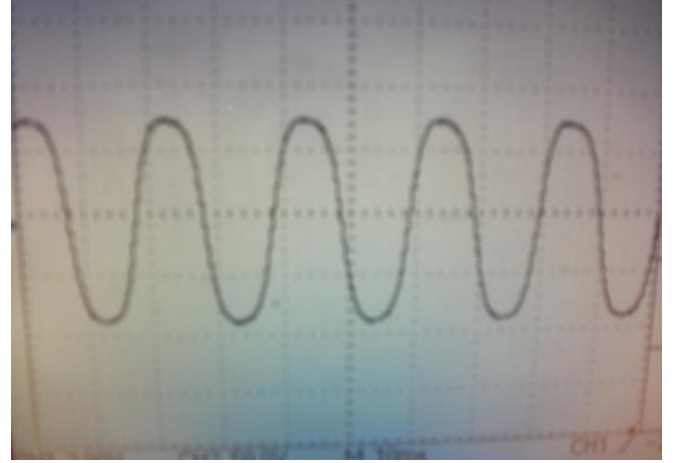
Şekil 12'de ise çıkışına bir LC filtresi bağlanmış olan evirici devresinin Matlab Simulink modelinde devre çıkışındaki akım ve gerilim dalga şekilleri görülmektedir.



Şekil 12. LC filtre bağlı evirici çıkışındaki akım ve gerilim dalga şekilleri

Bu çalışmada bir, tek fazlı laboratuvar tipi evirici kontrol uygulaması için DSP tabanlı dsPIC795F512L mikrodnetleyicisi kullanılarak tasarlanmış ve başarıyla test edilmiştir. Evirici devresi dört adet MOSFET yarı iletken anahtarlama elemanı, optik izolatör ve kapı sürücüleri içermektedir. H-köprü devresindeki uygulama için STP75NF75 MOSFET tranzistörler kullanılmıştır. Ayrıca çok hızlı optokuplörler ve TTL kapı devreler kullanılmıştır. Güç MOSFET'lerini anahtarlama frekansı 10kHz ve evirici çıkış frekansı 50Hz'dir. Tektronix marka, bir dijital osiloskop, deney sonuçlarını ölçmek ve gözlemlemek için kullanılmıştır. DSP tabanlı mikrodnetleyicinin çıkış portlarında görülen SPWM modüleri işaretler Şekil 13'de görülmektedir.

Tasarlanan evirici devresinin çıkışına bir L-C filtre devresi bağlanmıştır. Evirici çıkışına bağlı L-C filtre devresi çıkışında elde edilen işaretler Şekil 14'de görülmektedir.



Şekil 14. LC filtre devresi çıkışında elde edilen işaretler

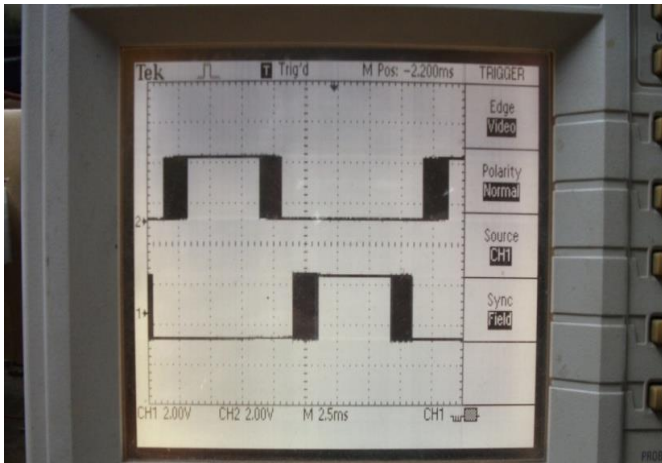
Bu çalışmada ana amaç, dsPIC tabanlı mikrodnetleyicisi kullanarak, hem şebekeye bağlı, hem de şebekeden bağımsız olarak çalışabilen bir tek fazlı tam köprü evirici için kontrol devresi geliştirmektir. Simulasyon sonuçları ile deneysel sonuçların birbiri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Eviriciyi kontrol etmek için SPWM kontrol metodu kullanılmıştır. Kontrol devresinde Microchip firmasının dsPIC795F512L mikrodnetleyicisi kullanıldığından, evirici kontrol devresinde minimum sayıda devre elemanı kullanılmıştır. Mikrodnetleyicisi devresi yardımı ile, donanımda herhangi bir değişiklik yapılmaksızın frekans modülasyon oranı, ölü zaman periyodu kolaylıkla yazılım ile denetlenebilmektedir.

8. Sonuç

Bu çalışmada, güneş-rüzgâr hibrid güç üretim sistemi ile birlikte şebekeye bağlı ve bağımsız çalışabilen tek fazlı evirici tasarlanmıştır. Öncelikle sistemin Simulink modeli oluşturulmuş ve geliştirilen denetim algoritması simulasyon ile doğrulanmıştır. Daha sonra Microchip firmasının dsPIC32MX795F512L mikrodnetleyicisi kullanılarak eviricinin prototipi üretilerek laboratuvar ortamında gerçek güneş rüzgâr hibrid güç üretim sistemine bağlanarak test edilmiştir. Test sonuçları ve simulasyon sonuçları karşılaştırıldığında hedeflenen çıkış gerilimi, frekansı ve harmonik değerlerine ulaşıldığı görülmüştür.

Kaynaklar

1. Gülersoy T., Engin M., "PV-Wind hybrid power system performance simulation and sizing", 6.th International Ege Energy Symposium & Exhibition, 28-30 June, İzmir, pg.993-1005, 2012
2. Deshmukh M.K., Deshmukh S.S., "Modeling of Hybrid Renewable Energy Systems", Renewable and Sustainable Energy Reviews, No.12, pg.235-249, 2008
3. Blaabjerg F., Chen Z., "Power Electronics for Modern Wind Turbines", Morgan & Claypool Publishers, 2006
4. Blanchi F.D., Battista H.D., Mantz R.J., "Wind Turbine Control Systems", Springer, 2007



5. Chang L., Guo G., Shao R., “ Development of a 10 kW Single-Phase IGBT Inverter for grid-connected PV applications “, 2.nd Canadian Solar Buildings Conference, Calgary, June 10-14, 2007
6. Palm W.J., “Introduction to Matlab for Engineers”, Mc Graw Hill, 2011
7. Akkaya R.,Kulaksız A.A.,” A microcontroller-based stand-alone photovoltaic power system for residential appliances “, Applied Energy,78,2004,pp.419-431, 2004
8. Chang Y.H., Wu M.Z., “ High Conversion Ratio Switched Capacitor Boost DC-AC Inverter Using Sinusoidal PWM Control “, Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists, vol.2, IMECS 2010, March 17-19, 2010,Hong Kong, 2010
9. Ilango G. S., Rao P. S., Karthikeyan A., Nagamani C., “ Single-stage sine-wave inverter for an autonomous operation of solar photovoltaic energy conversion system “, Renewable Energy, 35, pp. 274-282, 2010
10. Kerekes T., Teodorescu R., Rodriguez P., “A New High-Efficiency Single Phase Transformless PV Inverter Topology”, IEEE Transactions on Industrial Electronics, Vol.58, No.1, 2011
11. Gülersoy T., Çetin N. S., “Menemen Bölgesinde Rüzgar Türbinleri İçin Rayleigh ve Weibull Dağılımlarının Kullanılması”, Politeknik Dergisi, Cilt.13, Sayı.3, s.209-213, 2010
12. Ülgen K.,Hepbasli A., “ Determination of Weibull parameters for Wind Energy Analysis of Izmir,Turkey “, International Journal of Energy Research,26:495-506,2002
13. Masters G.M., “Renewable and Efficient Electric Power Systems”, Wiley-Interscience, 2004
14. Bilgili M., Şahin B., Şimşek E., “ Türkiye'nin Güney, Güneybatı ve Batı Bölgelerindeki Rüzgar Enerjisi Potansiyeli “, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 30,pp.01-12, 2010
15. Apniratsakun N., Bhaganagarapu S.R., Techakittiroj K., “ Implementation of a Single-Phase Unipolar Inverter Using DSPTMS320F241 “, AU J.T. 8(4):PP.191-195, April,2005
16. Bascope R.P.T., Alcazar Y.J.A., Lenz E.C., Branco C.G.C., Bezerra L.D.,“A DC-AC Converter for Stand-Alone Systems”, POCOSDE CALDAS, Brasil, 2008
17. Buso S., Mattavelli P.,“Digital Control in Power Electronics”, Morgan & Claypool Publishers, 2006
18. Dewan S.B., Straughen A., “Power Semiconductor Circuits “, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons Inc., Canada, 1975
19. Draghiciu N., Albu D., “ Control Strategy for a Single-Phase Uninterruptible Power Supply “, University of Oradea, Department of Electronics, Volume 45, Number 6, 2004
20. Prasad S.A.H., Nagaraj R, “ An Efficient Method of Controlling AC Power Using DSP2407-A Controller “, IJCSNS International Journal of Cömputer Science and Network Security, Vol.8, No.9, 2008
21. Rashid H.M., “Power Electronics Handbook”, Academic Press, 2001
22. Hassaine L., Olias E., Haddadi M., Malek A., “Asymmetric SPWM used in Inverter Grid Connected”, Revue des Energies Renouvelables, Vol.10, No.3, pg.421-429, 2007
23. Mohan N., Undeland T.M., Robbins W.P., “Power Electronics”, John Wiley and Sons,Inc, 1989
24. Selek M. B., İşler Y., Çolak M. “Fotovoltaik Sistemlerin Denetlenmesi İçin yeni Bir Kontrol Kartı ve Bilgisayar Yazılımı Tasarımı” Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 14(2),161-8, 2008



Blockchain-Based Data Sharing and Managing Sensitive Data

Ahmet Fatih Mustaoğlu^{1*}

¹ Bilgi Güvenliği Mühendisliği, İstanbul Şehir Üniversitesi, İstanbul, Turkey

(First received 3 July 2018 and in final form 26 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.440049)

Abstract

IT advancements have produced huge amount of data including personal and sensitive information. People have no control on data that is stored, processed and controlled by third parties who could harm user privacy. Meanwhile blockchain technology has potential to drive research and applications and will weave together as we look at digital economy processing personal data. In this research work, a blockchain that is underlying technology behind Bitcoin based access control mechanism is introduced to protect users' privacy. A blockchain is a growing list of distributed records that are connected to each other through the usage of cryptography. The distributed consensus and anonymity form two major characteristics of the blockchain technology. The proposed system implements a protocol that utilizes blockchain technology to manage access control to users' data without depending on a third party.

Key words: Blockchain, Bitcoin, privacy, anonymity.

1. Introduction

Amount of data in today's eco system is exponentially increasing. Based on a recent report [1], twenty percent of the world's data has been accumulated during the past couple of years. The social media tools have the biggest contribution to this occurrence. Facebook that is the most preferred online social-network collected 300 petabytes of personal data since its existence [2]. Today's world, data is critical for every business and it is regularly being retrieved and analyzed resulting in technological advancements and economic growth for countries. Companies and institutions benefit from the collected data in order to optimize their costs and their critical processes in order to compete with others and more. So, data is an important asset in every business on the world and there exist many benefits of data-driven society [3].

The user privacy is a growing public concern that need to be considered carefully in today's data-driven society. Centralized institutions or companies process large amount of personal and sensitive data that are both can be public or private. People have little or no knowledge about the data that is stored about them and how it is used. In recent years many incidents related to privacy are published on public media. For example, the government surveillance [4] and a large-scale scientific experiment that was carried on without informing the participants [5].

Blockchain is a peer-to-peer (P2P) distributed ledger technology and it is the underlying structure for Bitcoin. It consists of three main components:

- A distributed network: Blockchain forms a decentralized P2P architecture with nodes composed of network members. Each node keeps an identical copy of the blockchain and plays a role for the process of validating and confirming digital transactions for the network.

- A shared ledger: It holds all the transactions. Nodes in the distributed networks record digital transactions into a shared ledger. Each member in the network executes algorithms to evaluate and verify the requested transactions in order to add the transactions. If the transaction is validated by the major number of member in the network, then the new transaction is added to the shared ledger. Changes to a shared ledger are updated in all copies of the blockchain in couple of minutes.

- Digital transactions: A blockchain can hold any type of data or digital asset. The network that implements the blockchain determine the type of the information carried in the transaction. To guarantee authenticity and accuracy, information is also encrypted and digitally signed.

Blockchain technology is one of the best advancements since the internet itself. It provides a way to value exchange among people without the trust or central authority. Its major advantages are:

- There is no third party that carries the value and control over it

- The cost of a transaction from and to anywhere is cheap

- Any amount of value can be transferred in minutes and the transaction is considered as secure

¹ Corresponding Author: Bilgi Güvenliği Mühendisliği, İstanbul Şehir Üniversitesi, İstanbul, Turkey, ahmetfatihmustacoglu@sehir.edu.tr

- All the transaction are transparent so they can be verify at any time

- It provides a base for decentralized applications that would be able to transfer value and manage data.

Related Work. There exists many efforts in order to address these privacy concerns from technological and legal perspective [6, 7]. The patterns of personal information leakage and privacy implications associated with online networking are researched and evaluated in [8]. The key consumer perceptions of privacy is investigated and analyzed through consumer responses [9]. Many well-known corporates prefer to execute their in-house developed authentication software that is based on the OAuth protocol [10]. Then, they operate as a centralized trusted authority.

Along with the technological advancements, researchers have focused on privacy issues for personal data and many approaches have been proposed for the solution. Data anonymization is one of the privacy-preserving methods and it aims to hide personally identifiable information in either encrypting or removing from data. k-anonymity approach proposes a formal model for protecting privacy and a set of accompanying policies for deployment [11]. l-diversity and t-closeness are the related extensions to k-anonymity. The sensitive data is characterized by a heterogeneous enough set of possible values in l-diversity [12]. T-closeness focuses on the distribution of sensitive data [13]. Beyond these anonymization techniques, there also exists some approaches to break them [14, 15]. Encryption schemes and differential privacy are also major privacy-preserving techniques. Encryption schemes provides a mechanism to query and calculations over encrypted data like fully homomorphic encryption (FHE) [16]. Differential privacy guarantees privacy by making data ambiguous or adding noise to it.

2. Users' Data and the Privacy Problem

The privacy issues that users face with regarding to their data coming from various online services are pointed out through the paper. Especially in cloud where users have no control how their data is stored and shared with other users. This paper primarily focuses on the privacy of users' data that is stored and shared with other users through the usage of a blockchain as an access-control manager. In the presented approach, the underlying protocols are described in detail and the proposed approach protects against the following well-known privacy issues:

- **Ownership of Meta-Data.** The proposed system guarantees that users' data coming from social media tools is own

3. Proposed Approach

The proposed system consists of data owners, other users, and nodes presented in Figure 1. The system provides its users with ability to download, collect and share digital data coming from various social sites. The download service allows users to import their metadata from social web tools into the proposed system. The collecting service uses integrated search engines (e.g. google, google scholar etc.) to search the internet for a given key words and then import the selected results in to the proposed system. The sharing service enables users to share their data with other users

Blockchain technologies have been envisioned as the next generation architecture for building decentralized applications. The first and well-known system is Bitcoin and it provides a mechanism to transfer bitcoins securely without a centralized authority through the blockchain (publicly verifiable open ledger). After the Bitcoin, many other sub-coins that aim to provide various type of services (e.g. financial, contracting, gaming) requiring trusted computing come out referred to as Bitcoin 2.0 [17].

Blockchain technology can be a solution for creating and protecting digital records [18], and it can also be used for information integrity and security solutions. Blockchain technology has attracted attention of millions due to its secure, fast, trustworthy and transparent nature [17]. The technology can be used in different industries that need privacy, anonymity, transparency, no third party and decentralized nature such as healthcare, smart contracts and various applications based on artificial intelligent etc [19, 20, 21].

Our contribution. 1) Blockchain and off-blockchain (the movement of value outside of the blockchain) storage approach is proposed in this research work to build a data management platform that handles users' data focused on privacy. 2) The proposed system offers a modular solution and pave the way for further research in blockchain that could become a critical element in trusted computing. 3) The proposed blockchain-based system can also be used in cloud environment to protect sensitive data stored in the cloud benefiting from the built-in self-governing and immutable-records properties of the blockchain.

Organization. Section 2 introduces the privacy problem that is discussed and solved in this paper; Section 3 presents an overview of the proposed approach; Section 4 explains the underlying protocol of the proposed system; finally the conclusion is given in Section 5.

and control by the owner. So, the access permissions can be defined for a digital data by the owner for other users.

- **Transparency of Users' Meta-Data.** Each user of the proposed system is aware of what digital data he has in the system and how the data shared and accessed by other users.

- **Well-define access control.** In the proposed system, data for each user is collected from various internet sources (e.g. Facebook, twitter, delicious, google scholar, etc.) automatically or manually, and the owners define the access rights for their metadata in order to define how it is accessed by other users. This is usually done by storing an access control list in a database that is located on a local host or a cloud. However, in the proposed model, the access control policies (policy files for defining users' Access to data objects) will be securely kept on a blockchain in a decentralized fashion and the system is not depend on a third party.

based on blockchain technology. The nodes are charged with maintaining the blockchain and a distributed data store that holds a private key-value pairs.

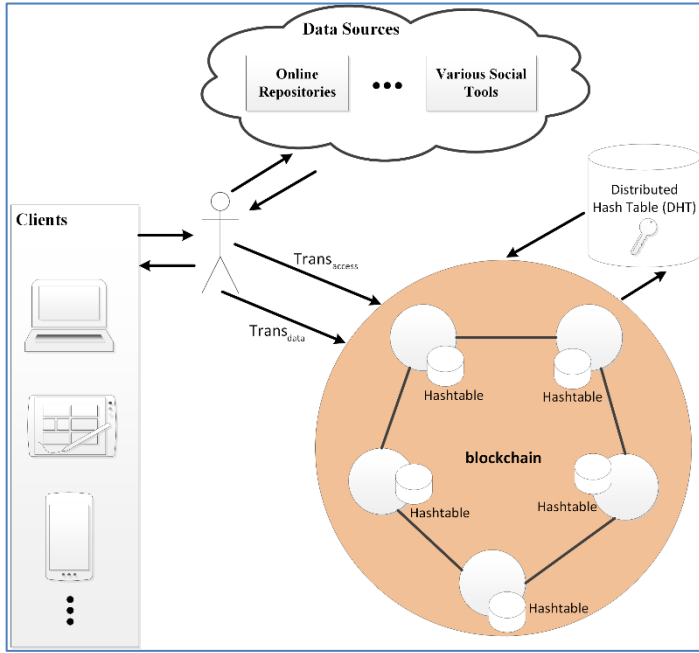


Figure 1. The Proposed System Architecture

The proposed system executes two type of transactions: $Trans_{access}$ and $Trans_{data}$. $Trans_{access}$ is used for managing access controls and $Trans_{data}$ is used for handling digital data processed in related operations (e.g. store, download etc.). As an example;

4. The Protocol

This section describes the underlying protocol that is based on the Bitcoin [23] of the proposed system in detail. The standard cryptographic structures is used in the proposed system: a) a symmetric encryption scheme specified by the 3-element (Egen: the generator, Eenc: an encryption algorithm, Edec: a decryption algorithm); b) a digital signature scheme defined by 3-element (Sgen: the generator, Ssig: a signature algorithm, Sver: a verification algorithm) implemented by using ECDSA with secp256kl curve [23]; and a cryptographic function (H) for hashing operations implemented as an instance of a SHA-256 [24].

4.1. Preliminaries

In this section, the preliminaries used in the proposed blockchain-based data sharing system are defined formally. The

$$shared_identity_{owner,user}^{public} = (pub_key_{sign}^{owner,user}, pub_key_{sign}^{user,owner})$$

$$shared_identity_{owner,user} = (pub_key_{sign}^{owner,user}, priv_key_{sign}^{owner,user}, pub_key_{sign}^{user,owner}, priv_key_{sign}^{user,owner}, sym_key_{enc}^{owner,user})$$

function SharedIdentity (owner, user)

//Owner and user builds a secure channel to communicate

Owner executes:

$$(pub_key_{sign}^{owner,user}, priv_key_{sign}^{owner,user}) \leftarrow S_{gen}()$$

$$sym_key_{enc}^{owner,user} \leftarrow E_{gen}()$$

Owner shares $pub_key_{sign}^{owner,user}$ and $sym_key_{enc}^{owner,user}$ with other user

having logged into the system, a user downloads metadata from a social web tool into a database, which could be a local or a cloud, by using the proposed system for preserving his/her privacy. When the user interacts with the service (e.g. download or collect) to import metadata into the proposed system, a public or a private profile is generated and sent with the associated permissions to the blockchain in a $Trans_{access}$ transaction. The digital data downloaded from a web tool by the regarding service is encrypted using a shared encryption key and sent to the blockchain in a $Trans_{data}$ transaction. Then the data is forwarded to an off-blockchain key-value storage and only a pointer to the digital data is left on the public ledger. The pointer is constructed from the SHA-256 hash of the data. Eventually, the digital data can be queried at any time on the blockchain through the usage of $Trans_{data}$ transaction with the pointer associated to it. First, the blockchain verifies the digital signature whether belongs to the owner or a non-owner user. Next, the access rights for the requesting user are retrieved on the blockchain and controlled. Then, the user granted access to the data if the appropriate access rights are exist. Moreover, the permissions for a data object can be updated at any time by the owner by invoking a $Trans_{access}$ transaction with a new permissions.

In the proposed work, the off-blockchain key-value storage is implemented as an instance of Kademia [22]. Kademia is a distributed hashtable (DHT) with added persistence. A network of nodes constituting the blockchain maintains the DHT, which is off the blockchain. DHT is also responsible for executing approved read and write transactions. Digital data is randomized across the nodes and replicated in order to provide high availability.

underlying mechanism requires familiarity with Bitcoin [25] and blockchains.

4.1.1 User Identities

Blockchains support anonymous identity since every user can generate as many public-key as the user desires in order the increase the privacy. The proposed work uses a shared identity that contains an owner and a user credentials. The shared identity consists of key pairs for an owner and a user as well as a symmetric key that is used for encrypting or decrypting the data. The implementation of the shared identity is given in Algorithm 1. The publicly shared identity and the full identity including private key pairs and a symmetric key can be defined by 2-element and 5-element respectively:

User who needs an access to the data executes:

$(pub_key_{sign}^{user,owner}, priv_key_{sign}^{user,owner}) \leftarrow S_{gen}()$
 //Now, both owner and user have: // $sym_key_{enc}^{owner,user}$, $pub_key_{sign}^{owner,user}$ and $pub_key_{sign}^{user,owner}$

User shares $pub_key_{sign}^{user,owner}$ with owner

return $sym_key_{enc}^{owner,user}$, $pub_key_{sign}^{owner,user}$, $pub_key_{sign}^{user,owner}$

end function

Algorithm 1. Shared Identity Generation

4.1.2 Structure of the Blockchain

The blockchain is a distributed database that contains sequence of timestamped transactions. In the proposed work, let M be the blockchain memory space, represented as the hashtable $M : \{0,1\}^{256} \rightarrow \{0,1\}^N$, where $N \gg 256$. Transactions are stored and access through the hashtable M. Hashtable key is 256-bit hash of a public key. When looking up a $Trans_{access}$ for an owner “k”, we will be executing $M[H(public_keyk)]$, however for looking up a $Trans_{data}$, we will be executing $M[H(public_keyk||document_id)]$. $Trans_{access}$ transaction has an output address for the associated $Trans_{data}$ transaction and $Trans_{data}$ transaction has an output address for the offline distributed hashtable for the encrypted data.

4.1.3 Data Access Policy

A data access policy contains a list of data ids that are granted access by an owner for a user, and they are accessible by the user. It is represented by $POLICY_{owner,user}$. For example, if a user requested to access to object-1, object-5, object65...object-n, then $POLICY_{owner,user} = \{object_id-1, object_id-5, object_id-65...object_id-n\}$.

4.1.4 Helper Functions

A message that is sent to a transaction needs to be parsed and $Parse(x)$ function is used for this purposes. It deserializes the message.

Furthermore, $CheckPermissions(pub_key_{sign}^k, object_id_x)$ function given in Algorithm 2 is used for checking a user’s permissions from the POLICY file located on the blockchain.

```

function CheckPermissions( $pub\_key_{sign}^k, object\_id_x$ )
   $r \leftarrow 0$ 
   $key\_policy = H(pub\_key_{sign}^k)$ 
  if  $M[key\_policy] \neq 0$  then
     $pub\_key_{sign}^{owner,user}, pub\_key_{sign}^{user,owner}, POLICY_{owner,user} \leftarrow Parse(M[key\_policy])$ 
    if  $pub\_key_{sign}^k = pub\_key_{sign}^{owner,user}$  or
       $(pub\_key_{sign}^k = pub\_key_{sign}^{user,owner} \text{ and } object\_id_x \in POLICY_{owner,user})$  then
       $r \leftarrow 1$ 
    end if
  end if
  return r
end function
    
```

Algorithm 2. Checking a User’s Permissions from the blockchain

4.2. Protocols executed on the Blockchain

In this section, the major protocols that are performed on the blockchain when a $Trans_{data}$ or a $Trans_{access}$ transaction is requested are described in detail. The Access control protocol is carried out

when a $Trans_{access}$ transaction is received and the details of the protocol is given in Algorithm 3. In order to read or write the encrypted data from/to the distributed hash table, the proposed system enforces the given protocol explained in detail in Algorithm 4.

```

function PerformAccessTransaction( $pub\_key_{sign}^k$ , transaction)
   $r \leftarrow 0$ 
   $pub\_key_{sign}^{owner,user}, pub\_key_{sign}^{user,owner}, POLICY_{owner,user} \leftarrow \text{Parse}(\text{transaction})$ 
  //if it is owner
  if  $pub\_key_{sign}^k = pub\_key_{sign}^{owner,user}$  then
     $M[H(pub\_key_{sign}^k)] = \text{transaction}$ 
     $r \leftarrow 1$ 
  end if
  return  $r$ 
end function

```

Algorithm 3. The Access Control Protocol

```

function PerformDataTransaction( $pub\_key_{sign}^k$ , transaction)
  data, object-id, read_write = Parse (transaction)
  if CheckPermissions( $pub\_key_{sign}^k$ , object-id) = true then
     $pub\_key_{sign}^{owner,user}, pub\_key_{sign}^{user,owner}, POLICY_{owner,user} \leftarrow \text{Parse}(M[H(pub\_key_{sign}^k)])$  //Parse Transaccess transaction
     $key_{object-id} = H(pub\_key_{sign}^{owner,user} || object - id)$  //key for Transdata
    if read_write = 1 then // for writing read_write=1, for reading read_write=0
      data_hash = H(data)
       $M[key_{object-id}] \leftarrow M[key_{object-id}] + data\_hash$ 
      (DHT)  $dht[data\_hash] \leftarrow data$  //encrypted data
      return data_hash
    else if  $data\_hash \in M[key_{object-id}]$  then // read permission only
      (DHT) return  $dht[data\_hash]$  // return encrypted data for read
    end if
  end if
  return 0
end function

```

Algorithm 4. The Distributed Hash Table and Read/Write Protocol

4.3. Privacy and Security Analysis of the Proposed Work

In the proposed work, it is assumed that the blockchain is tamper free since large network of enough peers exist in the system. Furthermore, the keys that are used for encrypting data are critical for the system and it is users' responsibility to manage the keys in a secure manner. One of the possible solutions for this issue is that users might use a secure-centralized wallet service. It is explained here how the proposed system against attackers that compromise nodes in the system. In the proposed model, data can be accessed and control only by its owner. Moreover, digitally signed transaction and the decentralized nature of the blockchain guarantee that an attacker can not pretend as the user, or tamper with the network. The proposed system takes advantage of

5. Conclusion

In today's digital world, security of sensitive data and privacy is a crucial topic for everyone. When keeping or sharing data with a third-parties there exists a trust issues. Since, data could be exposed to attackers or could be misused as well. Hence, users should own and be in charge of managing their data without compromising security. The proposed work take cares of the privacy of users' data that is stored and shared with other users through the usage of a blockchain as an access-control manager

blockchain technology and digitally-signed transactions that are the underlying mechanism of the Bitcoin.

Furthermore, the attacker cannot learn anything from the public ledger that are held at the distributed nodes of the blockchain network, since only hashed data are stored on the nodes. The data integrity risk can also be minimized through the enough distribution and the replication of data.

If an attacker is able to control one or more DHT nodes, the attacker still cannot learn anything about the data since it is encrypted with keys that are not kept on nodes.

Finally, a shared identity that is generated between an owner and a non-owner user guarantees that only a small part of data is obtained by an attacker in the event of an attacker possesses both the signing and encryption keys. If an attacker possesses just one of the keys then the data will be still secure.

with an off-blockchain storage solution. Users do not have to trust third parties and have the control of their data that can be shared with other users by defining access rights. Furthermore, in the proposed work users can be identifiable as the owners of their data on the blockchain as well.

Finally, making legal and regulatory arrangements for collecting, storing and sharing sensitive data will be simpler due to the decentralized nature of the blockchain. In order to enforce new regulations automatically, they only need to be implemented

in the blockchain. As the development of blockchain technology is still at an early stage, we hope our work will provide a better

understanding of the design challenges of blockchain technology, and pave the way for further research in this area.

References

- [1] ScienceDaily, "Big Data, for better or worse: 90% of world's data generated over last two years," [Online]. Available: www.sciencedaily.com/releases/2013/05/130522085217.htm. [Accessed 29 June 2018].
- [2] T. P. Morgan, "How Facebook Compresses Its 300 PB Data Warehouse," 11 April 2014. [Online]. Available: <https://www.enterprisetech.com/2014/04/11/facebook-compresses-300-pb-data-warehouse/>. [Accessed 29 June 2018].
- [3] K. Schwab, A. Marcus, J. R. Oyola, W. Hoffman and M. Luzzi, "Personal Data: The Emergence of a New Asset Class," World Economic Forum, 2011.
- [4] M. B. Kelley, "NSA's Prism surveillance program: how it works and what it can do," 15 June 2013. [Online]. Available: <http://www.businessinsider.com/how-prism-surveillance-works-2013-6>. [Accessed 29 June 2018].
- [5] V. Goel, "Facebook Tinkers With Users' Emotions in News Feed Experiment, Stirring Outcry," 29 June 2014. [Online]. Available: <https://www.nytimes.com/2014/06/30/technology/facebook-tinkers-with-users-emotions-in-news-feed-experiment-stirring-outcry.html>. [Accessed 29 June 2018].
- [6] E. Commission, "Commission proposes a comprehensive reform of data protection rules to increase users' control of their data and to cut costs for businesses," European Commission, Brussels, 2012.
- [7] K. Zezima, "Obama proposes legislation on data breaches, student privacy," 12 January 2015. [Online]. Available: https://www.washingtonpost.com/news/post-politics/wp/2015/01/12/obama-to-propose-legislation-on-data-breaches-student-privacy/?noredirect=on&utm_term=.f36a340e9816. [Accessed 2018 June 29].
- [8] R. Gross and A. Acquisti, "Information revelation and privacy in online social networks," in In Proceedings of the 2005 ACM workshop on Privacy in the electronic society, 2005.
- [9] D. L. Hoffman, T. P. Novak and M. Peralta, "Building consumer trust online," Communications of the ACM, vol. 42, no. 4, pp. 80-85, 1999.
- [10] I. E. T. F. (IETF), "The OAuth 2.0 Authorization Framework," October 2012. [Online]. Available: <https://tools.ietf.org/html/rfc6749>. [Accessed 29 June 2018].
- [11] L. Sweeney, "k-anonymity: A model for protecting privacy," International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems, vol. 10, no. 05, pp. 557-570, 2002.
- [12] A. Machanavajjhala, J. Gehrke, D. Kifer and M. Venkatasubramanian, "l-diversity: Privacy beyond k-anonymity," in Proceedings of the 22nd International Conference on Data Engineering, 2006., 2006.
- [13] N. Li, T. Li and S. Venkatasubramanian, "t-closeness: Privacy beyond k-anonymity and l-diversity," in IEEE 23rd International Conference on Data Engineering (ICDE 2007), 2007.
- [14] Y.-A. De Montjoye, C. A. Hidalgo, M. Verleysen and V. D. Blondel, "Unique in the crowd: The privacy bounds of human mobility," Scientific reports, 2013.
- [15] A. Narayanan and V. Shmatikov, "How to break anonymity of the netflix prize dataset.," arXiv preprint, vol. cs/0610105, 2006.
- [16] C. Gentry and S. Halevi, "Implementing gentry's fully-homomorphic encryption scheme," in Annual International Conference on the Theory and Applications of Cryptographic Techniques, 2011.
- [17] S. Underwood, "Blockchain beyond bitcoin," Communications of the ACM, vol. 59, no. 11, pp. 15-17, 2016.
- [18] V. L. Lemieux, «Trusting records: is Blockchain technology the answer?,» Records Management Journal, cilt 26, no. 2, pp. 110-139, 2016.
- [19] M. Mettler, «Blockchain technology in healthcare: The revolution starts here,» %1 içinde IEEE 18th International Conference on e-Health Networking, Applications and Services (Healthcom), Germany, 2016.
- [20] M. Atzori, «Blockchain technology and decentralized governance: Is the state still necessary?,» SSRN, London, 2015.
- [21] F. Tian, «An agri-food supply chain traceability system for China based on RFID & blockchain technology,» %1 içinde IEEE 13th International Conference on Service Systems and Service Management (ICSSSM), China, 2016.
- [22] P. Maymounkov and D. Mazieres, "Kademlia: A peer-to-peer information system based on the xor metric," in In International Workshop on Peer-to-Peer Systems, Springer, Berlin, 2002.
- [23] D. Johnson, A. Menezes and S. Vanstone, "The elliptic curve digital signature algorithm (ECDSA)," International journal of information security, vol. 1, no. 1, pp. 36-6, 2001.
- [24] N. I. o. S. a. Technology, "FIPS 180-4, Secure Hash Standard (SHS)," August 2015. [Online]. Available: <https://csrc.nist.gov/publications/detail/fips/180/4/final>. [Accessed 29 June 2018].
- [25] S. Nakamoto, "Bitcoin: A peer-to-peer electronic cash system," 2008.



Investigation of the Relation between Emotional State and Acoustic Parameters in the Context of Language

Turgut Özseven^{1*}

¹ Tokat Gaziosmanpaşa University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Computer Engineering, 60200 Tokat

(First received 26 July 2018 and in final form 27 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.448095)

Abstract

Acoustic analysis is the most basic method used for speech emotion recognition. Speech records are digitized by signal processing methods, and various acoustic features of speech are obtained by acoustic analysis methods. The relationship between acoustic features and emotion has been investigated in many studies. However, studies have mostly focused on emotion recognition success or the effects of emotions on acoustic features. The effect of spoken language on speech emotion recognition has been investigated in a limited number. The purpose of this study is to investigate the variability of the relationship between acoustic features and emotions according to the spoken language. For this purpose, three emotions (anger, fear and neutral) of three different spoken languages (English, German and Italian) were used. In these data sets, the change in acoustic features according to spoken language was investigated statistically. According to the results obtained, the effect of anger on the acoustic features does not change according to the spoken language. For fear, change in spoken language shows a high similarity in Italian and German, but low similarity in English.

Keywords: Speech emotion recognition; Emotion and language; Acoustic analysis.

1. Introduction

The emotional state is in can cause many physiological changes, especially the voice. Different emotional states affect respiratory patterns and muscle tension, causing changes in voice structure. These changes are used in Speech Emotion Recognition (SER) studies. Subjective methods are performed by an expert listening to the speech recording. This method may vary according to the expert's experience. Acoustic analysis is an objective evaluation method.

Acoustic analysis is basically a digital signal processing process. The features used in SER studies are obtained by acoustic analysis. This features contain relevant voice descriptive attributes. Acoustic features mostly used in studies; fundamental frequency, formant frequency, jitter, shimmer, signal noise ratio and energy parameters.

One of the difficulties in SER studies is the determination of the features that are effective on individual emotions due to individual differences in the voice [1]. Another difficulty in SER is the acquisition of emotionally triggered data. For this reason, databases such as EMO-DB [2], EMOVO [3], SAVEE [4] and SUSAS [5], which are validated in the literature, are used or data gathered by researchers are used. For acoustic analysis, ready-made tools such as Praat [6] and OpenSMILE [7] or codes developed by researchers are used.

When the status of current studies is examined; according to the results of working with ZCR, pitch and MFCC parameters and emotional speech recognition on smartphones, time-frequency parameters can only be used for angry and happy [8]. A new acoustic feature set for emotion recognition was used in the perceptual analysis. Emotion recognition rate was improved between 7-11% with new feature set [9]. In a study involving heuristic evaluation of emotions using pitch, energy, speech rate, and spectral properties, SER performance was achieved at 83.5% [10]. A set of energy, pitch, formant and MFCC features were used in the study of emotion recognition in the Indian language [11]. As can be seen from the literature studies given above, existing studies are mostly focused on increasing the SER ratio. Although success rates achieved in SER studies have been at acceptable levels, these achievements have been obtained in spoken language dependent. That is, when speech or data set change, success rate changes. For this reason, the examination of differences in voice production between spoken language and emotion will contribute to the literature and future studies.

The aim of this study is to investigate the differences of the emotions according to the spoken language. For this purpose, the emotional speech database of three different spoken languages was analyzed by acoustic analysis. The features obtained by acoustic analysis were analyzed by statistical analysis and the change of sensation according to spoken language was examined.

¹ Corresponding Author: Tokat Gaziosmanpaşa University, Department of Computer Engineering, turgut.ozseven@gop.edu.tr

In the second part of this study, material and method, in the third part, experimental results were given. The results obtained in the last section are interpreted.

2. Material and Method

In this study, Berlin Database of Emotional Speech (EMO-DB), Surrey Audio-Visual Expressed Emotion (SAVEE) Database and Italian Emotional Speech Database (EMOVO) were used for the German, English and Italian spoken languages respectively.

EMO-DB was obtained by expression of different emotions by actors. Voice records are 16 bit mono and have a sampling frequency of 16 kHz [2]. EMOVO is a database built from the voices of up to 6 actors who played 14 sentences simulating emotional states. The recordings were performed with a sampling frequency of 48 kHz, 16 bit stereo, wave format [3]. SAVEE Database recorded an audio-visual emotional database from four native English male speakers, one of them was postgraduate student and rest were researchers at the University of Surrey [4].

The anger, fear and neutral emotions were selected from the emotional speech data sets collected in English, German and Italian spoken languages. The distribution of the used data is given in Fig. 1.

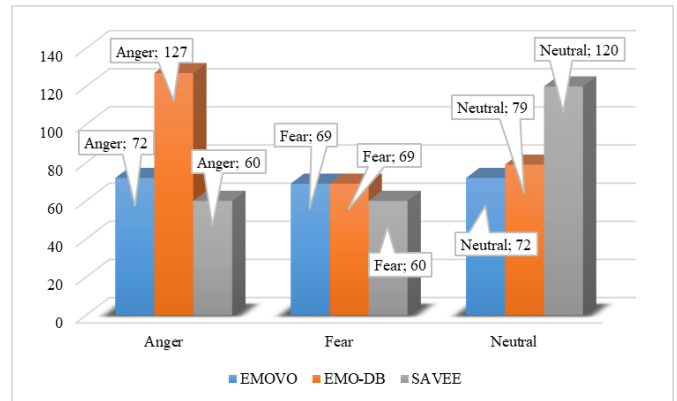


Figure 1. Distribution of used data.

Detailed information on the data sets obtained from the three sources is given in Table 1.

Table 1. Detailed information of used data set.

Data Set	Emotion	Length	Sampling Rate	Number of Subjects		Age
				Male	Female	
EMO-DB	Anger	1 sec – 5 sec	16 kHz	60	67	21 to 34 years
	Fear	1 sec – 5 sec		36	33	
	Neutral	1 sec – 5 sec		39	40	
EMOVO	Anger	2 sec – 4 sec	48 kHz	36	36	23 to 30 years
	Fear	2 sec – 5 sec		33	36	
	Neutral	2 sec – 5 sec		36	36	
SAVEE	Anger	2 sec – 6 sec	44.1 kHz	60	0	21 to 31 years
	Fear	2 sec – 6 sec		60	0	
	Neutral	2 sec – 6 sec		120	0	

Speech recordings were analyzed by acoustic analysis and the fundamental frequency, formant frequencies, jitter, shimmer, intensity and zero-crossing rate acoustic features were obtained from each speech recording via Praat [6].

Fundamental frequency (F0) is the frequency of the laryngeal stimulation and depends on the sound folds and the lower laryngeal air pressure. This value is around 220-240 Hz in pre-adolescent girls and males, and between adult and male in average between 100-150 Hz and 150-250 Hz [12]. Formant (F1, F2, F3) is resonant in the sound path, and provides spectral information about the quantitative characteristics of the sound path. Jitter is the parameter that changes between periods. It includes irregularities that occur in F0 [13]. This features is defined as the variation of the fundamental frequency between successive oscillatory cycles [14]. The periodic variation between amplitude peaks is called shimmer. This features is defined as the amplitude changes of the laryngeal flow between consecutive oscillatory cycles [15]. Intensity is the energy of speaking. ZCR indicates the rate of signal changes in the signal. It is known as the number passing from zero of voice signal. Since a sinusoidal signal is a transition from two zeroes in each period, the signal frequency is calculated as the half of the number of transitions from zero.

In order to investigate the variability of the obtained acoustic features according to the spoken language, the neutral emotional

state is taken as the basis. For each spoken language, the anger and fear change with the neutral were statistically examined. The data used does not have the normal distribution. Also, the variation of the mean values of each acoustic feature will be analyzed depending on the emotions. For this reason, the Mann-Whitney U Test was used for the analyzes. The Mann-Whitney U Test is used to measure the relationship between two independent variables. It compares the medians of those groups. It transforms continuous variables into sequential values in two groups. Thus, it evaluates whether the order between the two groups is different [16]. Statistical analyzes were performed separately for each database to determine the effective parameters to distinguish between neutral-anger and neutral-fear emotions. In the data set, emotion is an independent variable and acoustic properties are dependent variables.

3. Results

In this study, emotion-based variability of the acoustic features according to the neutral condition was investigated statistically while the effect of spoken language on emotions was investigated. Statistical analysis was performed by Mann-Whitney U test. Statistical analyzes were performed separately for each database to determine the features that were effective in distinguishing neutral-anger and neutral-fear emotions. The

statistical significance value (p) was 0.05 in the analyzes. After statistical analysis, parameters affecting anger and fear emotion according to neutral status in three databases are given in Table 2. The results given in Table 2 can be summarized as in Table 3.

Table 2. The impact of acoustic features on recognizing fear and anger emotions according to statistical analysis results.

Acoustic Features	p (significance value)					
	EMO-DB		EMOVO		SAVEE	
	Fear-Neutral	Anger-Neutral	Fear-Neutral	Anger-Neutral	Fear-Neutral	Anger-Neutral
F0	.000*	.000*	.009*	.000*	.000*	.000*
F1	.000*	.000*	.022*	.009*	.444	.000*
F2	.000*	.003*	.005*	.767	.011*	.000*
F3	.009*	.086	.000*	.500	.416	.000*
Jitter	.000*	.000*	.879	.019*	.000*	.001*
Shimmer	.151	.647	.216	.072	.100	.687
Intensity	.118	.000*	.830	.000*	.000*	.000*
ZCR	.000*	.000*	.785	.022*	.000*	.000*

*p<0.05

Table 3. Features affecting emotion and speech language

Emotion	Database	F0	F1	F2	F3	Jitter	Shimmer	Intensity	ZCR
Anger	EMOVO	√	√	×	×	√	×	√	√
	EMODB	√	√	√	×	√	×	√	√
	SAVEE	√	√	√	√	√	×	√	√
Fear	EMOVO	√	√	√	√	×	×	×	×
	EMODB	√	√	√	√	√	×	×	√
	SAVEE	√	×	√	×	√	×	√	√

When the results given in Table 2 and Table 3 are examined;

- The F0 is able to distinguish between anger and fear in all databases, regardless of spoken language.
- The F1 feature is independent of spoken language, distinguishing anger emotion. However, it differs in English spoken language to distinguish fear from emotion.
- The F2 feature is independent of the language of speech in the emotion of fear. However, it differs in Italian spoken language to differentiate emotion of anger.
- The F3 feature is not effective in German and Italian spoken language in the emotion of anger. It is only effective in English. However, fear is not effective only in English spoken language to distinguish emotion.
- The jitter feature can be used independently of the spoken language for the emotional state of anger. However, it is ineffective for Italian in the emotion of fear.
- The Shimmer feature cannot be used to detect these two senses because it has no emotion and no effect on any database.
- The Intensity feature can be used independently of the spoken language for anger. However, except for English, it cannot be used for fear.

The ZCR feature can be used independently of the speech language for the anger. However, except for Italian, it cannot be used for fear.

4. Conclusions

In this study, the relationship between acoustic features and emotion recognition was investigated in the context of spoken language. According to the results obtained, the features affected by the anger are largely similar for the three languages. The similarity in Italian and German languages for Fear emotion is higher than that in the English language. The use of acoustic features to detect emotional states in these findings can be used independently of the scene. Furthermore, in the database to be used in the speech emotion recognition studies, it can be reached that the participant's spoken languages do not have any effect on the results. The important thing is to trigger the relevant sensation correctly.

References

[1] B. Zupan, D. Neumann, D. R. Babbage, and B. Willer, 'The importance of vocal affect to bimodal processing of emotion: implications for individuals with traumatic brain injury', *J. Commun. Disord.*, vol. 42, no. 1, pp. 1–17, 2009.

[2] F. Burkhardt, A. Paeschke, M. Rolfes, W. F. Sendlmeier, and B. Weiss, 'A database of German emotional speech.', in *Interspeech*, 2005, vol. 5, pp. 1517–1520.

- [3] G. Costantini, I. Iaderola, A. Paoloni, and M. Todisco, 'EMOVO Corpus: an Italian Emotional Speech Database.', in LREC, 2014, pp. 3501–3504.
- [4] P. Jackson, S. Haq, and J. D. Edge, 'Audio-Visual Feature Selection and Reduction for Emotion Classification', in In Proc. Int'l Conf. on Auditory-Visual Speech Processing, 2008, pp. 185–190.
- [5] J. H. Hansen, S. E. Bou-Ghazale, R. Sarikaya, and B. Pellom, 'Getting started with SUSAS: a speech under simulated and actual stress database.', in Eurospeech, 1997, vol. 97, pp. 1743–46.
- [6] P. Boersma and D. Weenink, Praat: doing phonetics by computer [Computer program], Version 5.1. 44. 2010.
- [7] F. Eyben, M. Wöllmer, and B. Schuller, 'Opensmile: the munich versatile and fast open-source audio feature extractor', in Proceedings of the international conference on Multimedia, 2010, pp. 1459–1462.
- [8] W. Tarng, Y.-Y. Chen, C.-L. Li, K.-R. Hsie, and M. Chen, 'Applications of support vector machines on smart phone systems for emotional speech recognition', World Acad. Sci. Eng. Technol., vol. 72, pp. 106–113, 2010.
- [9] M. C. Sezgin, B. Günsel, and G. K. Kurt, 'Perceptual audio features for emotion detection', EURASIP J. Audio Speech Music Process., vol. 2012, no. 1, pp. 1–21, 2012.
- [10] M. Grimm, K. Kroschel, E. Mower, and S. Narayanan, 'Primitives-based evaluation and estimation of emotions in speech', Speech Commun., vol. 49, no. 10–11, pp. 787–800, Oct. 2007.
- [11] D. D. Joshi and M. B. Zalte, Recognition of Emotion from Marathi Speech Using MFCC and DWT Algorithms. IJACECT, 2013.
- [12] S. Sarıca, 'Ses Analizinde Kullanılan Akustik Parametreler', Tıpta Uzmanlık Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tıp Fakültesi, Kahramanmaraş, 2012.
- [13] K. M. Okur E., 'CSL ve Dr. Speech ile ölçülen temel frekans ve pertürbasyon değerlerinin karşılaştırılması', KBB İhtis. Derg., vol. 8, pp. 152–157, 2001.
- [14] M. Farris and J. Hernando, 'Using jitter and shimmer in speaker verification', Signal Process. IET, vol. 3, no. 4, pp. 247–257, 2009.
- [15] O. Deshmukh, C. Y. Espy-Wilson, A. Salomon, and J. Singh, 'Use of temporal information: Detection of periodicity, aperiodicity, and pitch in speech', Speech Audio Process. IEEE Trans. On, vol. 13, no. 5, pp. 776–786, 2005.
- [16] Y. Karagöz, 'Nonparametrik tekniklerin güç ve etkinlikleri', Elektron. Sos. Bilim. Derg., vol. 9, no. 33, pp. 18–40, 2010.



Çörek Otu Bitkisinin (*Nigella sativa* L.) Kayseri Ekolojik Koşullarında Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi

Erman Beyzi^{1*}

¹ Erciyes Üniversitesi, Seyrani Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Kayseri, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 18 Eylül 2018 ve Kabul Tarihi 27 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.460911)

Öz

Bu çalışma çörek otu bitkisinin Kayseri ekolojik koşullarında verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür. Deneme, Erciyes Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezi arazisinde 2017- 2018 yazlık yetiştirme döneminde kurulmuştur. Deneme "Tesadüf Blokları Deneme" desenine göre üç tekerrürlü olarak kurulmuştur. Çalışmada Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü (Eskişehir) tarafından tescil edilen Çameli çeşidi (*Nigella sativa* L.) kullanılmıştır. Çalışma sonunda ortalama verilere toplu olarak bakıldığında; bitki boyu 44.22 cm, bitkide kapsül sayısı 8.77 adet/bitki, kapsülde tohum sayısı 91.89 adet/kapsül, bin tohum ağırlığı 2.63 g, biyolojik verim 274.65 kg/da, tohum verimi 71.84 kg/da, hasat indeksi % 26.31 ve sabit yağ oranı % 30.90 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: *Nigella sativa*, çörek otu, tohum verimi, biyolojik verim.

Determination of Yield and Quality Characteristics of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) in the Kayseri Ecological Conditions

Abstract

This study was carried out to determine the yield and quality characteristics of black cumin in Kayseri ecological conditions. The trial was established at the Erciyes University Agricultural Research and Application Center during the summery season of 2017-2018. The experiment was established as randomized block design with three replications in Çameli variety (*Nigella sativa* L.) registered by the Institute of Agricultural Research Institute (Eskişehir) was used in the study. At the end of the study; plant height 44.22 cm, number of capsules per plant 8.77, number of seeds per capsule 91.89, thousand seeds weight 2.63 g, biological yield 274.65 kg/da, seed yield 71.84 kg/da, harvest index 26.31 % and fixed oil ratio 30.90 % were found.

Key words: *Nigella sativa*, black cumin, seed yield, biological yield.

1. Giriş

Çörek otu bitkisi Ranunculaceae familyasına ait önemli bir tıbbi ve aromatik bitkidir. *Nigella sativa* L. türü 20-30 cm boylanan, siyah renkli tohuma sahip tek yıllık otsu bir bitkidir. Ülkemizde *Nigella* cinsi 12 tür ile temsil edilmekte olup, bunlardan ülkemizde tarımı yapılan türü *Nigella sativa* L.'dir (Baytop, 1984; Turan, 2014). Tohumunun bileşiminde sabit yağ (% 30-45), uçucu yağ, acı madde ve saponinler bulunmaktadır (Baytop, 1999).

Çörek otu bitkisinin tohumları başta baharat olarak tüketilmektedir. Bunun yanında tohumları gıda sanayinde unlu mamulleri süslemek amacıyla da değerlendirilmektedir (Kılıç ve Arabacı, 2016; Özel ve ark., 2009). Tohumları ayrıca

kendine has kokuya sahip olup, ilaç sanayiinden kozmetik sanayiine kadar birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Özel ve ark. 2002; Ceylan,1997).

Çörek otu bitkisi ülkemizde Mersin, Burdur, İstanbul, Gaziantep, Amasya ve Kahramanmaraş illerinde yetiştirilmektedir (Baytöre, 2011). TÜİK verilerine göre Kayseri ilinde çörek otu bitkisinin ekim alanı 2016 ve 2017 yıllarında 200 dekar; verim değeri 2016 yılında 170 kg/da, 2017 yılında ise 160 kg/da olarak, üretim değeri ise 2016 yılında 34 ton, 2017 yılında ise 32 ton olarak gerçekleşmiştir.

Son yıllarda çörek otu bitkisine verilen önem artmakta ve bu nedenle bitkinin verim ve kalite özelliklerinin belirlendiği daha fazla çalışmaya ihtiyaç bulunmaktadır. Bu çalışma çörek

¹ Sorumlu Yazar: Erciyes Üniversitesi, Seyrani Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Kayseri, Türkiye, ermanbeyzi@gmail.com

otu bitkisinin Kayseri ekolojik koşullarında verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür.

Çizelge 1. Deneme yerine ait iklim verileri (Anonim 2018).

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Çalışma Erciyes Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezi arazisinde 2017- 2018 döneminde yazlık olarak yürütülmüştür. Çalışmada Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü (Eskişehir) tarafından tescil edilen Çameli çeşidi (*Nigella sativa* L.) kullanılmıştır. Deneme yerine ait iklim verileri Çizelge 1’de, toprak özellikleri ise Çizelge 2’de verilmiştir.

Aylar	Aylık Ortalama Sıcaklık (C°)	Aylık Ortalama Nispi Nem (%)	Aylık Toplam Yağış (mm)
2018			
Mart	10.0	61.2	93.5
Nisan	12.7	51.7	18.5
Mayıs	16.7	61.2	45.9
Haziran	20.4	56.7	58.2
Temmuz	24.1	45.0	0.3
Ağustos	24.1	46.9	-

-: yağış yok

Çizelge 1 incelendiğinde deneme yeri, en yüksek yağışı bitkinin ekimlerinin yapıldığı mart ayında almış (93 mm), deneme süresince en yüksek aylık ortalama sıcaklığa (24.1 C°) temmuz ve ağustos aylarında ulaşılmıştır.

Çizelge 2. Deneme yerine ait toprak özellikleri*

		Organik					
Yapılış	Tekstür	pH	Madde	Kireç	P ₂ O ₅	EC	
Yılı	Sınıfı		%	%	kg/da	mmhos/cm	
2018	Killi tın	7.71	0.95	2.67	4.45	0.18	

*Toprak analizi Erciyes Üniversitesi Seyrani Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme laboratuvarında yapılmıştır.

Deneme yerinin özellikleri; hafif alkalin, tuzsuz, kireçli, organik madde miktarı bakımından çok az ve fosfor miktarı az olarak belirlenmiştir (Çizelge 2).

3. Yöntem

Deneme “Tesadüf Blokları Deneme” desenine göre üç tekerrürlü olarak 27.03.2018 tarihinde kurulmuştur. Deneme parselleri, uzunlukları 4 m, sıra arası 20 cm ve her parselde 6 sıra olacak şekilde oluşturulmuştur. Buna göre her bir deneme parseli 4.8 m² olmuştur. Deneme yerine 6 kg/da azot ve 4 kg/da fosfor gelecek şekilde gübre verilmiştir. Azotlu gübrenin yarısı taban gübresi olarak ekimden önce, kalan yarısı ise üst gübre olarak bitkinin sapa kalkma döneminde verilmiştir. Hasatlar el ile 07.08.2018 tarihinde, her parselde baş ve son sıralar çıkartılarak geri kalan 4 sıra üzerinden ve 3.2 m² alanda yapılmıştır.

Hasat sırasında ve sonrasında yapılan ölçüm ve analizler ile bitki boyu (cm), bitkide kapsül sayısı (adet/bitki), kapsülde tohum sayısı (adet/kapsül), bin tohum ağırlığı (g), biyolojik verim (kg/da), tohum verimi (kg/da), hasat indeksi (%) ve sabit yağ oranı (%) gibi özellikler belirlenmiştir. Sabit yağ oranı belirlenirken, tohum örnekleri yağ tayin cihazında (soxhalet) petrol eteri ile analize tabi tutulmuştur (AOAC, 1990).

4. Bulgular ve Tartışma

İncelenen tüm özelliklere ait ortalama değerler ve tekerrürlere ait standart sapma değerleri Çizelge 3’de verilmiştir.

Bitki Boyu (cm)

Araştırmada çörek otunun bitki boyu ortalama 44.22 cm olarak belirlenmiştir. Çörek otunda bitki boyunun Ghamarnia ve ark. (2010) 29.67 – 38.53 cm, Tektaş (2015) 63.87 - 70.37 cm, Kılıç ve Arabacı (2016) 39.33 – 78.90 cm, Baytöre (2011) 34.53- 53.58 cm ve Şahin (2013) 17.2 – 53.1 cm arasında değiştiği bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada elde edilen bitki boyu değeri, Tektaş (2015)’in bildirdiği değerden düşük, Ghamarnia ve ark. (2010)’in bildirdiği değerden yüksek, Kılıç ve Arabacı (2016), Baytöre (2011) ve Şahin (2013)’nin yaptığı çalışmalardan alınan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Bitki boyunda oluşan bu farklılıkların, yetiştirme yerinin toprak özellikleri ile deneme alanına düşen yağış miktarından kaynakladığı söylenebilir.

Bitkide Kapsül Sayısı (adet/bitki)

Bitkide kapsül sayısı yapılan bu çalışmada ortalama 8.77 adet/bitki olarak bulunmuştur (Çizelge 3). Bitkide kapsül sayısının belirlendiği çalışmalarda; Tektaş (2015) 15.23-25.10

adet/bitki, Baytöre (2011) 5.70-7.23 adet, Kılıç ve Arabacı (2016) 5.55 – 16.17 adet/bitki, Özel ve ark. (2002) 3.17-5.60 adet/bitki arasında değiştiği sonucunu bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada elde edilen bitkide kapsül sayısı değeri, Baytöre (2011) ve Özel ve ark. (2002)'nin bildirdiği değerlerden yüksek, Tektaş (2015)'in bildirdiği değerlerden düşük, Kılıç ve Arabacı (2016)'nin yaptığı çalışmadan alınan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir.

Kapsülde Tohum Sayısı (adet/kapsül)

Çizelge 3 incelendiğinde çörek otunun kapsülde tohum sayısı 91.89 adet/kapsül olarak ortaya çıkmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda kapsülde tohum sayısını Tektaş (2015) 81.65 - 90.82 adet, Özel ve ark. (2002) 49.33-59.33 adet, Kılıç ve Arabacı (2016) 81.05 – 114.10 adet-, Özel ve Demirbilek (2000) 50.52 adet arasında değiştiği belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada elde edilen kapsülde tohum sayısı değeri, Tektaş (2015), Özel ve ark. (2002) ve Özel ve Demirbilek (2000) bildirdiği değerlerden yüksek, Kılıç ve Arabacı (2016)'nin yaptığı çalışmadan alınan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir.

Bin Tohum Ağırlığı (g)

Yapılan bu çalışmada bin tohum ağırlığı ortalama 2.63 g olarak bulunmuştur (Çizelge 3). Farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda bin tohum ağırlığı 1.85 - 2.90 g arasında değişim göstermiştir (Tektaş 2015; Şahin 2013; Baytöre 2011; Kılıç ve Arabacı 2016). Yapılan bu çalışmada elde edilen bin tohum ağırlığı değeri, Baytöre (2011), Şahin (2013) ve Kılıç ve Arabacı (2016) bildirdiği değerlerden yüksek, Tektaş (2015)'in yaptığı çalışmadan alınan sonuçlar ile paralel bulunmuştur.

Biyolojik Verim (kg/da)

Çalışmada biyolojik verim değeri ortalama 274.65 kg/da olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda biyolojik verim değerlerini; Ghamarnia ve ark. (2010) 827.40 – 1356.00 kg/ha, Turan (2014) 1.299 – 1.984 g olarak bildirmişlerdir.

Tohum Verimi (kg/da)

Tohum verimi, yapılan bu çalışmada ortalama 71.84 kg/da olarak bulunmuştur. Çörek otu bitkisinde tohum veriminin belirlendiği çalışmalarda; Tektaş (2015) 71.90 - 118.77 kg/da, Baytöre (2011) 28.43-43.50 kg/da, Kılıç ve Arabacı (2016) 28.07 – 92.35 kg/da ve Özel ve Demirbilek (2000) 39.91 kg/da arasında değiştiği sonucunu bildirmişlerdir. Tohum verimine ait yapılan bu çalışmada elde ettiğimiz değer; Baytöre (2011) ve Özel ve Demirbilek (2000)'in bildirdiği değerlerden yüksek, Tektaş (2015)'in çalışmasından elde edilen değerden düşük, Kılıç ve Arabacı (2016)'nin yaptığı çalışmadan elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Çalışmada elde ettiğimiz tohum verimi değerinin Kayseri ili verilerinin altında olması, deneme alanının toprak yapısı ve bitkinin gelişme döneminde düşen yağışların azlığı gibi nedenlerden kaynakladığı söylenebilir.

Hasat İndeksi (%)

Çizelge 3 incelendiğinde çörek otunun hasat indeksi ortalama % 26.31 olarak ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmalarda hasat indeksi değerlerini; Ghamarnia ve ark. (2010) % 34.83 – 46.20 ve Kılıç ve Arabacı (2016) % 18.40 – 30.78 arasında değiştiği sonucunu bildirmiştir. Hasat indeksine ait bulduğumuz değer, Ghamarnia ve ark. (2010)'nin bildirdiği değerden düşük, Kılıç ve Arabacı (2016)'in çalışmasındaki sonuç ile paralellik göstermiştir.

Sabit Yağ Oranı (%)

Bitkideki sabit yağ oranı, yapılan bu çalışmada ortalama % 30.90 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda sabit yağ oranının; Baytöre (2011) %16.71-30.08, Ghamarnia ve ark. (2010) % 29.10 -30.40, Tektaş (2015) % 27.93 - 41.20 ve Kılıç ve Arabacı (2016) % 31.73 – 38.40 arasında değiştiğini bildirmiştir. Sabit yağ oranına ait bulduğumuz değer, Baytöre (2011), Ghamarnia ve ark. (2010)'nin bildirdiği değerden yüksek,

Kılıç ve Arabacı (2016)'nin bildirdiği değerden düşük ve Tektaş (2015)'in çalışmasındaki sonuç ile paralellik göstermiştir.

Çizelge 3. Çörek otu bitkisinin incelenen özelliklerine ilişkin ortalama değerler

İncelenen Özellikler	Ortalama Değerler	Ortalamlar
Bitki boyu (cm)	44.22	±6.66
Bitkide kapsül sayısı (adet/bitki)	8.77	±1.04
Kapsülde tohum sayısı (adet/kapsül)	91.89	±5.49
Bin tohum ağırlığı (g)	2.63	±0.09
Biyolojik verim (kg/da)	274.65	±80.71
Tohum verimi (kg/da)	71.84	±19.45
Hasat indeksi (%)	26.31	±0.78
Sabit yağ oranı (%)	30.90	±0.21

±: Tekerrürler arası standart sapma değerleri

5. Sonuç

Kayseri ekolojik koşullarında çörek otu bitkisinin verim ve kalite özelliklerinin belirlendiği bu çalışmada elde edilen veriler toplu olarak değerlendirildiğinde; bitki boyu 44.22 cm, bitkide kapsül sayısı 8.77 adet/bitki, kapsülde tohum sayısı 91.89 adet/kapsül, bin tohum ağırlığı 2.63 g, biyolojik verim 274.65 kg/da, tohum verimi 71.84 kg/da, hasat indeksi % 26.31 ve sabit yağ oranı % 30.90 olarak bulunmuştur. Çörek otu bitkisi, son yıllarda önemi hızla artan tıbbi ve aromatik bitkilerden biridir. Bu nedenle bu bitkinin yetiştirme koşullarının, verim ve kalite özelliklerinin belirlendiği daha fazla çalışmaya ihtiyaç bulunmaktadır.

Kaynaklar

- Anonim, 2018. Meteoroloji Genel Müdürlüğü verileri, Ankara.
- AOAC. 1990. Official methods of analysis (15th ed.). Association of Official Analytical Chemists, Inc., Arlington, Virginia, USA.
- Baytop T, 1984. Türkiye'de Bitkiler İle Tedavi (Geçmişte ve Bugün). İstanbul Üniversitesi Yayınları No: 3255, Sanal Matbaacılık, İstanbul, 520 s.
- Baytop T, 1999. Türkiye'de Bitkiler İle Tedavi, Geçmişte ve Bugün. Nobel Tıp Kitabevleri, II. Baskı ISBN: 975-420-021- 1. İstanbul, 480s.
- Baytöre F, 2011. Bazı Çörekotu (*Nigella sativa* L.) Populasyonlarının Verim ve Verim Kriterlerinin Belirlenmesi. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- Ceylan A, 1997. Tıbbi Bitkiler II (Uçucu Yağ Bitkileri). Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova-İzmir.
- Ghamarnia H, Khosravy H ve Sepehri S, 2010. Yield and Water Use Efficiency of (*Nigella sativa* L.) Under Different Irrigation Treatments in a Semi Arid Region in the West of Iran. Journal of Medicinal Plants Research, 4(16): 1612-1616.
- Kılıç C ve Arabacı O, 2016. Çörek Otu (*Nigella sativa* L.)'nda Farklı Ekim Zamanı ve Tohumluk Miktarının Verim ve Kaliteye Etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 13(2) : 49 – 56.
- Özel A, Demirel U, Güler İ, Erden K, 2009. Farklı Sıra Aralığı ve Tohumluk Miktarlarının Çörek Otunda (*Nigella sativa* L.) Verim

ve Bazı Tarımsal Karakterlere Etkisi. Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 13(1): 17-25.

Özel A ve Demirbilek T, 2000. Harran Ovası kuru koşullarında bazı tek yıllık baharat bitkilerinin verim ve bazı agronomik özelliklerinin belirlenmesi. HR.Ü.Z.F.Dergisi, 4 (3-4): 21-32.

Özel A, Demirbilek T, Güler İ, 2002. Harran ovası kuru koşullarında farklı ekim zamanlarının çörekotu türleri (*Nigella* spp.)'nin verim ve bazı tarımsal karakterlerine etkisi. HR.Ü.Z.F.Dergisi, 6 (3-4): 81-90.

Şahin B, 2013. Farklı ekim zamanlarında yetiştirilen bazı tıbbi bitkilerin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Selçuk

Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Tektaş E, 2015. Harran Ovası Koşullarında Birim Alandaki Tohum Sayısının Çörek Otu (*Nigella sativa* L.)'Nun Verim ve Bazı Bitkisel Özelliklerine Etkisi. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa.

Turan YS, 2014. Fosfor Dozlarının Çörek Otunun (*Nigella sativa* L.) Verim ve Kalitesine Etkisi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.



Türkiye' deki Radyasyon Güvenliği ve Koruma Eğitiminin Değerlendirilmesi

Havva PALACI^{1*}, Osman GÜNAY¹ ve Onur YARAR¹

¹İstanbul Okan Üniversitesi SHMYO İstanbul, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 6 Kasım 2018 ve Kabul Tarihi 27 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.479367)

Öz

Günümüzde, tıbbi görüntüleme teknikerleri (TGT), tıbbi radyasyon uygulaması esnasında çok gelişmiş teknik ekipmanlar kullanarak, pek çok çekim modalitesi için (bilgisayarlı tomografi, mamografi, konvansiyonel röntgen, dental radyoloji vb.) birbirinden farklı çekim uygulamalarını güvenli ve etkin biçimde gerçekleştirmektedirler.

Radyasyondan korunmaya ilişkin bilgi ve beceri düzeyi hasta ve çalışanların radyasyondan korunması açısından tıbbi görüntüleme alanında en öncelikli konudur. Bu nedenle radyasyon korunması eğitiminde belirli standartların oluşturulması için Avrupa Birliği tarafından radyasyon güvenliği ve koruma eğitim rehberi yayınlanmıştır. Bu rehberde, üniversitelerdeki eğitim için radyasyondan korunma ile ilgili müfredat ve ders içerikleri belirlenmiştir.

Bu çalışma, Türkiye' deki üniversitelerde radyasyon güvenliği ve korunması eğitim müfredatı ve ders içeriklerinin, Avrupa Birliği rehberinde belirtilen kriterlere göre karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçlarının üniversitelerdeki radyasyon güvenliği ve korunmasıyla ilgili olan müfredatın hazırlanması, geliştirilmesine ve belirli bir standart getirilmesine katkı sağlayacaktır. Bu çalışmanın sonucunda, Türkiye'deki radyasyon güvenliği ve korunması eğitimi, Avrupa Birliği standartlarından daha düşük seviyede olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Radyasyon, Radyasyon Korunması, Eğitim, Tıbbi Görüntüleme

Evaluation of Radiation Safety and Protection Training in Turkey

Abstract

Medical Imaging Technologists (TGT) by using highly developed technical equipments perform different imaging applications in many different modalities with safely and effectively (computed tomography, mammography, conventional x-ray, dental radiology etc.). High technologic equipments and differences of education levels shows the importance of the radiation safety and protection knowledge of TGT's.

The level of knowledge and skills related to radiation protection is the most important issue in the field of medical imaging for the protection of patients and employees from radiation. For this reason, radiation safety and protection education guide has been published by the European Union in order to establish certain standards in radiation protection education in 2014. In this guideline, curricula and course contents related to radiation protection were determined for education in universities.

In this study specified criteria in European Union guidelines was compared with the radiation safety and protection training curriculum and course contents of Universities in Turkey. The results of the study will contribute to the preparation and development of the curriculum related to radiation safety and protection and to get a certain education standard in universities. In the results of the study, radiation safety and protection education curriculum and course contents were found that a lower level according to of the European Union guide.

Key words: Radiation, Radiation Protection, Education, Medical Imaging

1. Giriş

Radyasyon, iyonlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon olarak başlıca iki kısımda incelenmektedir. İyonlaştırıcı radyasyon kaynağına göre doğal radyasyon ve yapay radyasyon

olmak üzere iki çeşittir (Aközcan 2014; Çetin vd., 2016; Günay , 2018;; Korkulu ve Özkan 2013; Mavi ve Akkurt , 2010; Seçkiner vd., 2017; Uyanık vd., 2013;). Doğal radyasyon toprakta ve suda bulunması sebebiyle herkesi etkilemektedir (Aközcan vd., 2014; Günay vd., 2018a). Yapay radyasyonun üretimi ise çok farklı

¹ Sorumlu Yazar: İstanbul Okan Üniversitesi SHMYO İstanbul, Türkiye, havva.palaci@okan.edu.tr

metodlarla yapılmaktadır (Günay vd., 2018b; Aközcan vd., 2018). Yapay radyasyonun kullanıldığı alanlardan bir tanesi de tıbbi uygulamalarıdır (Yarar vd., 2018; Kara vd., 2017). Tıbbi uygulamalarda hem hastanın hem de sağlık çalışanının alabileceği radyasyon düzeyinin belirli sınırları vardır. Tıbbi amaçlı radyasyon uygulaması yapan kişilerin bu sınırları bilmesi ve uygulaması halkın alacağı radyasyon düzeyinin belirli seviyede kalması için oldukça önemlidir.

Sağlık alanında, hastalara radyasyon ışınlanması yapan çalışan gruplarından bir de tıbbi görüntüleme teknikeridir (TGT). Dünya genelinde TGT'lerin farklı eğitim süreleri, farklı adları ve farklı mesleki sorumlulukları vardır. Bu farklılıklardan dolayı Radyasyon Güvenliği ve Korunma (RGK) eğitiminde temel standartların oluşturulması gündeme gelmiştir. Bu adımlardan ilki Avrupa Birliği (AB) tarafından atılmış ve Avrupa Komisyonu (AK); radyasyondan korunma eğitiminin temel konularını belirleyen ve tüm sağlık meslekleri açısından RGK yetkinliklerini açıklayan bir tavsiye kararı yayınlamıştır.

Radyasyon güvenliği uygulamaları konusunda bilgi düzeyi ile ilgili dünya genelinde birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalardan biri Foley ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada, bilgisayarlı tomografi (BT) teknikerlerine ve radyologlara hasta dozunu ve görüntü kalitesini etkileyen ışınlama (expoju) parametrelerine ilişkin sorular sorulmuştur. BT parametrelerinin anlaşılmasında, göze çarpan bir düzey farkı olduğu, ayrıca otomatik ışınlama konusunun ve kV ile mAs parametrelerinin hasta dozu ve görüntü kalitesine etkisi konularında bir takım farklılıklar gözlemlenmiştir. Araştırma sonucunda, radyologların referans doz düzeylerinden haberdar olmadığı sonucu varılmıştır. Çalışma sonucunda araştırmacılar üç önemli noktaya vurgu yapmışlardır. Birincisi BT kullanıcıları parametreleri hasta dozunu azaltmak ve görüntü kalitesini artırmak üzere adapte edebilmelidirler. İkincisi bazı parametrelerin etkisi tam anlaşılmamıştır. Üçüncüsü ise doz optimizasyonu için periyodik hizmet içi uygulamalı eğitime ihtiyaç vardır (Foley vd., 2013).

Diğer bir çalışma Ramanathan ve Ryan tarafından yapılmıştır. 2014 yılında gerçekleştirilen anket çalışmasında; ankete katılanların sadece %48'i %50'lik doğru cevap skoruna ulaşmış. Katılımcıların, tetkiklere ilişkin doz tahminleri gerçek dozlardan %50-70 oranında düşük olmuştur. Teknikerlerin hamilelikte radyasyon dozlarına ilişkin bilgi düzeyleri farklılık ve bilgi eksikliği içermektedir. Teknikerlerin, radyasyon dozu ve kanser riski tahmininde radyologlar ve diğer sağlık çalışanlarına oranla daha az bilgiye sahip oldukları görülmüştür. Özellikle doz ve kanser riskine ilişkin bilgi eksikliğinin ve doz tahminlerinin ortalamasının altında olması, çalışanlar ve hastalar için gereksiz ve aşırı doz kullanımına neden olabileceği sonucuna varılmıştır (Ramanathan vd., 2015). Tıbbi Radyasyon uygulamalarında en azından tanıtım radyolojisiyle ilişkin yapılan diğer birçok çalışma sonuçlarına göre; radyologların ve teknikerlerin kullanılan cihazlara ilişkin ışınlama parametreleriyle, hasta dozu ve dolayısıyla çalışan dozlarının minimuma indirilmesi ve optimum görüntü kalitesi elde edilmesi arasında bağlantı kurmak için gerekli bilgi düzeyleri farklılık göstermekle birlikte genel olarak yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır. Avrupa ve Amerika'daki durumun Türkiye'de de pek farklılık göstermemektedir. Çalışma sonuçları; tanıtım radyolojik modalitelere göre kullanılan ışınlama parametrelerinin teorikte "göreceli" olarak iyi bilindiğini ancak radyasyondan korunma bakış açısından, hasta ve çalışan dozlarını azaltmada ve optimum görüntü elde etmek için nasıl kullanılacağına ilişkin uygulamalı eğitimin eksikliğine vurgu yapılmaktadır.

Geçtiğimiz on yılda tanıtım/ tedavi amaçlı iyonize radyasyon uygulamalarının sayısı artık milyonlarla ifade edilmekte ve giderek daha çok hasta/ çalışan daha fazla radyasyon dozuna maruz kalmaktadır. Bu nedenle tıbbi radyasyondan korunma konusunda her geçen gün yeni çalışmalar ortaya konmakta ve öneriler sunulmaktadır. Birçok ülke ve uluslararası kuruluş radyasyondan korunma konusunda yasalar, tavsiyeler ve rehberler yayınlamaktadır. AB tarafından hazırlanan raporlar ve rehberler, aday ülke olarak ülkemizi de ilgilendirmektedir. 2015 yılı Şubat ayında Avrupa Komisyonu Enerji Direktörlüğü "Guidelines on Radiation Protection Education and Training of Medical Professional in The European Union-Radiation Protection No 175" adıyla yayınladığı rehber ile tüm sağlık profesyonellerinin radyasyondan korunma eğitimlerine dair müfredat önerileri sunmuştur (European Commission, 2014).

Radyasyon güvenliği eğitim ve öğretim Rehberi, 20 farklı üniversitenin katkıları ve uzun yıllardır sürdürülen çalışmaların sonucu ortaya çıkmıştır. Sağlık alanında iyonize radyasyonla çalışan tüm sağlık meslekleri için ayrı ayrı temel eğitim konuları ve öğretim çıktıları, bilgi, beceri ve yetkinlikler ile radyoloji teknikerleri için, örnek radyasyon güvenliği eğitim müfredatının (Avrupa Kredi Toplama ve Transfer Sistemi (AKTS)(ECTS)) detayları paylaşılmıştır.

Bu çalışma, 175 No'lu rehber ışığında, Türkiye'de tıbbi görüntüleme teknikerliği (TGT) eğitimi veren üniversitelerin eğitim programları kapsamında radyasyon güvenliği ve korunma (RGK) derslerinin, içerikleri ve AKTS durumuna göre karşılaştırması amacı taşımaktadır. RGK konusunda TGT'nin bilgi düzeyine ilişkin örnek araştırma sonuçları göz önüne alınarak, radyasyon güvenliği eğitiminin etkinliğinin artırılması için bir çerçeve oluşturulmaya çalışılacaktır. Lisans eğitiminin gündeme geldiği bu günlerde yeni AB Rehberi'nin yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Radyasyondan Korunma Eğitimi AB Standardı

Radyasyondan korunmanın 175 No'lu rapora göre radyoloji teknikerleri eğitimi ve dolayısıyla radyasyondan korunma eğitimi Avrupa yeterlilik sistemine göre lisans düzeyinde tanımlanmıştır. Bu raporun hazırlanması sırasında Avrupa'da 20 üniversiteden RGK eğitiminin kaç AKTS (Avrupa Kredi Transfer Sistemi (ECTS)) olması gerektiğine ilişkin görüş alınmış ve en yüksek ve en düşük %15'i oluşturan öneriler devre dışı bırakılarak radyoloji teknikeri için 20 AKTS radyasyon korunması eğitimi önerilmiştir. Eğitim için toplam iş yükü 540 saat olarak belirlenmiştir. Bu eğitimin dağılımı ise, eğitim saati olarak 140 saat teorik, 100 saat uygulama ve bağımsız çalışma saatleri 300 saat olarak önerilmiştir. Ayrıca yüksek lisans ve doktora düzeyinde RGK özel bir önem verilerek devam ettirilmesi gerektiği belirtilmektedir. Özellikle yeni tanıtım ve tedaviye yönelik modalitelere pratik uygulama becerilerinin üstünde önemle durulması tavsiye edilmektedir. 175 No'lu tavsiye kararında radyasyondan korunma eğitiminin çekirdek konuları;

1. Atomik yapı, X-ışını üretimi ve radyasyon etkileşimi
2. Nükleer yapı ve radyoaktivite
3. Radyolojik büyüklükler ve birimler
4. X-ışını sistemlerinin fiziksel özellikleri
5. Radyasyon tespitinin temelleri
6. Radyolojinin temelleri, radyasyonun biyolojik etkileri

7. Kanser ve kalıtsal hastalık riskleri ve etkili doz
8. Deterministik etkilerin riski
9. Radyasyondan korunmanın genel prensipleri
10. Operasyonel radyasyon korunması
11. Özel hasta radyasyon koruma özellikleri
12. Özel personelin radyasyondan korunma özellikleri
13. Teşhis prosedürlerinden alınan tipik dozlar
14. İyonize radyasyona fetüs maruziyetinden kaynaklanan riskler
15. Radyasyon korunmasında kalite kontrol ve kalite güvencesi
16. Ulusal düzenlemeler ve uluslararası standartlar

17. Hamile hastaların doz yönetimi
18. Hamile personelin doz yönetimi
19. Görüntüleme tetkiklerinin gerekçelendirilmesi süreci
20. Kazaların / İstem dışı maruziyetlerin yönetimi olarak belirlenmiştir.

Yukarıda adı geçen çekirdek eğitim konular radyasyon ile ilgili 5 ana derse derslere dağıtılmıştır. Bu dersler, Radyasyon Güvenliği ve Koruma, Tıbbi görüntüleme ve Radyoterapide Kalite Kontrol ve Optimizasyon, Radyobiyojoloji, Radyasyon Fiziki ve Dozimetri, Atom Fiziki ve Nükleer Fizik derslerin AKTS leri ve dersin içeriğindeki konular tablo-1 de gösterilmiştir.

Tablo1. Radyoloji Teknikerlerinin Eğitim ve Öğretiminde Tavsiye Edilen Müfredat ve AKTS'ler

Ders	AKTS	Konu Numaraları ve Konu İçerikleri
Radyasyon Güvenliği ve Koruma	5	9. Radyasyondan korunmanın genel prensipleri 10. Operasyonel radyasyon korunması 11. Özellikle hasta radyasyon korunması özellikleri 12.Özel personelin radyasyondan korunma özellikleri 16. Ulusal düzenlemeler ve uluslararası standartlar 19. Görüntüleme tetkiklerinin gerekçelendirilmesi süreci
Tıbbi Görüntüleme ve Radyoterapide Kalite Kontrol ve Optimizasyon	5	4. X-ışını sistemlerinin fiziksel özellikleri 5. Radyasyon tespitinin temelleri 15. Radyasyon korunmasında kalite kontrol ve kalite güvencesi
Radyobiyojoloji	3	6. Radyolojinin temelleri, radyasyonun biyolojik etkileri 7. Kanser ve kalıtsal hastalık riskleri ve etkili doz 8. Deterministik etkilerin riski 14. İyonize radyasyona fetüs maruziyetinden kaynaklanan riskler
Radyasyon Fiziki ve Dozimetri	4	3. Radyolojik büyüklükler ve birimler 13. Teşhis prosedürlerinden alınan tipik dozlar 17. Hamile hastaların doz yönetimi 18. Hamile personelin doz yönetimi
Atom Fiziki ve Nükleer Fizik	3	1. Atomik yapı, X-ışını üretimi ve radyasyon etkileşimi 2. Nükleer yapı ve radyoaktivite

2.2 Araştırma Yöntemi

İnceleme web taraması yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. RGK konularına ilişkin bilgiler içerik analizi yöntemiyle elde edilmiştir. Üniversitelerin ders içerikleri ve mezun yeterliliklerine ilişkin araştırma 2018-2019 yılı müfredatlarını kapsamaktadır. Araştırma örnekleme TGT eğitimi veren ve Türkiye'nin farklı bölgelerini temsilen 10 devlet üniversitesi ile 10 vakıf üniversitesini kapsamaktadır. Üniversitelerin web sayfaları, ders içerikleri ve mezun yeterlilikleri incelenerek” Radyasyondan Korunma” konu başlığında ve AB Sağlık Profesyonelleri Radyasyon Güvenliği Eğitim Rehberi'nde belirtilen nitelikler ile AKTS'leri kapsama durumu araştırılmıştır.

AB radyoloji teknikleri için tavsiye edilen müfredatında belirtilen ana konuları içeren; Radyasyon Güvenliği ve Koruma, Tıbbi Görüntüleme ve Radyoterapide Kalite Kontrol ve Optimizasyon, Radyobiyojoloji, Radyasyon Fiziki ve Dozimetri, Atom Fiziki ve Nükleer Fizik web sayfalarından araştırılmıştır.

RGK konusuna, içeriklerin farklı ders içeriklerinde bulunabileceğine ilişkin örneklere rastlandığından RGK ile ilgili diğer derslere ve içeriklerine de bakılmıştır.

3. Bulgular

Ülkemizde son yıllarda tıbbi görüntüleme teknikleri (TGT) eğitimi veren üniversitelerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Devlet Üniversiteleri'nin yansıra pek çok Vakıf Üniversitesi de bu eğitim programında öğrenci yetiştirmektedir. AB 175 No'lu rehberinde sunulan veriler ile mevcut Tıbbi Görüntüleme Teknikerliği programlarını birebir karşılaştırmak iki nedenle tam olarak mümkün olmayacaktır. Birinci neden AB'de eğitimin lisans düzeyinde ve 4 yıl ülkemizde ise ön lisans düzeyinde ve 2 yıl olması sebebiyledir. İkinci neden ise verilen rehberde konular ana ders konusu ve alt başlıklar halinde sıralanmıştır oysa ülkemizde ki ön lisans programlarında aynı derse ait bir alt başlık başka bir dersin adı altında da verilebilmektedir. Devlet Üniversitelerinde (Tablo-2) ve vakıf üniversitelerinde (Tablo-3)

temel radyasyon güvenliği ve koruması konularının yer aldığı dersler ve AKTS sayıları birbirlerinden farklılık göstermektedir.

Tablo2. Bazı Devlet Üniversitelerinde Temel RGK Konularının Yer Aldığı Dersler ve AKTS Sayıları

Üniversite Adı	Radyasyon Güvenliği ve Koruma (AKTS)	Radyasyon Fiziki (AKTS)	Radyobioloji (AKTS)	Radyoterapi (AKTS)
Hacettepe Üniversitesi	Teorik (3 AKTS)	-	-	Teorik (8 AKTS)
Ankara Üniversitesi	Teorik (2 AKTS)	Teorik (4 AKTS)	Teorik (3 AKTS)	-
Marmara Üniversitesi	Teorik (5 AKTS)	Teorik (5 AKTS)	-	Teorik (4 AKTS)
Uludağ Üniversitesi	Teorik (4 AKTS)	-	-	Teorik ve Uygulama (3 AKTS)
Dokuz Eylül Üniversitesi	Teorik (2 AKTS)	-	-	Teorik (2 AKTS)
Selçuk Üniversitesi	Teorik (2 AKTS)	Teorik (2 AKTS)	-	Teorik (4 AKTS)
Dicle Üniversitesi	Teorik (2 AKTS)	-	-	Teorik (4 AKTS)
Yüzüncü Yıl Üniversitesi	Teorik (5 AKTS)	Teorik (4 AKTS)	-	-
Çukurova Üniversitesi	-	-	Teorik (2 AKTS)	Teorik (2 AKTS)
Cumhuriyet Üniversitesi	Teorik (1 AKTS)	Teorik (2 AKTS)	-	-

(Tablo 2 verileri üniversitelerin Web sayfalarından elde edilmiştir. Web sayfaları ile ilgili detaylı bilgilere kaynaklar kısmından ulaşılabilir)

Tablo3. Bazı Vakıf Üniversitelerinde Temel RGK Konularının Yer Aldığı Dersler ve AKTS Sayıları

Üniversite Adı	Radyasyon Güvenliği ve Koruma (AKTS)	Radyasyon Fiziki (AKTS)	Radyobioloji (AKTS)	Radyoterapi (AKTS)
İstanbul Okan Üniversitesi	Teorik (4 AKTS)	Teorik (7 AKTS)	-	-
Acıbadem (MAA) Üniversitesi	Teorik (4 AKTS)	-	-	-
Üsküdar Üniversitesi	Teorik (3 AKTS)	-	-	Teorik (6 AKTS)
Bezmi-Alem Üniversitesi	Teorik (2 AKTS)	Teorik (4 AKTS)	Teorik (2 AKTS)	-
Karatay Üniversitesi	Teorik (3 AKTS)	Teorik (2 AKTS)	-	Teorik (4 AKTS)
Nişantaşı Üniversitesi	Teorik (4 AKTS)	-	-	-
Işık Üniversitesi	Teorik (5 AKTS)	-	-	Teorik (5 AKTS)
Gelişim Üniversitesi	Teorik (3 AKTS)	-	-	-
İstanbul Bilgi Üniversitesi	Teorik ve Uygulama (3 AKTS)	Teorik (4 AKTS)	-	Teorik (3 AKTS)
İstanbul Aydın Üniversitesi	Teorik (2 AKTS)	Teorik (3 AKTS)	Teorik ve Uygulama (4 AKTS)	-

(Tablo 3 verileri üniversitelerin Web sayfalarından elde edilmiştir. Web sayfaları ile ilgili detaylı bilgilere kaynaklar kısmından ulaşılabilir)

Araştırmaya dâhil edilen 20 üniversiteden sadece birinde radyasyon güvenliği ve koruma ders başlığı bulunmamaktadır. Ancak bu üniversite de modalitelere ilişkin derslerde RGK

konuları tanımlanmıştır. Radyasyon güvenliği ve koruma dersinin AKTS leri 1 ile 5 arasında değişmekte olup ortalaması 3 dür. Avrupa birliğinin önermiş olduğu AKTS ise 5 dir. Dolayısıyla Türkiye’deki üniversite eğitimlerindeki RGK dersinin AKTS si önerilen düzeyden azdır. Ayrıca üniversitelerdeki RGK eğitimi bir üniversite haricinde tamamen teoriktir.

Radyasyon fiziği dersi, incelenen 20 üniversitenin tıbbi görüntüleme teknikerliği müfredatından 10 tanesinde varken diğer 10 nunda yoktur. Radyasyon fiziği dersinin AKTS leri 2 ile 7 arasında değişmekte olup ortalaması (Dersi veren üniversitelerin) 3.7 dir (Ders vermeyen üniversiteler ortalamaya dahil edilmemiştir). Avrupa Birliğinin, radyasyon fiziği dersi için önerdiği AKTS 4 dür. Radyasyon fiziği dersi veren üniversiteler için, bu dersin AKTS si Avrupa birliğinin önerisine yakındır. İncelenen üniversitelerin yarısında bu dersin olmaması bu önerinin dikkate alınmadığının bir göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Radyobiyojoloji dersi ise incelenen 20 üniversite arasında sadece 4 tanesinde vardır. Bu dersin AKTS si 2 ile 4 arasında değişmektedir. Dersi veren üniversiteler için bu dersin AKTS si Avrupa Birliğin önerdiği 3 AKTS ye yakındır. Fakat incelenen üniversitelerin %80 ninde bu ders yoktur.

AB nin önerdiği tıbbi görüntüleme ve radyoterapide, kalite kontrol ve optimizasyon dersinin içerisinde bulunan konular, Türk üniversitelerinde radyoterapi ve tıbbi görüntüleme derslerinin içeriğinde yer almaktadır. Radyoterapi dersi ise 10 devlet üniversitesinin 8'inde zorunlu olarak verilmektedirken incelenen 10 vakıf üniversitesinin sadece 4 ünde vardır. Bu dersi veren üniversitelerin ortalama AKTS (4.1) si Avrupa Birliğinin önerdiği (5.0) AKTS seviyesinden biraz düşüktür.

Radyasyondan korunma açısından bir diğer başlık, modalitelere ait optimizasyonu, kalite kontrol ve görüntü kalitesini etkileyen değişkenleri içeren bilgilerin verilip verilmemesidir. Bir üniversite haricinde diğer üniversitelerde, uygulama derslerinin içinde tanımlanmıştır.

Yapılan bu çalışma RGK hakkında genel bir perspektif sunmaktadır. Tıbbi görüntüleme teknikerinin günlük pratikte ve yasal olarak alması gereken etik, mesleki sorumlulukları ile radyasyondan korunmada oynadığı kilit rol, eğitimleri ile desteklenmiyor görünmektedir. Üniversitelerin çoğunluğu meslek tanımını yaparken otonomi ve sorumluluğa vurgu yapmamakta iken aynı zamanda, radyolog sorumluluğunda cihazları kullanır, tetkikleri yapar vb. biçimde uygulamaya yönelik durumu açıklamaktadır. Bu bakış açısından; mevcut TGT eğitiminde çok uzun ve detaylı radyasyon korunma ve fizik bilgisine ihtiyaç duymayacaklarının düşünüldüğü gözlenmektedir. Oysa tıbbi görüntüleme teknikerleri yüksek teknolojik cihazları sadece kullanmayı bilmekle değil, her farklı cihaza ait parametrelerin, radyasyon dozu ve görüntü kalitesine etkisini bilerek en etkin biçimde, hastaları, diğer sağlık personellerini ve kendilerinin korunması sorumluluğunu da taşımaktadır.

4. Sonuç ve Öneriler

Genel olarak AB Sağlık Profesyonelleri Eğitim Rehberi'nde TGT için belirlenen temel radyasyon güvenliği ve koruma konuları, TGT eğitim müfredatında genel olarak bulunmakla birlikte yetersizdir. RGK eğitiminin süresinin yetersizliğinin, AB ile Türkiye arasında TGT eğitim sürelerinin farklı olmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Eğitimlerin sadece teorik verilmesi ile süresinin kısa oluşu yetersizliğin ve bilgi eksikliklerinin yapısal kaynağı olarak yorumlanmıştır.

Ön Lisans düzeyinde bir eğitimle; ileri teknolojik cihazları optimum kullanabilecek ve radyasyondan korunma bilincini, teknik bilgileri ile gündelik pratiğe dökebilecek teknikerlerin yetiştirilmesi süre bakımından oldukça zor görünmektedir.

RGK eğitimi açısından müfredatın geliştirilmesinde aşağıdaki hususların dikkate alınması yerinde görünmektedir.

1. Radyasyon güvenliği eğitimleri sadece teorik değil uygulamalı bir şekilde anlatılmalıdır.
2. Radyasyon fiziği ve dozimetre, Radyobiyojoloji ile Nükleer Fizik derslerinin kapsamı genişletilmelidir.
3. Görüntüleme teknikleri derslerinde modalitelere radyasyon dozuna ve görüntü kalitesine etki eden parametrelerin ayrı bir konu başlığı ile teorik ve uygulamalı olarak yer almalıdır. Örneğin; BT'de görüntü kalitesi ve doz yönetimi gibi
4. Tıbbi görüntüleme teknikerliği 'ne ilişkin "doğru-iyi" uygulamalar ile "yanlış- hatalı uygulamalar direkt radyografi, floroskopi, BT ve mamografi eğitimlerinde bu cihazlara yönelik olarak anlatılmalıdır.
5. Referans doz seviyeleri ile incelemelerde uygulanan radyasyon dozları konusunda farkındalık oluşturulmalıdır.
6. Radyolojide kalite kontrol, optimizasyon ve kalite temini konuları ayrı bir ders altında uygulamalı olmalıdır.

Tıbbi görüntüleme teknikerlerinin hizmet içi eğitim programları da yukarıda sayılan bakış açılarıyla etkin hale getirilmeli, teorik eğitimler mutlaka uygulamalarla pekiştirilmelidir.

Kaynaklar

- Aközcan S., 2014, Annual effective dose of naturally occurring radionuclides in soil and sediment, Toxicological and Environmental Chemistry <http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2014.939177>
- Aközcan S., Yılmaz M., Külahcı F., 2014, Dose rate and seasonal variations of ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs radionuclides in soils along Thrace, Turkey, J Radional Nucl Chem 299:95-101 Doi 10.1007/s10967-013-2730-5
- Çetin B., Öner F. and Akkurt I., 2016, Determination of Natural Radioactivity and Associated Radiological Hazard in Excavation Field in Turkey (Oluz Höyük), Acta Physica Polonica A Vol A Vol 130 (2016), DOI:10.12693/APhysPolA.130.475
- European commission (2014). Radiation protection no 175 Guidelines on radiation protection education and training of medical professionals in the european union directorate-general for energy directorate d — nuclear safety & fuel cycle unit d.3 — radiation protection
- Foley, S. J., Evanoff, M. G., & Rainford, L. A. (2013). A questionnaire survey reviewing radiologists' and clinical specialist radiographers' knowledge of CT exposure parameters. Insights into imaging, 4(5), 637-646.
- Günay O., 2018, Determination of Natural Radioactivity and Radiological Effects in some Soil Samples in Beykoz-Istanbul, European Journal of Science and Technology No. 12, pp. 9-14, April 2018 ISSN:2148-2683
- Günay, O., Saç, M.M., İçedef, M. Taşköprü, C., 2018a, Natural radioactivity analysis of soil samples from Ganos fault (GF), Int. J. Environ. Sci. Technol. Print ISSN: 1735-1472, Online ISSN, 1735-2630
- Günay, O., Saç, M.M., İçedef, M. Taşköprü, C., 2018b, Soil gas radon concentrations along the Ganos Fault (GF)", Arabian

- Journal of Geoscience 11:213. Print ISSN: 1866-7538, <https://doi.org/10.1007/s12517-018-3542-2>
- Kara U., Kaya A., Tekin H.O., Akkurt I., 2017, "Adult Patient Radiation Doses with Multislice Computed Tomography Exam: MSCT Standard Protocols" ACTA PHYSICA POLONICA A Vol. 132, No.3, p 1126-1127. DOI: 10.12693/APhysPolA.132.1126
- 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, Volume 88, 2013, Pages 27-31, ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.03.022>
- Mavi B., Akkurt I., 2010, "Natural radioactivity and radiation hazards in some building materials used in Isparta, Turkey" Rad. Phys. Chem. 79-9(2010)933-9doi: 10.1016/j.radphyschem.2010.03.019
- Ramanathan, S., & Ryan, J. (2015). Radiation awareness among radiology residents, technologists, fellows and staff: where do we stand?. *Insights into imaging*, 6(1), 133-139.
- Seçkiner S., Akkurt, I., Günoglu K., 2017, Determination of ⁴⁰K concentration in gravel samples from Konyaalti Beach, Antalya. Acta Phys. Pol. A., Vol 132 (3-II), 1095-1097,doi: 10.12693/APhysPolA.132.1095.
- Uyanık N.A., Uyanık O., Akkurt I., 2013, Micro-zoning of the natural radioactivity levels and seismic velocities of potential residential areas in volcanic fields: The case of Isparta (Turkey), Journal of Applied Geophysics, Volume 98,2013,Pages 191-204,ISSN 0926-9851, <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2013.08.020>.
- Yarar, O., Temizsoy, E., Günay, O., 2018, Noise pollution level in a pediatric hospital, International Journal of Environmental Science and Technology", issn="1735-2630", doi="10.1007/s13762-018-1831-7", url="https://doi.org/10.1007/s13762-018-1831-7"
- <https://www.okan.edu.tr/uploads/unit/tibbi-goruntuleme-teknikleri/tibbigoruntuleme14092018.pdf>
- <https://tyyc.acibadem.edu.tr/TYYC/SHMYO?FKBKodu=RAD&FKBKodu=RAD#mufredat>
- <https://cdn.uskudar.edu.tr/uploads/files/2018/08/01/tibbi-goruntuleme-teknikleri-2018-2019-mufredati.pdf>
- <http://ns2.bezmialem.edu.tr/docs/TGT-2015-2016-Ders-Planlar.pdf>
- <https://www.karatay.edu.tr/BolumDersListesi/RAD.html>
- <https://www.nisantasi.edu.tr/dosyalar/myo/programmufredatlari/tibbigoruntulemeteknikleri-ingilizce.pdf>
- http://www.isikun.edu.tr/i/content/13472_1_TGT.pdf
- <https://shmyo.gelisim.edu.tr/bolum/tibbi-goruntuleme-teknikleri-44/mufredat>
- https://ects.bilgi.edu.tr/Department/Curriculum?catalog_departmentId=50499
- <https://ebs.aydin.edu.tr/index.iau?Page=BolumDersleri&BK=219&DersTuru=0&ln=tr>
- http://www.shmyo.hacettepe.edu.tr/rad/rad_ders_kod.htm
- <http://shmyo.ankara.edu.tr/wpcontent/uploads/sites/827/2018/09/t%C4%B1bbi.pdf>
- http://dosya.marmara.edu.tr/shmyo/rad/2015/belgeler/2014-2015_Tibbi_Goruntuleme_Teknikleri_Mufredat.pdf
- https://www.uludag.edu.tr/dosyalar/shmyo/ders_planlari/2018-2019_DERS_PLANLARI.pdf
- http://debis.deu.edu.tr/ders-katalog/2018-019/tr/bolum_9537_tr.html
- https://www.selcuk.edu.tr/saglik_hizmetleri_my0/tibbi_goruntuleme_teknikleri/bolum_dersleri/tr
- <https://www.dicle.edu.tr/saglik-hizmetleri-my0-ortezmufredat>
- <https://www.yyu.edu.tr/AkademikBirimler/index.php?s=28>
- <https://shmyo.cu.edu.tr/Tr/detay.aspx?pageId=1469>
- <http://shmyo.cumhuriyet.edu.tr/program.php?bolumkodu=633613352>



Etil Pirüvat Buharının Tavuk Etinin Raf Ömrü Üzerine Etkisi

Harun Uran^{1*}, Bayram Çetin¹

¹ Kırklareli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayalı Kampüsü, Kırklareli, Türkiye

(2. Uluslararası Balkan Ziraat Kongresi (2nd International Balkan Agriculture Congress) 'nde poster olarak sunulmuştur)

(İlk Geliş Tarihi 5 Ekim 2018 ve Kabul Tarihi 27 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.467569)

Öz

Bu çalışmada, buharlaştırılmış Etil Pirüvatın (EP) tavuk but etlerinin raf ömrü üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla tavuk eti örnekleri 1 L'lik kaplara konmuş ve her bir kaba sırasıyla 42, 105 ve 420 mg /L hava olacak şekilde EP ilave edilmiştir. Daha sonra kaplar kapatılıp +4°C'de 10 gün boyunca depolanmıştır. Bazı kalite özellikleri belirlenmek amacıyla örneklerde mikrobiyolojik (Toplam Aerobik Mezofilik Bakteri, *Enterobacteriaceae* ve Maya-Küf sayıları) ve fizikokimyasal (pH, su aktivitesi (a_w) ve Tiyobarbiturik Asit (TBA)) analizler depolamanın 3., 6., 8. ve 10. günlerinde yürütülmüştür. Örnekler ayrıca depolamanın 3. ve 10. günlerinde çeşitli duyuşsal kriterler açısından incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre EP uygulanmamış örnekler kiyasla 42 mg/L EP uygulanmış tavuk but eti örneklerinin raf ömründe 4 gün; 105 ve 420 mg/L EP uygulanmış örneklerin raf ömründe ise 4 günden daha fazla artış olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan artan EP oranı örneklerde a_w ve pH değerleri açısından değişime neden olmazken, TBA değerinde artışa neden olmuştur. Bununla birlikte 420 mg/L EP uygulanmış tavuk örneklerinde depolama periyodu boyunca yoğun EP kokusu hissedilmiştir. Sonuç olarak buharlaştırılmış EP uygulamasının tavuk but etlerinin raf ömrü üzerinde artış meydana getirdiği ve bu anlamda en uygun EP konsantrasyonunun 105 mg/L EP olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Etil Pirüvat, tavuk eti, kalite, raf ömrü

Effect of Vaporized Ethyl Pyruvate on the Shelf Life of Chicken Meat

Abstract

In this study, the effect of evaporated EP on the shelf life of chicken thigh meat was investigated. For this purpose, chicken meat samples placed in 1 L containers with 42, 105 and 420 mg/L in air vapour EP treatment and were stored at +4°C for 10 days after being sealed. To determine some quality characteristics of the samples, microbiological (Total Aerobic Mesophilic Bacteria, *Enterobacteriaceae* and Yeast-Mold count) and physicochemical (pH, a_w , and TBA) analysis were carried out on the 3rd, 6th, 8th and 10th days of storage. Also sensorial analysis of samples were performed on the 3rd and 10th days. According to the obtained results; compared with untreated EP samples of chicken thigh meat, 42 mg/L of air vaporized EP application provided an increase for 4 days, 105 and 420 mg/L of air vaporized EP applications provided an increase for over 4 days on the shelf life of chicken thigh meats. It was observed that the increase in the EP ratio caused an increase in the amount of TBA, while the EP application had no effect on the pH and a_w of the samples. However, there is an intense EP smell was felt in the 420 mg/liter air vapourized EP samples throughout the storage period. As a result, it has been determined that evaporated EP application have an increased on the shelf life of chicken thigh meats and the most suitable concentration is 105 mg/L air vapourized EP.

Keywords: Ethyl Pyruvate, chicken meat, quality, shelf life

1. Giriş

Tavuk eti, hayvansal kaynaklı gıdalar arasında tercih edilen etlerdendir. Bunun nedenleri; tavuk etinin iyi kalitede protein kaynağı olması, düşük yağ içeriği nedeniyle kalori düzeyinin kırmızı etlerden daha düşük olması, kolay hazmedilebilir olması, B grubu vitaminleri ve demir açısından zengin olmasıdır (Soyer ve ark., 1999).

Bununla birlikte genel olarak kanatlı etleri, yüksek miktarda farklı besin maddelerini içermeleri, yüksek su aktivitesi değerine

sahip olmaları ve raf ömrünü sınırlayan daha yüksek bir nihai pH değeri nedeniyle bakteriyel kirleticilere karşı oldukça hassastır (Cantalejo ve ark., 2016). İnsanlarda hastalıklara neden olan *Salmonella* sp., *Listeria monocytogenes* ve *Campylobacter* sp., kümes hayvanları karkaslarında ve kümes hayvanları işleme tesislerinde bulunabilmektedir (Nierop ve ark., 2005). Çoğunlukla, *Salmonella* gelişen etlerde tat ve koku değişiklikleri olmamaktadır. Bu durum tehlikenin daha da artmasına neden olabilmektedir (Burt ve ark., 2007).

Salmonella, bakteriyel enfeksiyonlar arasında gıda kaynaklı hastalıkların en sık bildirilen nedenidir. *Salmonella* türlerine bağlı

¹ Sorumlu Yazar: Kırklareli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayalı Kampüsü, Kırklareli, Türkiye, harunuran@klu.edu.tr

olarak dünya genelinde her yıl yaklaşık 94 milyon gastroenterit vakasının meydana geldiği tahmin edilmektedir ve bu durum her yıl 155.000 ölüme neden olmaktadır (Rahman ve ark., 2016). *Salmonella* sp. kontaminasyonu tavuk üretim zincirinde meydana gelebilir ve kafa ayırma, iç çıkarma gibi işlem basamakları tavuk karkaslarında *Salmonella* sp.'nin bulaşma oranının artmasına katkıda bulunan potansiyel risk faktörleri olarak kabul edilmektedir (Hungaro ve ark., 2013).

Tavuk karkaslarında bakteriyel kontaminasyonu azaltmak için kullanılan bazı fiziksel uygulamalar mevcuttur. Bu uygulamalar genel olarak su bazlı ve buhar uygulamaları, ışılama, ultrason, yüksek hidrostatik basınç işleme ve darbeleri elektrik alan işlemlerini içerir. Bu fiziksel yöntemler arasında, su bazlı uygulamalar ve buhar uygulamaları, tavuk karkaslarının dekontaminasyonu için sık kullanılan uygulamalardır. Yapılan bazı çalışmalarda tavuk karkas ve parçalarında sıcak su muamelesi sonucunda aerobik bakteri, koliformlar, *Enterobacteriaceae* ve *E. coli* sayılarında sırasıyla 0,2'den 3,3 log kob cm⁻²'nin üstünde; 0,1 ile 1,3 log kob cm⁻² arası; 0,1'den 1,1 log kob ml⁻¹'in üstünde ve 0,1 ile 1,8 log kob ml⁻¹ düzeyinde azalma olduğu bildirilmektedir. Benzer şekilde buhar uygulaması sonucunda bu ürünlerde aerobik bakteri, *Campylobacter jejuni*, *Enterobacteriaceae* ve *E. coli* O157:H7 sayılarında sırasıyla 3,3 log kob cm⁻²'nin üzerinde; 1,8 ile 3,3 log kob cm⁻² arası; 0,6-0,7 log kob g⁻¹ ve 3,5 log kob cm⁻² düzeyinde azalmalar olduğu belirtilmiştir (Loretz ve ark., 2010).

Karkasların görünüm ve kalitesindeki değişiklikler, ekipman ihtiyacı ve kullanıcı eğitimi ile birlikte tüketici tercihi, tavuk karkaslarının muhafazasında kullanılacak fiziksel yöntemlerin uygulanması için büyük sınırlamalar oluşturmaktadır. Ayrıca, kesim ve işleme sırasında, bazı ülkelerde kümes hayvanları karkaslarında mikroorganizma sayısının azaltılmasına yardımcı olmak için trisodyum fosfat, klor bazlı bileşikler ve organik asitler gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Del Río ve ark., 2007). Örneğin, trisodyum fosfat ile işlendikten sonra, klor bazlı bileşikler ve laktik veya asetik asit muamelesi *Salmonella* kontaminasyonunda sırasıyla 0,6-2,3, 0,9-1,1 ve 0,8-2,2 log düzeyinde azalma sağladığı bildirilmektedir (Buncic ve Sofos, 2011). Ancak, uygulanan kimyasal dekontaminasyon yöntemlerinin etkinliği, tavuk derisinin iç bölgelerine nüfuz eden mikrobiyal patojenlere erişilemediği için sınırlı kalabilmektedir. Gaz fazında ve uçucu özellikte antimikrobialler, ürünlerin gizli alanlarına ulaşarak bu dekontaminasyon işlemlerinin dezavantajlarını ortadan kaldırma potansiyeline sahiptir. Taze üründe patojenleri inaktive etmek için klor, ozon, allil izotiyosiyanat (AIT), metil izotiyosiyanat ve uçucu yağlar da dahil olmak üzere gaz veya buhar fazında çeşitli antimikrobiyal maddeler kullanılmaktadır. Her ne kadar etkili olsalar da, bu yöntemler karmaşıktır, ayrıca pahalı, potansiyel olarak zararlı ve de ürünün özelliklerini değiştirebilecek niteliktedir (Durak ve ark., 2012).

Etil piruvat (EP), uçucu antimikrobiallerden biridir ve pirüvattan daha güvenli ve daha kararlı bir lipofilik piruvat türevidir. Anti-inflamatuar ve antioksidatif etkileri vardır. Şu anda terapötik ajan olarak bilinen bir gıda katkı maddesi ve aroma maddesi olarak kullanılmaktadır. EP uygulaması, taze ve işlenmiş gıdaların yüzeyindeki mikrobiyal yükü azaltmak için ortaya çıkan, termal olmayan bir teknolojidir. EP, uçucu olduğu için mikroorganizmaların gizlenebileceği yerlere ulaşabilir ve zor noktalara nüfuz edebilir (Li ve ark., 2017; Tornuk ve Durak, 2015). EP, mikroorganizmalara (bakteri, mantar, küf, parazit) karşı klinik olarak ilgili direnç gösterebilen antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Ayrıca, EP, *Lactobacillus* türleri gibi

simbiyotik mikroorganizmalara karşı azaltılmış antimikrobiyal aktiviteler göstermiştir (Debebe ve ark., 2016). EP (CAS numarası 617-35-6), ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından GRAS kategorisinde (21CFR172.515) yer almakta, lezzet verici ve koku ajanları sınıfı içerisinde bulunmaktadır. FDA tarafından yayınlanan bu listede EP'nin çeşitli gıdalarda (fırınlanmış ürünler, alkol içermeyen içecekler, dondurulmuş süt ürünleri, meyveli buzlar) 20 ppm düzeyinden 150 ppm düzeyine kadar kullanımına izin verilmektedir (FDA, 2018). EP'nin çeşitli taze ürünlerde antimikrobiyal etkisi üzerine çalışılmış olsa da (Durak ve ark., 2012; Tornuk ve Durak, 2015; Bozkurt ve ark., 2016), bu materyalin tavuk ve kanatlı etleri üzerine etkisi henüz incelenmemiştir. Bu çalışmada EP'nin tavuk but etlerinin soğuk muhafazası (+4°C) sırasında raf ömrü üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Araştırmada kullanılacak tavuk but etleri, Kırklareli'de faaliyet gösteren yerel bir firmadan taze olarak temin edilmiş ve hızlıca soğutucu içerisinde taşınarak aynı gün işleme alınacağı Kırklareli Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölüm laboratuvarına ulaştırılmıştır. EP (98% purity; Sigma Aldrich, St. Louis, MO) uygulamasında, Durak ve ark. (2012)'nin belirttiği yöntemde kullandıkları konsantrasyonlara riayet edilmiştir. Örnekler öncelikle 4 gruba ayrılmıştır. Her bir gruptan 200 g örnek 1 L hacimli plastik kaplara (18x25.5x9 cm, Bora plastik, İstanbul) konmuştur. EP sirkülasyonunun kap içerisinde homojen olarak gerçekleşebilmesi için kap tabanına 1 cm yükseklikte plastik ızgara da konulmuş ve tavuk but eti örnekleri bu ızgara üzerine yerleştirilmiştir. 105, 260 ve 1,050 µL EP (42, 105 ve 420 mg/L havaya eşit) kapların kapaklarının alt tarafına tutturulmuş olan steril filtre kağıtlarına sıvı olarak pipet yardımıyla emdirilmiştir. Bir grup örnek ise EP içermeyen kontrol grubu olarak ayrılmıştır. Bütün kaplar bu işlemlerden sonra hızlıca kapatılıp +4°C'de 10 gün boyunca depolanmıştır. Duyusal analizler depolamanın 3. ve 10. günlerinde yapılırken, diğer analizler örneklerin işleme alındığı gün (0.) ile birlikte depolamanın 3., 6., 8. ve 10. günlerinde yürütülmüştür.

2.2. Yöntem

Mikrobiyolojik analizler

Bu amaçla örneklerde toplam aerobik mezofilik bakteri sayısı (TAMB), *Enterobacteriaceae* sayısı ve maya-küf sayısı analizleri geleneksel kültürel yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Her gruptan alınan 10 g örnek, 90 mL % 0,1'lik peptonlu suya (Oxoid, Basingstoke, Hampshire, İngiltere) alınmış ve stomacher ile (Seward Medical, Londra, İngiltere) homojenize edilmiştir. Numunelerin uygun 10 kat dilüsyonları steril pepton suda hazırlanmıştır. *Enterobacteriaceae* sayısı, dökme plak yöntemi kullanılarak Violet Red Bile Dextrose Agar (VRBDA, Oxoid, Basingstoke, Hampshire, İngiltere) ile gerçekleştirilmiş ve hazırlanan petripler standart prosedüre göre 37 °C'de 24 saat inkübe edilmiştir (ISO, 2004). Toplam küf-maya sayısı, yüzeye yayma metodu kullanılarak Rose Bengal Chloramphenicol Agar (Oxoid) ile belirlenmiştir ve hazırlanan petripler 5 gün boyunca 25°C'de inkübe edilmiştir (ISO, 2008). Tavuk but örneklerinde toplam aerobik mezofilik bakteri sayısı için Plate Count Agar (Oxoid) ile dökme plaka yöntemi kullanılmış ve hazırlanan petripler 24-48 saat 30 °C'de aerobik koşullar altında inkübe edilmiştir (ISO, 2013).

Mikrobiyolojik analizlerde elde edilen sonuçlar logaritmik değerlere dönüştürülmüş ve veriler kob g⁻¹ olarak ifade edilmiştir.

Fizikokimyasal analizler

pH ölçümü; et problu pH-metre (Hanna HI 99163, ABD) ile prob ete daldırılmak suretiyle yapılmıştır (AOAC, 1984). Su aktivitesi ölçümü, örneklerin sıcaklığı 25°C'ye ulaştıktan sonra su aktivitesi tayin cihazı (Novasina LabSwift, İsviçre) ile yapılmıştır (Frei ve ark., 2012). TBA analizi Gökoğlu ve ark. (2010)'a göre yapılmıştır. Homojenize edilmiş 10 g örnek, ½ oranında seyreltilmiş HCl+Saf su solusyonu içinde distile edilmiştir. 5 mL distilat daha sonra test tüpüne aktarılmış ve üzerine 5 mL TBA standardı (0.288 g TBA/100 mL saf su) eklenmiştir. Tüpler çalkalandıktan sonra su banyosuna alınarak, burada 110°C'de 35 dk bekletilmiştir. Bu işlem sonunda ürün absorbansları, spektrofotometrede 538 nm dalga boyunda yalnızca TBA standardı ve saf su içeren köre karşı okutularak belirlenmiştir. Sonuçlar mg malonaldehit/kg olarak kaydedilmiştir.

Duyusal analizler

Örnekler renk, koku ve genel kabul (kabul edilebilirlik) açısından görsel olarak 10 kişiden oluşan bir panel tarafından incelenmiş ve 7 puanlık bir hedonik değerlendirme ölçeğinin göre (1: Çok kötü ve 7: Çok iyi) puanlandırılmıştır. Her bir muameleden alınan numuneler (kontrol ve 3 EP uygulanmış gruplar), rastgele üç haneli bir sayı ile etiketlenen steril gıda kaplarında ve aynı anda panelistlere sunulmuştur (Tseng ve ark., 2000). Örneklerin bulunduğu kaplarının kapakları, duyuusal analizden 15 dakika önce açılmış ve daha sonra analizler için örnek alınmıştır.

İstatistiksel analizler

Ölçülen her değişkene SPSS 18.0 istatistik programı ile varyans analizi (ANOVA) uygulanmış ve elde edilen veriler P<0.01 önem düzeyinde Tukey çoklu karşılaştırma testi ile mukayese edilmiştir. Analizler 2 tekrarlı ve 2 paralelli olarak yürütülmüştür.

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Etil Pirüvat uygulanmış ve uygulanmamış tavuk but eti örneklerinin +4°C'de 10 gün boyunca depolanması esnasında

meydana gelen fizikokimyasal değişimler tablo 1'de verilmiştir. Örneklerin Tiyobarbiturik Asit (TBA) değerleri incelendiğinde, EP uygulanmamış (kontrol) grupta gözlenen artış, uygulanmış gruplara göre daha belirgin olmuştur. Depolamanın 10. gününde kontrol grubunun TBA değeri 0,684 mg malonaldehit/kg olarak belirlenirken, bu değer 42, 105 ve 420 mg EP/L uygulanmış örneklerde sırasıyla 0,358; 0,460 ve 0,426 mg malonaldehit/kg düzeyinde gözlenmiştir. EP uygulamasının TBA değerinde meydana gelen artışı nispeten engellediği görülmektedir. Diğer taraftan depolamanın 3., 6. ve 8. günlerinde örneklerin TBA değerlerinde istatistiki olarak fark gözlenmemesine rağmen (P>0.05), kontrol grubunun TBA değeri EP uygulanmış gruplardan yüksek bulunmuştur. Depolamanın 10. gününde ise 105 ve 420 mg EP/L örneklerin TBA değerleri istatistiki açıdan fark meydana getirmezken (P>0.05), bu gruplar ile diğer gruplar arasındaki istatistiki fark önemli bulunmuştur (P<0.01). TBA değerinin minimum olduğu grubun ise düşük EP uygulanmış grup (42 mg EP/L) olduğu belirlenmiştir. Düşük miktarda uygulanan EP, mikrobiyal gelişimin engellenmesine olan etkisinin aksine TBA değerindeki artışın önlenmesinde olumlu sonuç vermiştir. Bununla birlikte EP'nin TBA değeri üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılması maksadıyla özellikle et ve et ürünlerinde EP uygulaması ile ilgili ilave çalışmalara ihtiyaç olduğu düşünülmektedir. EP uygulamasının örneklerin pH değerlerinde farklı etki gösterdiği görülmüştür. Kontrol grubu ile birlikte düşük ve orta düzeyde EP uygulanan (42 ve 105 mg EP/L) örneklerin pH değerlerinde depolama boyunca artış gözlemlenirken, 420 mg EP/L uygulanan tavuk but eti örneklerinin pH değerlerinde depolamanın 6. gününden sonra azalma görülmüştür. Bu durumun artan EP miktarının mikrobiyal faaliyeti önemli oranda inhibe etmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte depolamanın 3. ve 6. günlerinde bütün örneklerin pH değerleri arasında istatistiki olarak fark gözlenmemiş (P>0.05), 8. ve 10. günde ise sadece 420 mg EP/L uygulanmış örnekler diğer gruplardan önemli ölçüde farklı bulunmuştur (P<0.01). 10. Gün sonunda kontrol grubu tavuk but eti numunelerinin pH değeri 6,87 ölçülürken, 420 mg EP/L uygulanmış örneklerde bu değer 6,29 olarak kaydedilmiştir.

Tüm gruplara ait tavuk but eti örneklerinin su aktivitesi (a_w) değerlerinde depolama boyunca azalma gözlemlenmiş, ancak ölçüm yapılan günlerde bu değerler gruplar arasında fark oluşturmadığı belirlenmiştir (P>0.05). Gaz formunda uygulanan EP'nin örneklerde kurumunun artmasına neden olmadığı söylenebilir.

Tablo 1. Tavuk but eti örneklerine ait fizikokimyasal analiz bulguları¹.

Analiz	Örnek	Depolama Süresi (Gün)				
		0	3	6	8	10
TBA (mg malonaldehit/kg)	0 mg EP/L	0,198±0,14	0,397±0,10 ^a	0,460±0,05 ^a	0,477±0,03 ^a	0,684±0,01 ^a
	42 mg EP/L		0,216±0,74 ^a	0,258±0,07 ^a	0,368±0,13 ^a	0,358±0,04 ^c
	105 mg EP/L		0,389±0,07 ^a	0,417±0,10 ^a	0,430±0,01 ^a	0,460±0,01 ^b
	420 mg EP/L		0,387±0,01 ^a	0,357±0,03 ^a	0,347±0,01 ^a	0,426±0,02 ^b
pH	0 mg EP/L	6,39±0,13	6,53±0,11 ^a	6,67±0,10 ^a	6,74±0,01 ^a	6,89±0,09 ^a
	42 mg EP/L		6,46±0,13 ^a	6,70±0,18 ^a	6,87±0,07 ^a	6,92±0,04 ^a
	105 mg EP/L		6,57±0,07 ^a	6,83±0,13 ^a	6,88±0,12 ^a	6,96±0,03 ^a
	420 mg EP/L		6,52±0,10 ^a	6,67±0,03 ^a	6,35±0,09 ^b	6,29±0,01 ^b
a _w	0 mg EP/L	0,998±0,00	0,997±0,00 ^a	0,993±0,01 ^a	0,984±0,01 ^a	0,984±0,01 ^a
	42 mg EP/L		0,990±0,00 ^a	0,985±0,01 ^a	0,979±0,01 ^a	0,982±0,01 ^a
	105 mg EP/L		0,993±0,00 ^a	0,987±0,01 ^a	0,984±0,01 ^a	0,981±0,00 ^a
	420 mg EP/L		0,989±0,00 ^a	0,986±0,01 ^a	0,981±0,00 ^a	0,982±0,01 ^a

¹Değerler ± standart sapmayı ihtiva etmektedir.

Sütunlarda aynı harfle gösterilen değerler arasında istatistiki olarak fark yoktur (P>0.05)

EP uygulanmış ve 4°C'de depolanmış tavuk but eti örneklerinde depolama süresince bazı mikrobiyolojik analizler de (*Enterobacteriaceae* sayısı, toplam aerobik mezofilik bakteri sayısı ve maya-küf sayısı) yürütülmüş ve bu analizlere ilişkin veriler Tablo 2'de verilmiştir.

EP'nin etkisi, örneklerin mikrobiyolojik analiz sonuçlarında çok daha belirgin şekilde gözlenmiştir. EP uygulanmış örneklerin depolama süresi boyunca *Enterobacteriaceae*, TAMB ve maya-küf sayıları kontrol grubundan daha düşük bulunmuştur. 42 mg EP/L uygulanmış örneklerin *Enterobacteriaceae*, TAMB ve maya-küf sayıları depolama süresi boyunca az da olsa artış göstermiş, ancak 105 ve 420 mg EP/L uygulanmış örneklerde bu sayılar sürekli olarak azalmıştır. Örneklerin *Enterobacteriaceae* sayıları, analiz yapılan bütün günlerde birbirinden önemli ölçüde farklı ($P<0.01$) bulunmuştur. Örneklerdeki EP miktarındaki artış, *Enterobacteriaceae* gelişimini önemli ölçüde engellemiştir.

EP uygulaması örneklerde TAMB gelişimini önemli ölçüde engellemiş ve TAMB sayısı açısından da örnekler arasında özellikle depolamanın 3. gününden sonra belirgin bir fark meydana getirmiştir ($P<0.01$). Kontrol grubu örneklerinde TAMB sayısı depolamanın 10. gününde 7,65 log kob g⁻¹ olarak tespit edilirken, bu değer 42, 105 ve 420 mg EP/L uygulanmış örneklerde sırasıyla 6,43; 3,21 ve 0,51 log kob g⁻¹ olarak belirlenmiştir ($P<0.01$).

EP uygulaması tavuk but eti örneklerinin maya-küf sayılarında da benzer etki sağlamıştır. Kontrol grubu örneklerinin depolamanın 10. günündeki maya-küf sayısı 6,71 log kob g⁻¹ olarak bulunurken, bu değer aynı güne ait 42, 105 ve 420 mg EP/L uygulanmış örneklerde sırasıyla 6,06; 2,96 ve <0,5 log kob g⁻¹ düzeyinde belirlenmiştir ($P<0.01$). Örneklerdeki EP miktarındaki artışın diğer mikrobiyolojik analiz sonuçlarına benzer şekilde maya-küf gelişimini de önemli ölçüde engellediği tespit edilmiştir.

Tablo 2. Tavuk but eti örneklerine ait mikrobiyolojik analiz bulguları (log kob g⁻¹)¹.

Analiz	Örnek	Depolama Süresi (Gün)				
		0	3	6	8	10
<i>Enterobacteriaceae</i>	0 mg EP/L	4.07±0.08	4.54±0.04 ^a	5.19±0.16 ^a	5.95±0.04 ^a	6.36±0.14 ^a
	42 mg EP/L		4.22±0.26 ^b	4.59±0.09 ^b	4.69±0.01 ^b	4.70±0.03 ^b
	105 mg EP/L		3.23±0.11 ^c	3.15±0.21 ^c	2.68±0.08 ^c	2.32±0.09 ^c
	420 mg EP/L		2.10±0.14 ^d	1.83±0.05 ^d	1.04±0.06 ^d	0.48±0.04 ^d
TAMB	0 mg EP/L	5.35±0.01	5.85±0.09 ^a	6.36±0.14 ^a	7.06±0.08 ^a	7.65±0.10 ^a
	42 mg EP/L		4.64±0.05 ^b	5.78±0.02 ^b	6.06±0.08 ^b	6.43±0.33 ^b
	105 mg EP/L		4.29±0.16 ^c	4.27±0.18 ^c	4.13±0.07 ^c	3.21±0.13 ^c
	420 mg EP/L		4.11±0.10 ^c	3.54±0.26 ^d	2.93±0.10 ^d	0.51±0.14 ^d
Maya-küf sayısı	0 mg EP/L	4.79±0.04	4.92±0.01 ^a	5.71±0.34 ^a	6.40±0.35 ^a	6.71±0.21 ^a
	42 mg EP/L		4.28±0.03 ^b	4.45±0.06 ^b	5.85±0.06 ^a	6.06±0.08 ^b
	105 mg EP/L		3.84±0.03 ^{bc}	3.41±0.16 ^c	3.21±0.29 ^b	2.96±0.06 ^c
	420 mg EP/L		3.55±0.35 ^c	2.58±0.24 ^d	1.68±0.09 ^c	0.48±0.10 ^d

¹Değerler ± standart sapmayı ihtiva etmektedir.

Sütunlarda aynı harfle gösterilen değerler arasında istatistiki olarak fark yoktur ($P>0.05$)

Tavuk but eti örnekleri depolama periyodu boyunca renk, koku ve kabul edilebilirlik (genel kabul) kriterleri bakımından incelenmiş ve bu incelemeye ilişkin diyagramlar Şekil 1 ve 2'de verilmiştir. Duyusal değerlendirmeyi yapan panelistler, 42 ve 105 mg EP/L uygulanmış örneklerle kontrol grubu örnekleri arasında koku açısından bir farklılık hissetmediklerini bildirmişlerdir. Bununla birlikte 420 mg EP/L uygulanmış örneklerde depolama boyunca yoğun EP kokusu hissedilmiştir. Renk açısından EP uygulanmış örneklerin kontrol grubu örneklere kıyasla daha yüksek puan aldıkları belirlenmiştir. Depolamanın 3. Gününde duyusal kriterler açısından en düşük EP uygulanmış (42 mg/L) örnekler en iyi puanlara sahip olurken (Şekil 1), bu durum depolamanın 10. gününde değişmiştir. EP'nin en yüksek uygulandığı (420 mg/L) örneklerin tüm duyusal kriterler açısından depolamanın 10. gününde daha yüksek puan aldığı tespit edilmiştir (Şekil 2). Bu durumun EP'nin antimikrobiyal bir madde olmasının yanında bir aroma verici olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Duyusal değerlendirmeyi yapan panel, EP'nin depolamanın 10. gününde ürünlerde rahatsız edici bir aroma değil, baharat benzeri bir aroma meydana getirdiğini vurgulamışlardır.

Tavuk etleri; üretim, kesim, nakliye ve depolama işlemleri sırasında yoğun olarak bakterilerle kontamine olmakta ve bu şekilde pazarlandığında etler hızlı bir şekilde bozulmaktadır (Efe ve Gümüşsoy, 2005). Bu nedenle özellikle parça halinde ve taze olarak satışa sunulan tavuk etlerinde bozulmanın önüne geçilmesi

ve raf ömrünün artırılması amacıyla buhar fazında karvakrol uygulaması (Burt ve ark., 2007), sodyum hipoklorit çözeltisi ile yıkama (Northcutt ve ark., 2007) ve potasyum sorbat kullanımı (Küçüköner ve ark., 1997) gibi çalışmalar mevcuttur.

Buhar fazında uygulanan antimikrobiyallerin etkileri, çeşitli faktörlere dayanmaktadır (Nadarajah ve ark., 2005; Obaidat ve Frank, 2009; Durak ve ark., 2012). Bununla birlikte mikrobiyal inaktivasyon, yükselen EP konsantrasyonu ile artmakta ve ürünlerde raf ömrü de buna paralel olarak artmaktadır. Durak ve ark. (2012) artan EP konsantrasyonu ile sebze örneklerinde (taze soğan ve ispanak) mikrobiyal inaktivasyonun arttığını bildirmişler ve çalışmamızla benzer bulgular elde etmişlerdir.

Yaptığımız çalışmada tavuk but eti örneklerinde artan EP konsantrasyonunun mikrobiyal (*Enterobacteriaceae*, TAMB ve maya-küf sayısı) açıdan önemli düzeyde inaktivasyon sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin TBA ve pH değerlerinde de benzer düşüş gözlenmiş ve bunun mikrobiyal inaktivasyondan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Üstelik EP konsantrasyonunun yüksek olduğu örnekler depolamanın 10. gününde dahi duyusal anlamda fark yaratmış ve incelenen kriterler açısından oldukça olumlu olarak değerlendirilmiştir.

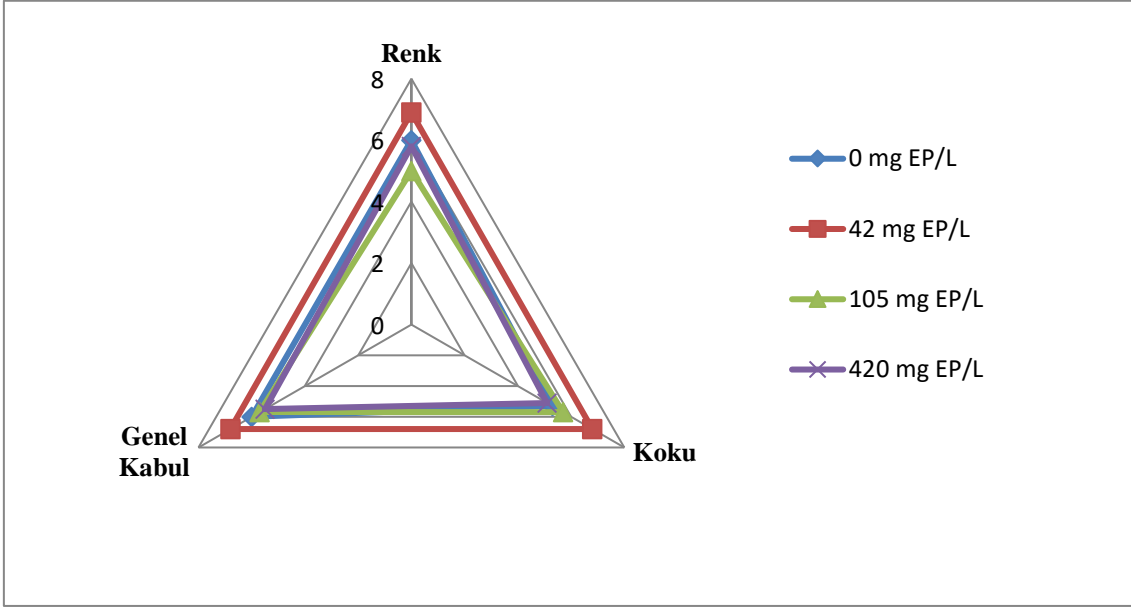
Diğer taraftan buhar fazında uygulanan antimikrobiyallerin etkinliği üzerinde en önemli faktörlerin başında sıcaklık gelmektedir ve bu durumda çeşitli araştırmalarda belirtilmiştir (Obaidat ve Frank, 2009; Durak ve ark., 2012). Düşük depolama

sıcaklığının çalışmamızda da benzer etkiyi meydana getirdiği görülmektedir.

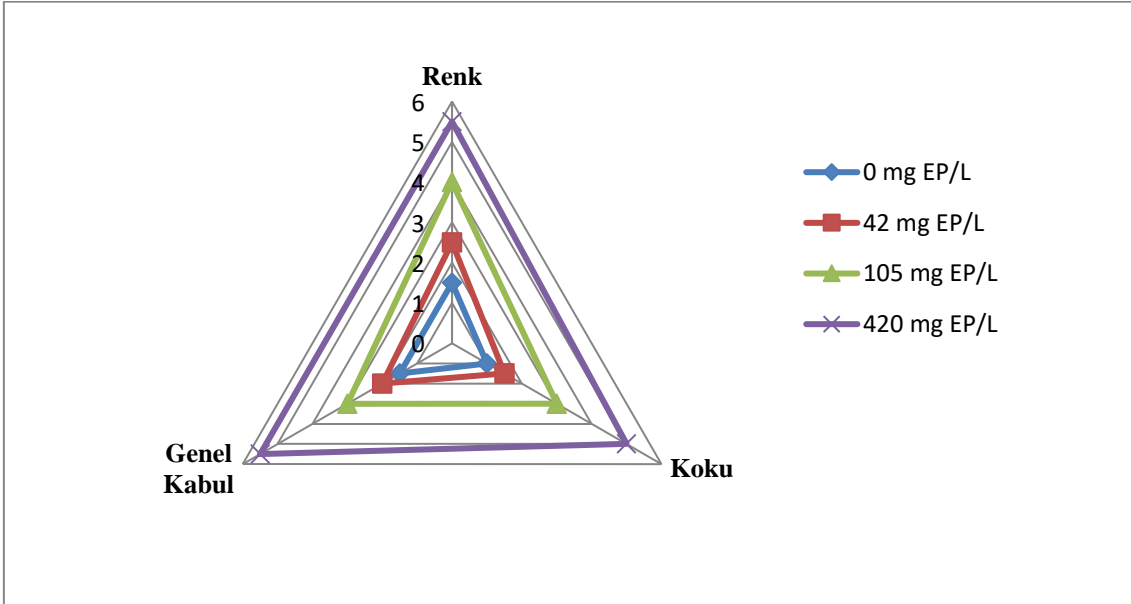
Ayrıca tavuk etinin fiziksel yapısının da özellikle mikrobiyolojik açıdan olumlu sonuçların alınmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Bunun dışında EP'nin etkinliğinin örneğin içinde bulunduğu kap ve örneğin yüzeyindeki boşluklarla da ilgili olduğu bildirilmektedir (Durak ve ark.,2012).

Yapılan birçok çalışmada buhar fazında kullanılan kimyasalların önemli antimikrobiyal etkilerinin olduğu belirtilmiştir. Ancak gaz fazındaki bu kimyasallar halk sağlığını

olumsuz yönde etkileyebilmekte ve ayrıca kullanılan ekipmanlara zarar verebilmektedir. Örneğin klorin gazıyla uzun süre temas etmek ciltte tahrişe neden olabilmekte ve klorin dioksit şiddetli patlamalara neden olabilmektedir (Beuchat, 1998). Allil İzosiyanat (AİT) ise güçlü bir deri ve mukoza çeper tahriş edicidir (Gosselin ve ark., 1982). Ozon gazı okside edici özelliğe sahiptir, metal ve yüzeylerde korozyona sebep olabilir. Ayrıca ozon teknolojisi karmaşık ve pek çok uygulama için oldukça pahalıdır (Durak ve ark., 2012).



Şekil 1. Tavuk but eti örneklerinin duyu analizi grafiği (3. gün)



Şekil 2. Tavuk but eti örneklerinin duyu analizi grafiği (10. gün)

4. Sonuç

Her ne kadar EP ile yapılan çalışmalarda, EP'nin antimikrobiyal etki mekanizması tam olarak anlaşılmasa da, bu uygulamanın yeni ve oldukça pratik olması gıdaların muhafazasında önemli avantajlar sağlayabilir. Özellikle mikrobiyal riski yüksek taze ürünlerde başarıyla uygulanabilir.

Bu materyal ile çeşitli sebze ve meyvelerde çalışılmış olmasına rağmen, henüz et ürünlerinde ve de tavuk etinde çalışılmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle yaptığımız çalışmanın bundan sonraki çalışmalara ışık tutabileceği, uygulamanın modifiye atmosfer gibi teknolojilere alternatif olabileceği ve mezbaha gibi mikrobiyal bulaşma riskinin yüksek olduğu yerlerde karkas

dekontaminasyonu amacıyla başarıyla uygulanabileceği düşünülmektedir.

Kaynaklar

- AOAC, 1984. Official methods of analysis. Centennial Edition. Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., USA.
- Beuchat, L.R., 1998. Surface decontamination of fruits and vegetables eaten raw: a review. WHO, p: 1-42. <http://www.who.int/iris/handle/10665/64435>
- Bozkurt, F., Tornuk, F., Toker, O.S., Karasu, S., Arici, M., Durak, M.Z., 2015. Effect of vaporized ethyl pyruvate as a novel preservation agent for control of postharvest quality and fungal damage of strawberry and cherry fruits. *Food Science and Technology*, 65: 1044-1049.
- Buncic, S., Sofos, J., 2011. Interventions to control *Salmonella* contamination during poultry, cattle and pig slaughter. *Food Research International*, 45: 641-655.
- Burt, S.A., Fledderman, M.J., Haagsman, H.P., van Knapen, F., Veldhuizen, E.J.A., 2007. Inhibition of *Salmonella enterica* serotype Enteritidis on agar and raw chicken by carvacrol vapour. *International Journal of Food Microbiology*, 119: 346-350.
- Cantalejo, M.J., Zouaghi, F., Perez-Arnedo, I., 2016. Combined effects of ozone and freeze-drying on the shelf-life of broiler chicken meat. *Food Science and Technology*, 68: 400-407.
- Debebe, T., Krüger, M., Huse, K., Kacza, J., Mühlberg, K., König, B., Birkenmeier, G., 2016. Ethyl Pyruvate: An Anti-Microbial Agent that Selectively Targets Pathobionts and Biofilms. *Plos One*, 11(9): 1-19.
- Del Río, E., Panizo-Morán, M., Prieto, M., Alonso-Calleja, C., Capita, R., 2007. Effect of various chemical decontamination treatments on natural microflora and sensory characteristics of poultry. *International Journal of Food Microbiology*, 115(3): 268-80.
- Durak, Z., Churey, J.J., Gates, M., Sacks, G.L., Worobo, W.R., 2012. Decontamination of green onions and baby spinach by vaporized ethyl pyruvate. *Journal of Food Protection*, 75(6): 1012-1022.
- Efe, M., Gümüşsoy, K.S., 2005. Ankara garnizonunda tüketime sunulan tavuk etlerinin mikrobiyolojik analizi. *Sağlık Bilimleri Dergisi*, 14(3): 151-157.
- FDA, 2018. U.S. Food & Drug Administration, Code of Federal Regulations. Title 21, Volume 3, 21CFR172.515.
- Frei C.B.F., Prudencio, E.S., Amboni, R.D.M.C., Pinto, S.S., Murakami, A.N.N., Murakami, F.S., 2012. Microencapsulation of *bifidobacteria* by spray drying in the presence of prebiotics. *Food Research International*, 45:306-312.
- Gökoğlu, N., Yerlikaya, P., Uran, H., Topuz, O.K. 2010. The effect of modified atmosphere packaging on the quality and shelf life of Frankfurter type-sausages. *Journal of Food Quality*, 33: 367-380.
- Gosselin, R.E., Hodge, H.C., Smith, R.P., Gleason, M.N., 1976. Clinical toxicology of commercial products. Acute poisoning. 4th ed. Williams and Wilkins Press. Baltimore.
- Hungaro, H.M., Mendonça, R.C.S., Gouvea, D.M., Vanetti, M.C.D., Pinto, C.L.O., 2013. Use of bacteriophages to reduce *Salmonella* in chicken skin in comparison with chemical agents. *Food Research International*, 52: 75-81.
- International Organization for Standardization (ISO), 2004. 21528-2: Microbiology of food and animal feeding stuffs-Horizontal method for the detection and enumeration of Enterobacteriaceae. Part 2, Colony-count technique. Geneva: ISO.
- International Organization for Standardization (ISO), 2008. 21527-2: Microbiology of food and animal feeding stuffs-Horizontal method for the detection and enumeration of yeasts and moulds. Part 2, Colony-count technique. Geneva: ISO.
- International Organization for Standardization (ISO), 2013. Microbiology of the food chain-Horizontal method for the enumeration of microorganisms. Part 2, Colony count at 30 degrees by the surface plating technique. Geneva: ISO.
- Küçüköner, E., Dayısoylu, K.S., Küçüköner, Z., 1997. Tavuk eti mikroflorası ve mikrobiyolojisi. *Çiftlik Dergisi (Turkish Poultry and Feed Magazine)*, 165: 64-69.
- Li, W., Yang, X., Peng, M., Li, C., Mu, G., Chen, F., 2017. Inhibitory effects of ethyl pyruvate on platelet aggregation and phosphatidylserine exposure. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 487: 560-566.
- Loretz, M., Stephan, R., Zweifel, C., 2009. Antimicrobial activity of decontamination treatments for poultry carcasses: A literature survey. *Food Control*, 21: 791-804.
- Nadarajah, D., Han, J.H., Holley, R.A., 2005. Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 in packaged ground beef by allyl isothiocyanate. *International Journal of Food Microbiology*, 99: 269-279.
- Nierop, van W., Duse, A.G., Marais, E., Aithma, N., Thothobolo, N., Kassel, M., Stewart, R., Potgieter, A., Fernandes, B., Galpin, J.S., Bloomfield, S.F., 2005. Contamination of chicken carcasses in Gauteng, South Africa, by *Salmonella*, *Listeria monocytogenes* and *Campylobacter*. *International Journal of Food Microbiology*, 99: 1-6.
- Northcutt, J., Smith, D., Ingram, K.D., Hinton, J.A., 2007. Musgrove M. Recovery of bacteria from Broiler carcasses after spray washing with acidified electrolyzed water or sodium hypochlorite solutions. *Poultry Science*, 86: 2239-2244.
- Obaidat, M.M., Frank, J.F., 2009. Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 on the intact and damaged portions of lettuce and spinach leaves by using allyl isothiocyanate, carvacrol, and cinnamaldehyde in vapor phase. *Journal of Food Protection*, 72: 2046-2055.
- Rahman, H., Asif, M., Qasim, M., Khan, T.A., Ullah, W., Jie, Y.. 2016. Molecular detection and antimicrobial resistance profile of zoonotic *Salmonella* Enteritidis isolated from broiler chickens in Kohat, Pakistan. *Journal of the Chinese Medical Association*, 80: 303-306.
- Soyer, A., Kolsarıcı, N., Candoğan, K., 1999. Tavuk Etlerinin Bazı Kalite Özellikleri ve Besin Ögelerine Geleneksel ve Mikrodalga ile Pişirme Yöntemlerinin Etkisi. *Tr. J. of Agriculture and Forestry*, 23(Ek sayı 2): 289-296.
- Tornuk, F., Durak, M.Z., 2015. A novel method for fresh-cut decontamination: Efficiency of vaporized ethyl pyruvate in reducing *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* O157:H7 from fresh parsley. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39: 1518-1524.
- Tseng, T.F., Liu, D.C., Chen, M.T., 2000. Evaluation of transglutaminase on the quality of low-salt chicken meat-balls. *Meat Science*, 55(4): 427-431.



Veri Madenciliği Teknikleri Yardımıyla Otel Yorumlarından Anahtar Kelimeler Keşfi

Arif KOYUN ^{*1}, Didem YANGEÇ ²

¹ Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü-Isparta, Türkiye

² Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans öğrencisi Isparta, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 7 Kasım 2018 ve Kabul Tarihi 28 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.479833)

Öz

Günümüzde teknolojinin hızlı gelişimi ile bilinçlenen ve sorgulamaktan kaçınmayan tüketiciler, şikâyetlerini işletmelere iletme süreci içine girmektedirler. Bu çalışmada İzmir ilinin sınırları içerisinde yer alan 92 adet otele ilişkin şikâyetlerin veya tavsiyelerin yapıldığı web sitesinden otellere yapılan yorumları çekerek MySQL veri tabanına kaydedilmesini sağlayan PHP bot yazılımı gerçekleştirilmiştir. Matlab ortamında geliştirilen veri madenciliği yöntemlerinden biri olan veri görselleştirme yöntemi kullanılarak verinin analizi gerçekleştirilmiştir. Spring Tool Suite ortamında aranan anahtar kelime en çok hangi otelde kullanılmış, her otelin veri analiz (grafik) sonuçlarının gösterildiği web uygulaması oluşturulmuştur. Geliştirilen bu uygulamayla müşteriler her otele yapılan sayısız yorumları tek tek okumak zorunda kalmadan otelin öne çıkan özelliklerini öğrenebileceklerdir. Müşteriler hem zaman tasarrufu sağlamış hem de otel hakkında önceden fikir sahibi olmuş olacaktır. İşletme sahipleri de müşteri taleplerini göze alarak hizmetlerini geliştirebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Otel tercihi, Veri madenciliği, Seyahat davranışı, Gelişmekte olan model madenciliği

Discovery of Keywords from Hotel Comments with the Help of Data Mining Techniques

Abstract

Today consumers, who are conscious of the rapid development of technology and who do not abstain from questioning, are in the process of communicating their complaints to institutions. In this study, PHP bot software was implemented which enables to record into MYSQL database by pulling comments from the web site where complaints and recommendations were made about the 92 hotels locating within the borders of İzmir. Data analysis was performed using data visualization method which is one of the data mining methods developed in Matlab stage. In the Spring Tool Suite environment, a web site was created that shows the data analysis (graphic) results of each hotel to find out which hotel was mostly used. With this application developed, customers will be able to read the numerous comments of each hotel individually and learn about the highlights of the hotel. The customers both have saved time and have already had an idea about the hotel. Business owners will be able to improve their services by receiving customer requests.

Keywords: Hotel preference, Data mining, Travel behavior, Emerging pattern mining

1. Giriş

Veri madenciliği teknikleri kullanılarak bir hizmet sektörü olan konaklama tesislerine yapılan yorumları ele alarak veri ya da metin analizi gerçekleştiren çok sayıda araştırma vardır. Lau ve ark., 2005, Hong Kong'daki otellerden veriler toplanılarak metin madenciliği analizi gerçekleştirilmiştir. Araştırma için üç çalışma gerçekleştirilmiştir. Birincisi otelin profilini (hizmetler, yer, iletişim) içeren bir veri tabanı oluşturulmuştur, İkinci çalışma otellerin fiyat çizelgesinin veri tabanı oluşturulmuştur. Üçüncü çalışma ise internet üzerinde otellere yapılan yorumlar incelenmiştir. Araştırma sonucunda otelciler tarafından rekabet ortamı ve strateji geliştirmiştir.

Tian ve ark., 2016, Çin'in dört büyük şehrindeki 58 adet 3 ile 5 yıldızlı otelin TripAdvisor sitesindeki İngilizce yorumlarını analiz etmişlerdir. Geliştirilen bir program ile yorumlardaki anahtar kelimeleri ayrıştırıp excel tablosu haline getirilmiştir. Daha sonra bu verileri farklı grafikler oluşturmak suretiyle analiz etmişlerdir. Bu sayede, hangi konularda müşterilerin olumlu ve olumsuz düşündükleri hakkında hotel yönetimlerine bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

Güzel, 2014, araştırmada tripadvisor.com sitesinde marka prestijini korumak için puanlama açısından ilk sırada yer alan örnek bir konaklama işletmesi ele alınarak, otele yapılan şikâyetler değerlendirilmiş ve nitel araştırma yöntemlerinden biri olan içerik analizi gerçekleştirilmiştir. İçerik analizi sonucunda

hizmetten memnun kalmayan müşterilerin konaklama tesisine yönelik kötüleme ifadelerini kullandıkları, tavsiye etmedikleri ve başka otele yönlendirme ifadeleri kullandıkları da keşfedilmiştir.

Han ve ark., 2016 tarafından yapılan araştırmalarda olumsuz yorumların bir otelin konuk değerlendirmesinde olumlu yorumlara göre daha büyük bir ağırlığa sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu yanlış değerlendirme, basit bir pozitif ve negatif puanın ortalaması, konukların otel hakkındaki görüşlerini net bir şekilde göremeyebileceği anlamına gelmiştir. Çalışmada, etkinlik, deneyim, yer, işlem ve değer ile ilgili beş özelliğin 18.106 ayrı terimin ilişkileri analiz edilmiştir. Farklı otel katmanları için yapılan incelemeler, bu niteliklere göre değişen ağırlıklar vermiştir. Alt katmanlı mülklerdeki konuklar, otellerde orta ve üst katlarda kalanlardan daha fazla işlem ve değer hakkında yazmışlardır. İncelemelerin özellikle göze çarpan bir özelliği, kısa yorumlarda yüksek değerlendirme yapılırken, uzun yorumlarda değerlendirme puanının azaldığı fark edilmiştir. Konukların memnuniyetsizlik hissettiklerinde değer ve işlemlerle ilgili daha fazla bilgi yazdıklarını da bulmuşlardır. Bu nedenle, metin analizi, yöneticilerin misafirlerin değerlendirmelerini ve otellerin derecelendirmelerini iyileştirmek için alabilecekleri belirli adımları gösterebileceğini tespit etmişlerdir. Yetkin ve ark., 2016, Alanya bölgesinde hizmet sunan 48 konaklama tesisinde çalışan 223 otel yöneticilerinin oteli değerlendirme sitelerine yönelik otel yöneticilerinin tutumlarını araştırmıştır. Konaklama tesislerini değerlendirme sitelerinin en önemli kaynaklarından biri ağızdan ağıza iletişimidir. Bu durum konaklama tesislerini değerlendirme siteleri, turistlerin tercihlerini etkilemektedir. Araştırma sürecinden elde edilen sonuçlardan otel yöneticilerinin konaklama tesislerini değerlendirme sitelerinin varlığından haberdar olduğu anlaşılmıştır. İşletme sahibi, genel müdür, müşteri ilişkileri birimi ile ön büro birimi yöneticilerinin konaklama tesislerini değerlendirme sitelerini düzenli olarak takip eden yöneticiler olduğu belirlenmiştir. Yiyecek ve içecek birimi, muhasebe ve kat hizmetleri yöneticilerinin diğer birim yöneticilerine göre konaklama tesislerini değerlendirme sitelerinde yer alan tavsiye ve şikâyetleri daha az okuduklarını saptamıştır.

Hilage ve Kulkarni, 2012 ise veri madenciliği, veri tabanlarından veri madenciliği yapmak ve veri tabanından anlamlı desenler bulmak için kullanmışlardır. Birçok organizasyon şu anda bu veri madenciliği tekniklerini kullanmaktadır. Yazarlar, ortaklık kuralları, kural indüksiyon tekniği, apriori algoritması, karar ağacı ve sinir ağı gibi veri madenciliği tekniklerinin literatürünü gözden geçirmişlerdir. Yapılan inceleme, veri madenciliği tekniklerinin, veri tabanından anlamlı bir model bulmak için farklı uygulama alanları için nasıl kullanıldığı üzerine odaklanmıştır.

Teknolojinin gün geçtikçe gelişmesi, teknolojik aletlerin (bilgisayar, tablet vb.) ucuzlaması ve giderek artması, internet erişiminin artması, veri depolama sistemlerinin yaygınlaşması çok sayıda verinin kaydedilerek saklanmasını ucuz ve kolay hale getirmiştir. Bu çok sayıdaki veri işlenmemiş, özümlememiş gerçekler olarak tanımlanmaktadır. Değersiz gibi görünen verinin anlam kazanabilmesi için bir amaç doğrultusunda işlenmesi gerekmektedir. Her geçen gün artan bu verilerin analizinde geleneksel teknikler yetersiz kalmıştır. Verilerin anlamlı hâle dönüştürülmesi için yeni teknik ve araçlara ihtiyaç duyulmuştur. Bu ihtiyaçlara bağlı olarak veri tabanı ve bilgisayar teknolojilerini bir araya getiren veri madenciliği ortaya çıkmıştır. Özbay, 2015, Can ve ark., 2012.

2. Materyal ve Metot

Veri madenciliği en basit tanımıyla, çok büyük miktardaki veri yığınlarının amaca uygun olarak anlamlı hale dönüştürülmesidir. Literatürlerde yer alan veri madenciliğini şu şekilde tanımlayabiliriz: veri madenciliği, veri yığınlarının belli bir amaç doğrultusunda işlenerek anlamlı bilginin elde edilmesidir Aydılek ve ark., 2015. Veri madenciliği, depolarda depolanan büyük miktarda veriyi eleyerek, kalıp tanıma teknolojilerini ve istatistiksel ve matematiksel teknikleri kullanarak anlamlı yeni bağıntıları, desenleri ve eğilimleri keşfetme sürecidir Sharma, 2014. Veri madenciliği, enformasyon keşfi, veri arkeolojisi, bilgi aktarımı olarak adlandırılarak, saklı kalmış değerli ve kullanılabilir veriyi ortaya çıkarma sürecidir Koyuncuğil ve Özgülbaş, 2009. Bu tanımlardan yola çıkarak genel tanım yapmak mümkündür: Veri madenciliği, karmaşık ve büyük veriyi, yapay zekâ, istatistik, veri tabanlarında bilgi keşfi, makine öğrenmesi, bilgisayar bilimi gibi disiplinlerden faydalanarak amaca uygun modellerin ortaya çıkarılması işlemidir.

Bu çalışmada tüketicilerin şikâyetlerinin veya tavsiyelerinin yapıldığı web sitesinden otellere yapılan yorumların MySQL veri tabanına kaydedilmesini sağlayan bir yazılım geliştirilmiştir. Bu amaçla PHP bot yazılmıştır. İnternette bir amaç için kodlar aracılığı ile istenen adrese ulaşip oradan istenilen içeriği çekmeye, saklamaya, içeriği alıp istenen yerlerde yayınlamaya yarayan robotlara bot denilmektedir. Botlar bilgiyi, veri çekmek istediğimiz adresten o adreste bulunan birçok etiket aracılığıyla çekmektedir.

Veri madenciliği yöntemlerinden biri olan veri görselleştirme yöntemi kullanılarak verilerin analizi gerçekleştirilmiştir. Veri görselleştirme, verinin hızlı ve kolay bir şekilde keşfedildiği ve veri hakkında genel bir kaniya varıldığı için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Veri görselleştirme de veriler grafikler ile sunulmaktadır. Matlab ortamının sağladığı ileri görselleştirme ve algoritma geliştirme özelliği nedeniyle bu çalışmada Matlab kullanılmıştır. Matlab ortamında geliştirilen yazılımla, yapılan yorumların analizi gerçekleştirilmiştir.

Geliştirme ortamı olarak Spring Tool Suite, programlama dili olarak Java kullanılarak, kullanıcılara otele ilişkin anahtar kelimelerin istatistiklerini, veri analiz sonuçlarını sunan bir web uygulaması geliştirilmiştir. Spring Java uygulamalarını düzgün bir alt yapıyla hızlı bir şekilde geliştirmek için kullanılan açık kaynaklı modüler bir uygulama çatısıdır. Web uygulamaları geliştirmek için Java EE (Enterprise Edition) üzerine inşa edilmiş MVC (Model View Controller) Projesi ve AOP (Aspect Oriented Programming) Modülü vardır.

2.1. Veri Ambarının Oluşturulması

Bu çalışmada, veri madenciliği sürecinde kullanılacak olan ham veri, bir hizmet sektörü olan konaklama tesislerini değerlendirme sitesinden elde edilmiştir. Öncelikle PHP bot uygulaması geliştirilmiş, verinin MySQL veri tabanına kaydı gerçekleştirilmiştir.

PHP dilinde bot yazarken iki yöntem vardır:

- 1) File_get_contents
- 2) Curl

Bu çalışmada, daha güvenli ve hızlı olması avantajıyla curl yöntemi kullanılmıştır.

Preg_match ve Preg_match_all Fonksiyonu

Bu çalışmada yer alan preg_match fonksiyonunun bir bölümü Şekil 1'de gösterilmiştir.

```
preg_match('~<span class="fn" id="hp_hotel_name">(.*?)</span>~s', $output, $otelismix);
preg_match_all('~<li class="clearfix one_col" data-question="(.*?)> (.*?)</li>~s', $degerlendirmeler[1], $degerlendirmelistesi);
```

Şekil 1. Preg_match ve preg_match_all fonksiyonları

Preg_match ve preg_match_all fonksiyonları belirtilen ifadeyle içeriğin eşleşmesini kontrol eder. İkisi arasındaki fark preg_match eşleşen tek kaydı getirir. Preg_match_all ise eşleşen bütün kayıtları getirir.

PHP Düzenli İfadeler (Regular Expression/Regex) Kullanımı

Düzenli ifadeler, eşleştirme yapmak için kullanılan programdır. Birçok programlama dilinde kullanılan düzenli ifadeler en çok PHP bot yapımında kullanılır.

2.2. Veri Madenciliği Çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında verinin toplanması, veri ön işleme ve özellik çıkarımı gerçekleştirilmiştir.

İzmir ilinin sınırları içerisinde yer alan 92 otel tesise yapılan toplam 25564 adet müşteri yorumu ele alınmıştır. Bu yorumlar müşterilerin konaklama süresi içerisindeki memnuniyetleri ve şikâyetleri içermektedir. Bunun için Bölüm 2'de anlatılmış olan PHP bot uygulaması geliştirilerek bu yorumların veri tabanına kaydı gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında MySQL veri tabanına kaydedilen veri üzerinde analiz gerçekleştirilmiştir.

Çalışma için elde edilen veri, bilgisayar tarafından işlenmeyen ham veridir. Ham veri üzerinde analiz ve çıkarımlar yapabilmek için bu verinin bazı ön işlemlerden geçmesi gerekmektedir. Sağladığı ileri görselleştirme ve algoritma geliştirme özelliğine bağlı olarak, çalışmanın veri ön işleme, analiz ve histogram bilgisinin çıkarımı yapılmıştır. Müşteri yorumları üzerinde şu işlemler uygulanmıştır:

- küçük harfe dönüştürme
- boşluk silme
- noktalama işaretlerini silme
- edatları ve bağlaçları ayıklama (ancak, ve, fakat, için, and, the vb.)

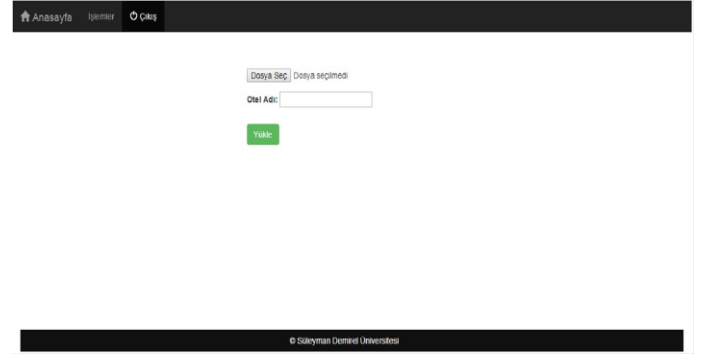
Çalışmamızda bu adıma kadar veri kümesini belirleyip verileri topladık, veriyi ön işleme tabi tutarak temizledik. Daha sonra her otel için şu adımlar gerçekleştirilmiştir:

- yapılan yorumlarda geçen kelimelerin ve sıklıklarının unique fonksiyonu ile belirlenmesi
- bu kelimelerin tekrar sayılarına göre azalan şekilde sort fonksiyonu ile sıralanması
- kelime sıklıklarının yüzdelerinin hesaplanması
- elde edilen sonuçların (geçen her anahtar kelime için kelime, tekrar sayısı ve yüzdesi) tablo haline getirilmesi
- en çok geçen anahtar kelimelerin histogram olarak görselleştirilmesi

2.3. Geliştirilen Web Uygulaması

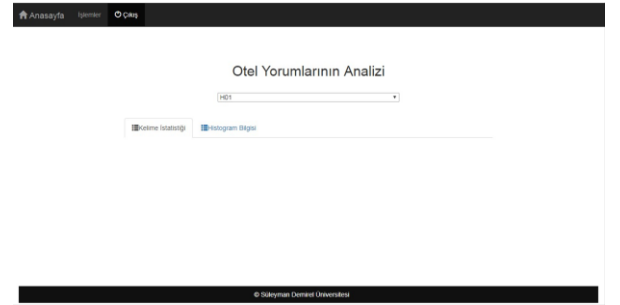
Çalışmanın bu aşamasında elde edilen sonuçların, geliştirilen web uygulanmasında sunulması gerçekleştirilmiştir. Veri madenciliği çalışmalarıyla elde edilen anahtar kelimelerin sıklığı, veri görselleştirme yöntemiyle elde edilen histogram bilgilerinin, sunulması için Spring Tool Suit (STS) geliştirme ortamında Java programlama diliyle geliştirilen bir web uygulaması oluşturulmuştur. Oluşturulan ilk arayüz, her otelin kelime sıklık ve histogram bilgilerinin kaydı için geliştirilmiştir. Kayıt işlemleri için veri tabanı tasarlanmıştır. Oluşturulan ikinci arayüz, müşterilerin gitmek istediği otelin daha önce hangi niteliğiyle ön planda olduğu hakkında bilgi sahibi olacağı bir arayüz geliştirilmiştir.

Otel adı ve analiz sonuçlarının girildiği web arayüzü Şekil 2'de verilmiştir. Girilen bu bilgiler veri tabanına kaydedilmiştir.

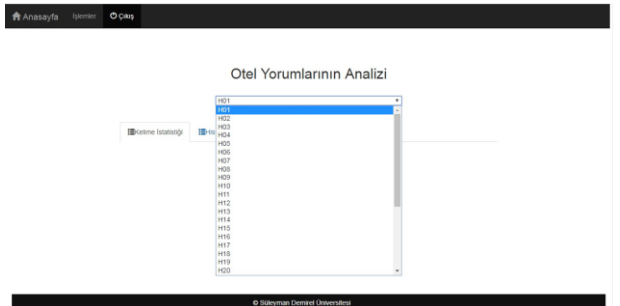


Şekil 2. Otel bilgisinin girildiği web arayüzü

Seçilen otele ilişkin yorumların analizi (kelime istatistiği ve histogram bilgisi) ile ilgili arayüz ise Şekil 3 ve 4'de görülmektedir.

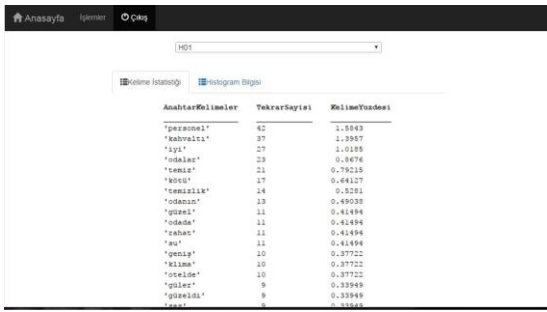


Şekil 3. Otel yorumlarının analiz sonuçlarını gösteren web arayüzü

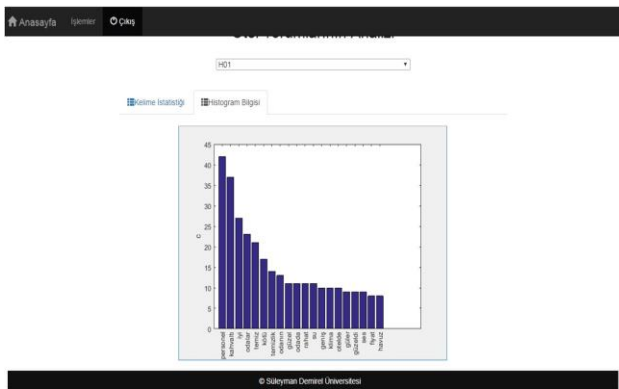


Şekil 4. Listedten otel seçimi

Seçilen otele ilişkin kelime istatistiği Şekil 5’de, histogram bilgisi Şekil 6’da görülmektedir.



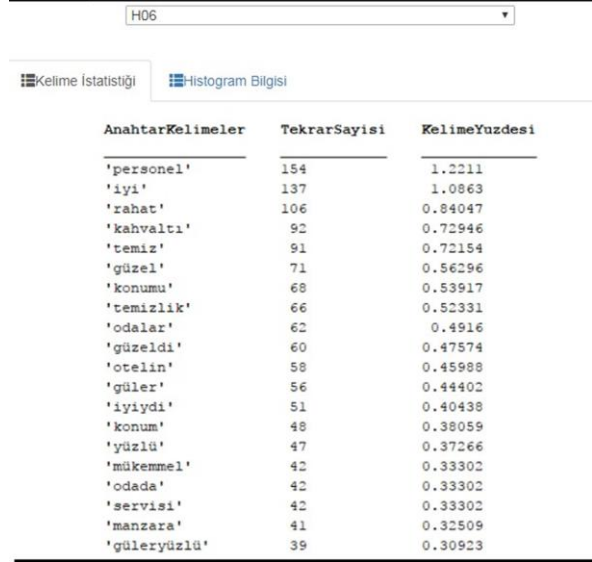
Şekil 5. Otel kelime istatistiği



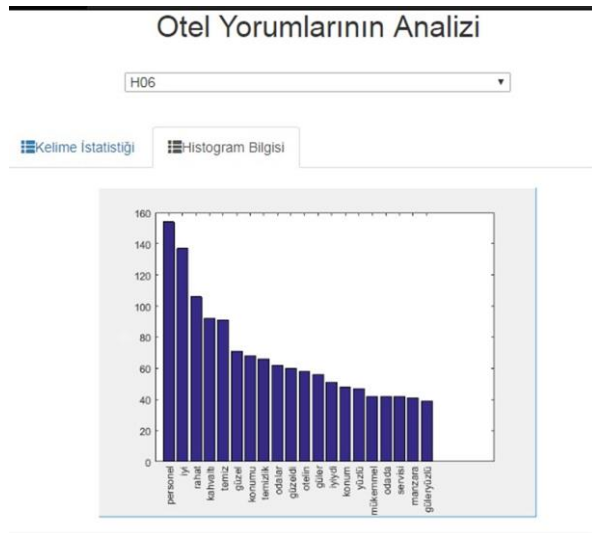
Şekil 6. Otel histogram istatistiği

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Çalışmanın bu aşamasında geliştirilen uygulamalar neticesinde elde edilen sonuçlar analiz edilip yorumlanmıştır. Çalışmada İzmir ilinin sınırları içerisinde yer alan 92 otele ait müşteri yorumlarından veri seti elde edilerek, otellere ilişkin anahtar kelimelerin keşfi gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte otellere ilişkin anahtar kelimelerin istatistikleri ve veri analiz sonuçlarını sunan bir web uygulaması geliştirilmiştir. Bu uygulamada müşteriler tarafından daha çok tercih edilen ve analiz sonuçlarını daha anlamlı yorumlanmasını sağlayan H06, H07, H09, H18, H21, H22, H28, otellerine ait kelime istatistikleri ve histogram bilgileri sırasıyla Şekil 7, Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11, Şekil 12, Şekil 13, Şekil 13, Şekil 15, Şekil 16, Şekil 17, Şekil 18, Şekil 18, Şekil 20’de gösterilmiş ve yorumlanmıştır.



Şekil 7. H06 oteline ait kelime istatistiği



Şekil 8. H06 oteline ait histogram bilgisi

H06 otelini tercih eden müşterilerin personellerin ilgisinden memnun kaldıkları, temizlik hizmetinin, konumunun ve manzarasının iyi olduğu sonucuna varabiliriz.

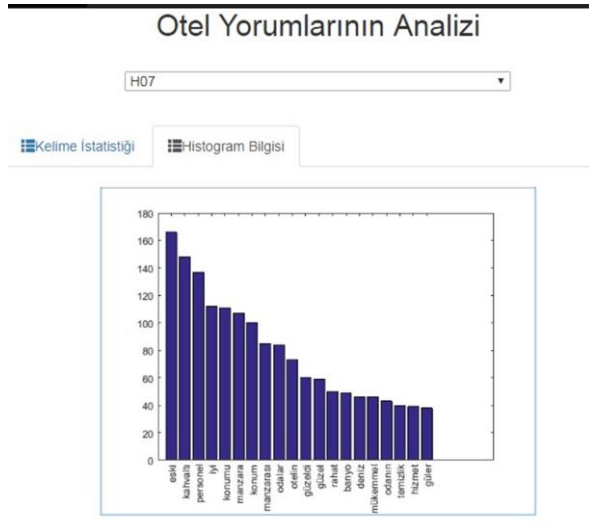
AnahtarKelimeler	TekrarSayisi	KelimeYuzdesi
'eski'	166	1.2559
'kahvaltı'	148	1.1197
'personel'	137	1.0365
'iyi'	112	0.84733
'konumu'	111	0.83976
'manzara'	107	0.8095
'konum'	100	0.75654
'manzarası'	85	0.64306
'odalar'	84	0.6355
'otelin'	73	0.55228
'güzeldi'	60	0.45393
'güzel'	59	0.44636
'rahat'	50	0.37827
'banyo'	49	0.37071
'deniz'	46	0.34801
'mükemmel'	46	0.34801
'odanın'	43	0.32531
'temizlik'	40	0.30262
'hizmet'	39	0.29505
'güler'	38	0.28749

Şekil 9. H07 oteline ait kelime istatistiği

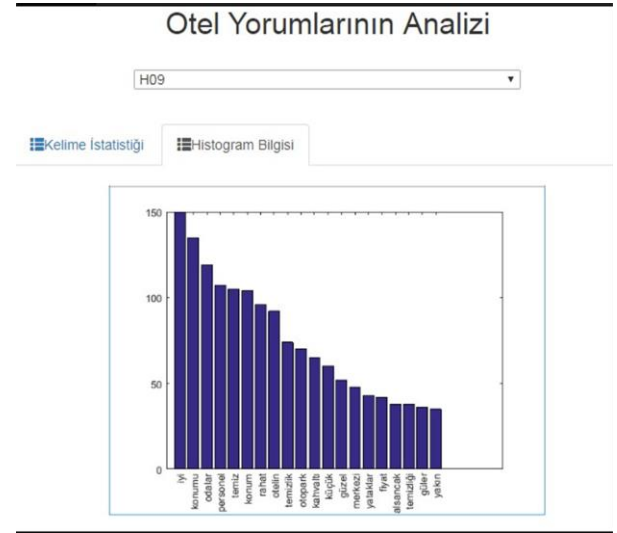
Otele ait anahtar kelimeleri inceleyecek olursak, otel yöneticilerinin ve personellerin ilgisinden memnun kaldığı, kahvaltı, temizlik hizmetinin iyi olduğu, manzarası ve konumunun güzel olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Eski kelimesinin tekrar sayısının fazla olmasına bağlı olarak bu otelin eski olduğu sonucuna varılabilir.

AnahtarKelimeler	TekrarSayisi	KelimeYuzdesi
'iyi'	150	1.3256
'konumu'	135	1.193
'odalar'	119	1.0516
'personel'	107	0.94556
'temiz'	105	0.92789
'konum'	104	0.91905
'rahat'	96	0.84836
'otelin'	92	0.81301
'temizlik'	74	0.65394
'otopark'	70	0.61859
'kahvaltı'	65	0.57441
'küçük'	60	0.53022
'güzel'	52	0.45953
'merkezi'	48	0.42418
'yataklar'	43	0.37999
'fiyat'	42	0.37116
'alsancak'	38	0.33581
'temizliği'	38	0.33581
'güler'	36	0.31813
'yakın'	35	0.3093

Şekil 11. H09 oteline ait kelime istatistiği

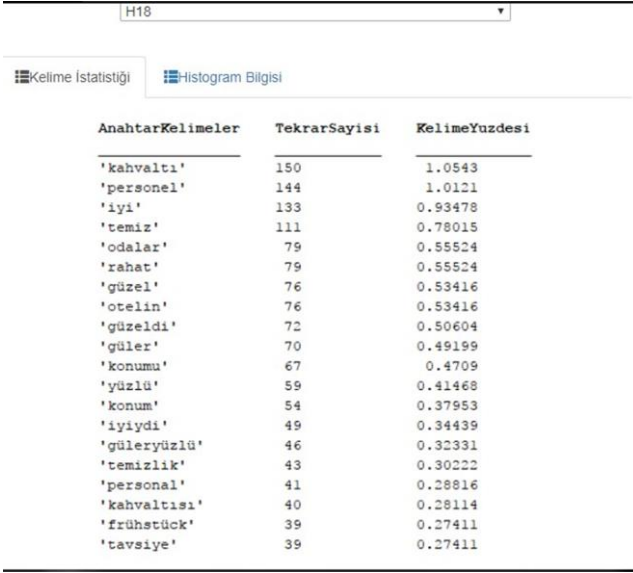


Şekil 10. H07 oteline ait histogram bilgisi



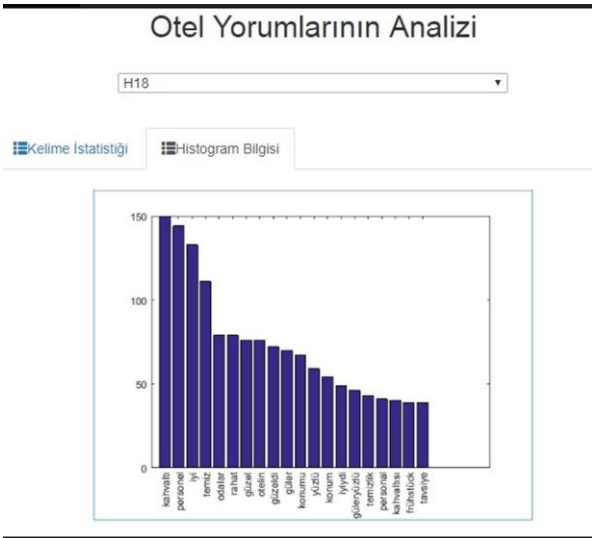
Şekil 12. H09 oteline ait histogram bilgisi

Fiyat kelimesinin tekrar sıklığının fazla olması H09 oteline tercih eden müşterilerin fiyattan memnun kaldıklarını göstermektedir. Çünkü otelde iyi kelimesinin tekrar sıklığı fazladır. Otele yapılan yorumlarda iyi veya kötü kelimeleri yapılan yorumlarla paraleldir. Merkez, konum ve yakın kelimelerinden bu otelin merkeze yakın olduğu, otopark sıkıntısının olmadığı, otelin temiz olduğu sonucuna varabiliriz.

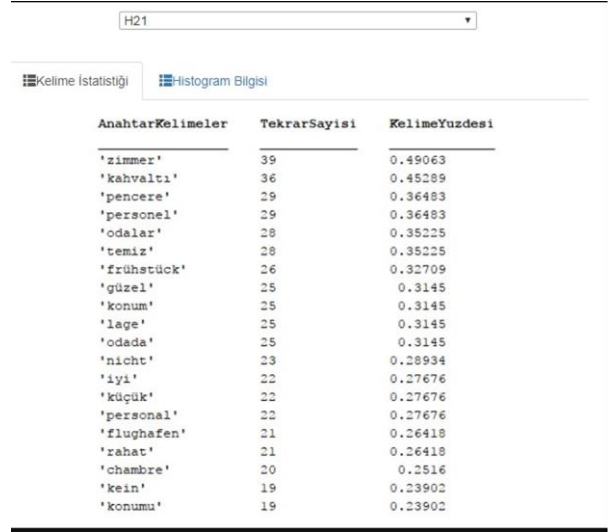


Şekil 13. H18 oteline ait kelime istatistiği

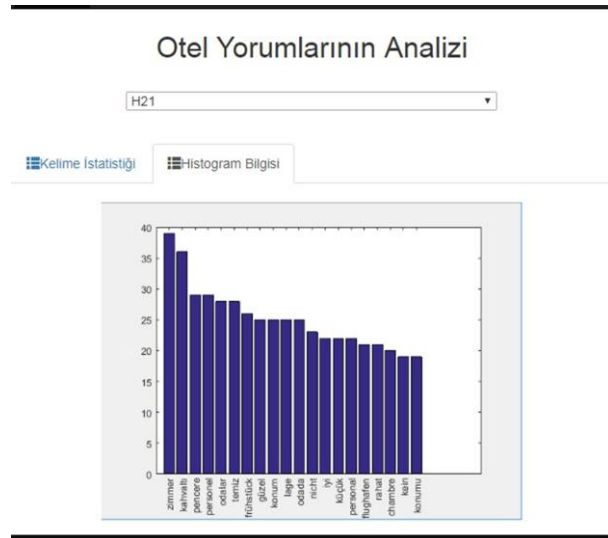
Otele ait anahtar kelimeleri inceleyecek olursak, iyi kelimesinin sıklığının fazla olması nedeniyle otelin kahvaltısı, temizlik hizmetlerinin iyi olduğu, personelin gülyüzlü ve ilgili olduğunu, odaların rahat, otel konumunun iyi olduğunu sonucunu çıkarabiliriz.



Şekil 14. H18 oteline ait histogram bilgisi



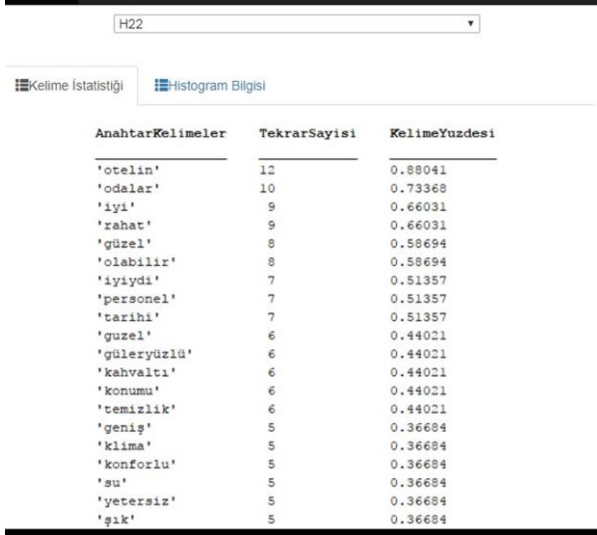
Şekil 15. H21 oteline ait kelime istatistiği



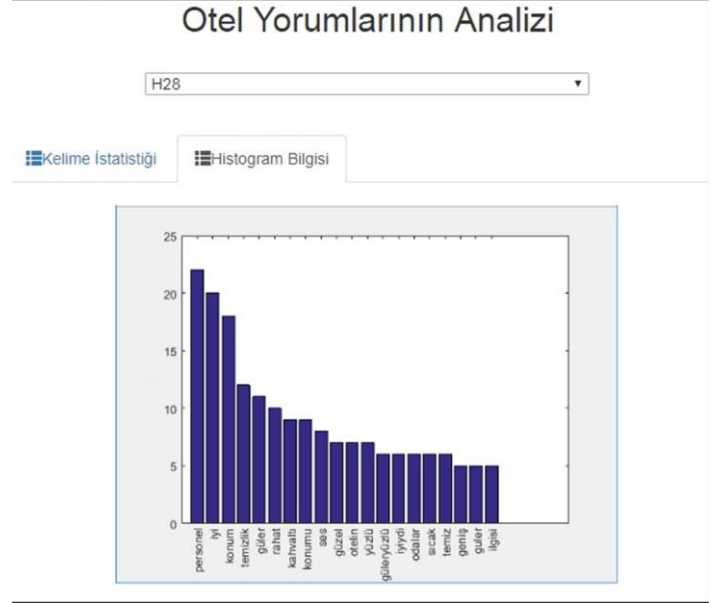
Şekil 16. H21 oteline ait histogram bilgisi

Zimmer, frühstück, flughafen anahtar kelimeleri Almanca kelimeler olup Türkçe karşılıkları sırasıyla oda, kahvaltı, havaalanıdır. Chambre anahtar kelimesi Fransızca olup Türkçe karşılığı odadır. H21 oteli, yabancı uyruklu vatandaşların daha çok tercih ettiği bir otel olup, en çok oda ve kahvaltısı hakkında yorum yapılmıştır. Odaların geniş ve rahat olduğu, müşterilerin hizmetten memnun kaldıkları sonucuna varılabilir.

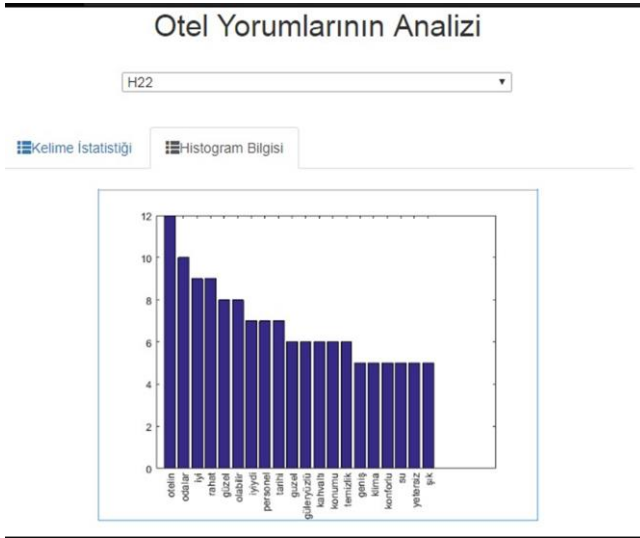
H22 oteli için Şekil 17'de görüldüğü gibi anahtar kelimelerin sıklığı azdır. Bu otelin genel olarak iyi bir otel olduğu, fakat konaklamak için pek tercih edilen bir otel olmadığı gözlemlenmiştir. H22 otelinin histogram bilgisi Şekil 18'de gösterilmiştir.



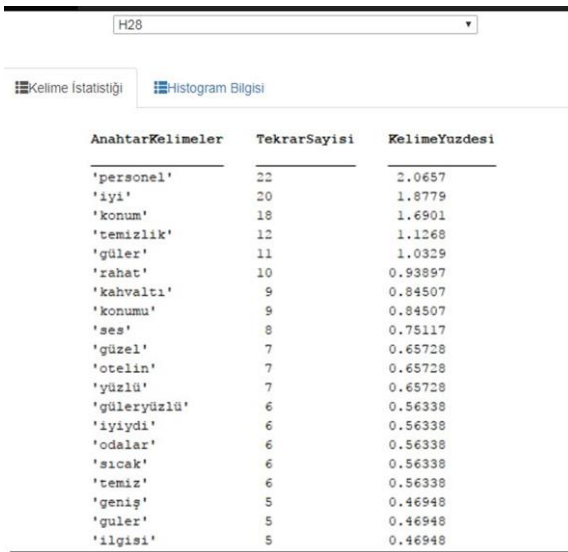
Şekil 17. H22 oteline ait kelime istatistiği



Şekil 20. H28 oteline ait histogram bilgisi



Şekil 18. H22 oteline ait histogram bilgisi



Şekil 19. H28 oteline ait kelime istatistiği

H28 otelinin kelime istatistik bilgisini incelersek, personelin güleryüzlü ve ilgili olduğu, odaların temiz ve geniş, yatakların rahat, otel konumunun iyi olduğu sonucuna varabiliriz.

4. Sonuç

Teknoloji araçları ve internet hızlı bir gelişim göstermiştir. Bugün çoğu işlemin internet üzerinden yapılabilir olması kullanıcı sayısını artırmıştır. Bir hizmet sektörü olan turizm sektöründe sürekli gelişen internet önemli bir iletişim aracı olmuştur. Konaklama tesislerini değerlendirme siteleri, müşteriler tarafından konaklama öncesi ve sonrası memnuniyet, şikâyet ve tavsiyelerini aktarma aracı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle konaklama tesislerini değerlendirme sitelerinde sayısız veri yığınları ve ciddi oranda büyük veri oluşmaktadır.

Bu çalışmada, müşterilerin tavsiyelerinin veya şikâyetlerinin yapıldığı web sitesinden otellere yapılan yorumlar, geliştirilen PHP bot uygulaması aracılığıyla MySQL veri tabanına kaydedilmiştir. Matlab'ın veri tabanı explorer uygulaması aracılığıyla MySQL JDBC bağlantısı ayarlanıp veri tabanına bağlanılır. Toplanan yorum metinleri, küçük harfe dönüştürme, boşluk silme, notalama işaretlerini boşluğa çevirme ve edat ve bağlaçları ayıklama gibi bazı ön işlemlerden geçirilmiştir. Yorum metinleri, boşluklardan bölünerek kelimelere ayrıştırılmıştır. Yapılan yorumlarda en çok tekrar eden anahtar kelimelerin sıklıkları ve bu kelimelerin yüzdeleri hesaplanmıştır. Ayrıca en çok tekrar eden benzersiz kelimeler histogram olarak görüntülenmiştir.

Matlab ortamında elde edilen sonuçların veri tabanına kaydedilmesi ve kullanıcıların otellere ilişkin yorumlarda yer alan anahtar kelimeleri histogram olarak görüntüleyebilmeleri için Java tabanlı bir web uygulaması geliştirilmiştir. Geliştirilen bu uygulama aracılığıyla müşteriler, otellere ilişkin istatistik bilgileri ve analiz sonuçlarını kolaylıkla görebilmektedirler. Müşteriler tarafından tercih edilen otellere yapılan yorum sayısı fazla olduğu ve yorum sayısı az olan otellerin müşteriler tarafından talep görmediği anlaşılmıştır. Otellere yapılan yorum sayısı müşterinin tercihini etkilediği görülmüştür.

Kaynaklar

- Aydilek, İ.B., Ayneli, D., Uçan, M., 2015. Veri Madenciliği İle Bilgisayar Mühendisliği Öğrencilerinin Bölüme Olan Yatkınlığının Değerlendirilmesi, Akademik Bilişim-2015, Eskişehir.
- Can, M.B., Çamur, E., Koru, M., Özkan, Ö., Rzayeva, Z., 2012. Veri Kümelerinden Bilgi Keşfi: Veri Madenciliği, Başkent Üniversitesi Tıp Fakültesi XIV. Öğrenci Sempozyumu, Ankara.
- Güzel, F.Ö., 2014. Marka İtibarını Korumada Şikâyet Takibi: Çevrimiçi Seyahat 2.0 Bilgi Kanallarında Bir Uygulama, *Journal of Internet Application and Management* 5(1), 5-19.
- Han, H.J.S., Mankad S., Gavirneni N., Verma R., 2016. What Guests Really Think of Your Hotel: Text Analytics of Online Customer Reviews, *Cornell Hospitality Report* 16(2), 3-17.
- Hilage T. A., Kulkarni R. V., 2012. Review of Literature on Data Mining, *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences* 10(1), 107-114.
- Lau K., Lee K., Ho Y., 2005. Text Mining for the Hotel Industry, *Cornell University* 46(3), 344-362.
- Koyuncugil, A.S, Özgülbaş, N., 2009, Veri Madenciliği: Tıp ve Sağlık Hizmetlerinde Kullanımı ve Uygulamaları, *Bilişim Teknolojileri Dergisi* 2(2), 21-32.
- Sharma, M., 2014. Data Mining: A Literature Survey, *International Journal of Emerging Research in Management and Technology* 3(2), 1-4.
- Özbay, Ö., 2015. Veri Madenciliği Kavramı ve Eğitimde Veri Madenciliği Uygulamaları, *Uluslararası Eğitim Bilimleri Dergisi* 5, 262-272.
- Yetkin M., Üngüren E., Kaçmaz Y.Y., 2016. Otel Yöneticilerinin Otel Değerlendirme Sitelerine Yönelik Tutumları Üzerine Bir Araştırma, *Uluslararası Yönetim İktisat ve İşletme Dergisi* 12(28), 99-122.
- Tian, X., He, W., Tao, R., & Akula, V., 2016. Mining Online Hotel Reviews: A Case Study from Hotels in China. Twenty-second Americas Conference on Information Systems, San Diego-USA.



Variance Constrained Vibration Control of Morphing Tactical Unmanned Aerial Vehicles (TUAVs)

Sezer Çoban^{1*}

¹ College of Aviation, Iskenderun Technical University, Iskenderun, Turkey

(First received 29 October 2018 and in final form 28 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.475870)

Abstract

In this study, using dynamic model of passive and active morphing featured Tactical Unmanned Aerial Vehicle (TUAV) called which is produced in Erciyes University, Faculty of Aeronautics and Astronautics, Model Aircraft Laboratory, under the TUBITAK ARDEB 1001 program and designing Output Constrained Variance Controller for aircraft tracking the desired trajectory achieved with minimal vibration and minimum energy consumption. For this purpose, using MATLAB, in the simulation environment, studies have been performed and closed loop responses have been obtained. Longitudinal motion is in primary interest, desired output is pitching angle of TUAV, and desired input is elevator angle.

Keywords: TUAV, Flight Performance, Constrained Variance Controller.

1. Introduction

For the last around four and five decades Unmanned Air Vehicles (UAVs) have been broadly benefited for both in military and also marketable operations. There were many causes for expansive usage of UAVs. Some of these causes are listed next: Primarily, their manufacturing is cheap. Their operation is also cheap with respect to the old-fashioned manned vehicles. Second, their structure is flexible. It can be shaped with respect to the customer demand. Finally, in hazardous missions UAVs do not risk the pilot's life. There are many other advantages of UAVs with respect to the manned aerial vehicles not given here. Due to the this superiorities, UAVs are used in real life requests such as crop monitoring and spraying, photography, film and video, coast guarding etc. UAVs have been also applied for military tasks. For example, navy for decoying missiles by the emission of artificial signatures and shadowing enemy fleets, army for reconnaissance and surveillance of enemy activity and air force for radar system jamming and destruction and airfield base security.

The precise UAV observed in this article is Tactical UAVs (i.e. TUAVs). TUAVs are heavier class of UAVs

(range from 50 kg to 1,500 kg) that fly at higher altitudes (range from 3000 m to 12000 m) and are presently applied principally to support military applications. The classification of Tactical UAVs is listed next: EN-TUAV (long endurance TUAV), LR-TUAV (long range TUAV), SR-TUAV (short range TUAV) and CR-TUAV (close range TUAV) [2]. Our TUAV called as ZANK III is in the class of CR-TUAV.

In this article output variance constrained controllers for vibration control of TUAVs is first time evaluated in TUAVs in the literature.

2. Our Tactical Unmanned Aerial Vehicle

Some of the technical properties of our produced TUAV are listed in Table 1. It is also illustrated in Fig 1.

¹ Corresponding Author: College of Aviation, Iskenderun Technical University, Iskenderun, Turkey, sezer.coban@iste.edu.tr

Table 1. Some Properties of TUAV

Property	Magnitude
Total Take-off Weight	50 kg
Total Payload	15 kg (5 kg of fuel)
Aircraft Length and Width	4 m wing span 2.188 m longitudinal length
Engine Horse Power (HP)	18 Hp
Maximum Flight Range	2550 km
Maximum Flight Endurance	28.7 h
Speed For Maximum Flight Endurance	88.9 km/h
Flight Ceiling Altitude	12792 m

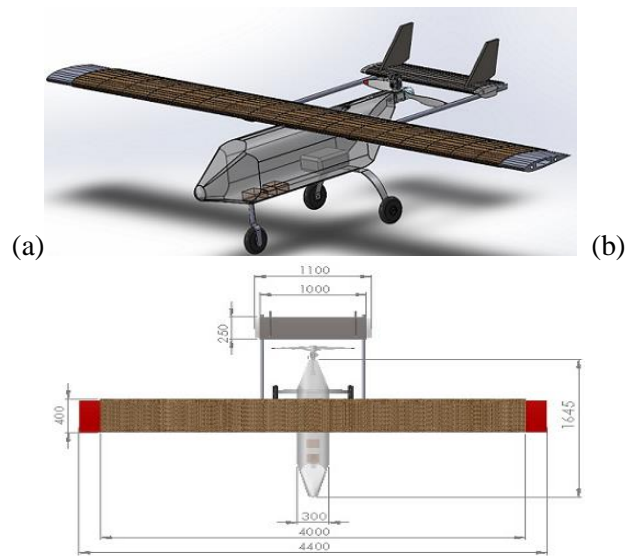


Figure 1. Drawings of TUAV

In Eq. 1 the longitudinal state-space model is given and it is used for flight control system design [3].

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{u} \\ \Delta \dot{w} \\ \Delta \dot{q} \\ \Delta \dot{\theta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_u & X_w & 0 & 0 \\ Z_u & Z_w & u_0 & 0 \\ M_u + M_{\dot{w}}Z_w & M_w + M_{\dot{w}}Z_w & M_q + M_{\dot{w}}u_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta u \\ \Delta w \\ \Delta q \\ \Delta \theta \end{bmatrix} - g \begin{bmatrix} X_{\delta_T} & X_{\delta_e} \\ Z_{\delta_T} & Z_{\delta_e} \\ M_{\delta_T} + M_{\dot{w}}Z_{\delta_T} & M_{\delta_e} + M_{\dot{w}}Z_{\delta_e} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \delta_T \\ \Delta \delta_e \end{bmatrix} \quad (1)$$

3. Variance Constrained Vibration Control

For a known continuous linear time invariant (LTI), stabilizable and detectable plant (see [4,5])

$$\dot{x}_p = A_p x_p + B_p u_p + w_p, y = C_p x_p, z = M_p x_p + v \quad (2)$$

and a positive definite input penalty matrix, $R > 0$, determine a full order dynamic controller

$$\dot{x}_c = A_c x_c + Fz, u_p = G x_c \quad (3)$$

to answer the problem

$$\min_{A_c, F, G} J = E_{\infty} u_p^T R u_p = \text{tr}(RGX_c G^T) \quad (4)$$

expose to variance constraints on the output or outputs

$$E_{\infty} y_i^2 \leq \sigma_i^2, \quad i = 1, \dots, n_y \quad (5)$$

Above y and z characterize outputs of interest and sensor measurements, respectively, w_p and v are zero-mean uncorrelated Gaussian white noises with intensities of W and V , respectively, F and G are state estimator and

controller gain matrices, respectively, x_c is the controller state vector, σ_i^2 is the upper limit imposed on the i -th output variance, n_y is the number of outputs, and furthermore $E_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} E$, and E is the expectation operator. Finally, tr and T symbolize matrix trace and matrix transpose operators, respectively. The quantity of J commonly named as flight control system energy or flight control system cost and it is calculated using also the state covariance matrix, X_{c_j} . After the algorithm [4,5] converges and the output penalty matrix Q is determined, OVC parameters are

$$A_c = A_p + B_p G - F M_p, F = X M_p^T V^{-1}, G = -R^{-1} B_p^T K \quad (6)$$

Above, X and K are solutions of solutions of two algebraic Riccati equations:

$$0 = X A_p^T + A_p X - X M_p^T V^{-1} M_p X + W \quad (7a)$$

$$0 = K A_p + A_p^T K - K B_p R^{-1} B_p^T K + C_p^T Q C_p \quad (7b)$$

4. Results

In Fig. 2 closed loop responses after using soft and tight variance constraints are given. It can be seen that when tight output variance constrained used for aircraft pitch angle its peak values decreases. On the other hand, the peak values of control surface increases. In both cases OVC exponentially stabilizes closed loop systems.

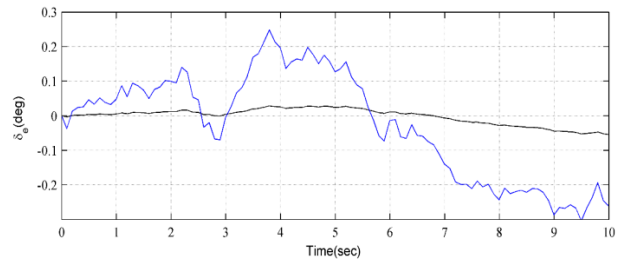
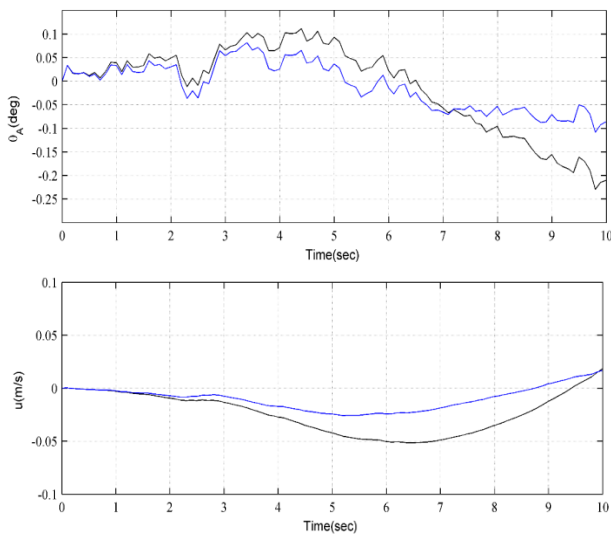


Figure 2. Longitudinal Autopilot Design and Closed Loop Responses (Blue: Tight OVC, Black: Soft OVC)

5. Conclusions

Effects of using variance constrained vibration control on Tactical Unmanned Aerial Vehicles are examined. For this purpose dynamic model of passive and active morphing featured Tactical Unmanned Aerial Vehicle (TUAV which is produced in Erciyes University, Faculty of Aeronautics and Astronautics, Model Aircraft Laboratory, under the TUBITAK ARDEB 1001 program is used. It is found that when tight constrained is used, the peak values of outputs of interest decreases. On the other hand, the peak values of inputs of interest increases.

Acknowledgement

This work was supported by Research Fund of The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under Project Number: 115M603.

References

- [1] R. Austin, *Unmanned aircraft systems*. Wiley, 2010.
- [2] M. F. Bento, *Unmanned aerial vehicles: An Overview*. Working papers, 2008.
- [3] Nelson, R. C. 2007. *Flight Stability and Automatic Control*. 2nd ed., McGraw-Hill, New York, chapters 2-6.
- [4] Hsieh C., Skelton R. E. and Damra F. M., 1989, Minimum energy controllers with inequality constraints on output variances, *Optimal Control Application and Methods*, 10 (4), 347-366.
- [5] Zhu G. and Skelton R E., 1991, Mixed L_2 and L_∞ problems by weight selection in quadratic optimal control. *International Journal of Quadratic Optimal Control*, 63 (5) : 1161-1176.



Optimization of Precursor and Elicitor Utilization in Batch Cultures of *Astragalus trojanus* Stev.

Pınar Nartop^{1*}, Aynur Gürel², İsmail Hakkı Akgün³, Erdal Bedir⁴

¹Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering, Namık Kemal University, 59860, Çorlu, Tekirdağ, Turkey

²Department of Bioengineering, Engineering Faculty, Ege University, 35100, Bornova, Izmir, Turkey

³Department of Bioengineering, Engineering Faculty, Ege University, 35100, Bornova, Izmir, Turkey

⁴Department of Bioengineering, Engineering Faculty, Izmir Institute of Technology, 35430, Urla, Izmir, Turkey

(First received 21 September 2018 and in final form 30 November 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.461308)

Abstract

Elicitor and precursor applications are commonly used to induce secondary metabolism in plant cell cultures. In this study, methyl jasmonate, jasmonic acid, salicylic acid and pectin were used as elicitors and β -sitosterol was used as a precursor in batch cultures of *Astragalus trojanus* in order to trigger astragaloside IV and cycloastragenol productions. Growth parameters (fresh and dry weights and dry weight percentages) of batch cultures were also evaluated in order to understand the effects of elicitors and precursor on primary metabolism. All elicitors and precursor used in this study triggered metabolite production at different stages of culture period. The highest astragaloside IV accumulation (0.9435 $\mu\text{g}/\text{mg}$) was detected in medium supplemented with 50 μM methyl jasmonate at the 14th day of culture period, whereas the highest cycloastragenol concentration (0.3626 $\mu\text{g}/\text{mg}$) was found in medium supplemented with 50 μM jasmonic acid at the 28th day of culture period. Large scale cultivation was also performed and 0.3759 $\mu\text{g}/\text{mg}$ astragaloside IV was detected in medium supplemented with 50 μM methyl jasmonate at the 14th day.

Key words: *Astragalus trojanus*, batch culture, elicitor, large-scale production, precursor, primary and secondary metabolism.

1. Introduction

Astragalus genus contains triterpene saponins which are thought to be effective in human immune system stimulation, and have anticancer and wound healing effects (Bedir et al. 2000a; Hasançebi et al. 2011; Boroujerdnia et al. 2011). Mainly, three major classes of compounds, polysaccharides, saponins and isoflavonoids were isolated from *Astragalus* species (Nalbantsoy et al. 2011). It has been reported that six new compounds belonging to cycloartane glycosides were isolated from the roots of *Astragalus trojanus* (Sevimli-Gür et al., 2011).

Astragalus genera are the richest source of cycloartanes, the unique triterpenoids with a characteristic 9,19-cyclopropane ring, and cycloastragenol is a key intermediate in the biosynthesis of different phytosterols (Nalbantsoy et al. 2012). It has been shown that cycloastragenol (CA), the main aglycon of many cycloartane-type glycosides, extends T cell proliferation by increasing telomerase activity which helps the delay the onset of cellular aging and pharmacological telomerase-based therapy enhances immune function (Valenzuela et al. 2009). CA has been introduced to the dietary supplement market as a new antiaging entity. As the content of this compound in *Astragalus* species is very low, ranging between 0.1% and 0.5%, and transformation of the glycosides into their aglycone (CA) is problematic due to acid labile property of the cyclopropane ring, new methodologies must

be established to satisfy the increasing demand for these high value added compounds. It is also reported that astragaloside IV (AST IV) was listed in the 2005 edition of Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Wang et al. 2009; Nartop et al. 2013a). *Astragalus trojanus* Stev. (*Fabaceae*) is an endemic medicinal plant and member of the *Astragalus* genus, which is represented by 445 species (224 are endemic) in the flora of Turkey (Davis 1970; Bedir et al. 2000b). Aqueous root extracts of some *Astragalus* species are used in Turkish folkloric medicine as an antiperspirant, diuretic, tonic, wound-healing drug and for the treatment of diabetes mellitus, nephritis, leukemia, and uterine cancer (Savran et al. 2012; Cai et al. 2004).

After 1970's, it was realized that plant cell cultures could produce the secondary metabolites at high concentrations (Misawa 1994). Today, plant cell cultures are one of the promising source of secondary metabolite production at high concentrations and this technique is also used to investigate secondary metabolism pathways and to develop metabolic engineering in plant systems. In order to enhance production of secondary metabolites via plant cell culture techniques, many biotechnological strategies such as manipulation of nutrients, modification of liquid media, optimizing the culture environment, biotransformation and immobilization have been used (Nartop and Gürel 2013; Nartop et al. 2013b). Apart from these strategies, precursors and elicitors are utilized in order to enhance and manipulate secondary metabolism in plant cell cultures.

*Correspondence Author: Dr. Pınar Nartop (pinarnartop@gmail.com). Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering, Namık Kemal University, 59860, Çorlu, Tekirdağ, Turkey. Tel: 0 282 250 2372 Fax: 0 282 2509924

Precursors and elicitors play important role in biosynthetic pathways of secondary metabolites and increase yield of target substances (Patel and Krishnamurthy 2013). Despite their importance, there has been only a limited number of reports about plant tissue cultures of *Astragalus* genus and most of them are about shoot (Turgut-Kara and Arı 2006; Abd El-Mavla 2010) and organ regenerations (Erişen et al. 2010; Erişen et al. 2011) and hairy root cultures (Ionkova et al. 1997; Du et al. 2003). In our previous study, we have found 3.5 µg/mg astragaloside IV (AST IV) and 4.8 µg/mg CA in callus tissues regenerated from the stems of *Astragalus trojanus* in dark conditions (Nartop et al. 2013a). The biotransformation of CA was also achieved by microbial transformation methods, but cycloartane-type sapogenols can also be produced by tissue culture methods (Ionkova et al. 1997; Du et al. 2003).

The aim of this study is to investigate the effects of elicitors such as methyl jasmonate (MeJA), jasmonic acid (JA), salicylic acid (SA), pectin (P) and also β-sitosterol (β) as precursor on astragalosides (AST IV and CA) and biomass accumulations in batch cultures of *Astragalus trojanus*.

2. Materials and Methods

Table 1: Contents of the media used for elicitor and precursor applications in batch cultures.

	Media Code	2,4-D (mg/L)	Sucrose Content (g/L)	pH	Vitamin Content	Selenium Content (µg/L)	Elicitor and Precursor Content
Control	WD3SV	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	--
	WD3SV-50MeJA	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	50 µM MeJA
Elicitors	WD3SV-100MeJA	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	100 µM MeJA
	WD3SV-50JA	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	50 µM JA
	WD3SV-100JA	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	100 µM JA
	WD3SV-1SA	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	1 mM SA
	WD3SV-5SA	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	5 mM SA
	WD3SV-5P	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	%0.05 P
	WD3SV-10P	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	%0.1 P
	Precursor	WD3SV-100β	1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100
WD3SV-200β		1	30 g/L	5.8	WPM vitamins (2X)	100	200 mg/L β

2.2. Scaling Up

Suspension cultures grown in WD3SV medium were diluted to their half concentration with WD3SV liquid medium and MeJA was added at 50 µM concentration. Working volume/flask volume ratios were determined as 200/500 mL/mL and 400/1000 mL/mL. These cultures were cultivated on an orbital shaker at 100 rpm and 24±1°C under dark conditions for 14 days.

2.3. Growth Parameters of Suspension Cultures

At the end of each culture period, the biomass was filtered through normal filter paper to identify total fresh weights of biomass for each flask. After drying, dry weights (g/L) and dry weight percentages (%) (dry weight x 100 /fresh weight) were calculated.

2.4. Sample Preparation and HPLC-ELSD Method

All the samples were extracted for 15 minutes with 5 mL HPLC grade methanol for 3 times. After sonication, samples were centrifuged until clear extracts were obtained. All of the clear

2.1. Establishment of cell cultures

Stems of 4-week-old *in vitro* micropropagated plantlets grown in semi-solid WPM (Lloyd and McCown, 1980) medium supplemented with 1 mg/L 6-benzyladenine (BA), 3% sucrose and 0.7% agar were cut into 1 cm segments. They were placed into semi-solid WPM media supplemented with 1 mg/L 2,4-D, 100 µg/L selenium, doubled concentration of WPM vitamins, %0.7 agar, %3 sucrose (WD3SV). The pH of the medium was adjusted to 5.8. The media were autoclaved for 15 minutes at 121°C and a pressure of 1.2 kg/cm³. Stem explants were incubated under dark conditions at 24±1°C. 2 g of four week old calli obtained from stem explants on WD3SV media were inoculated into 50 mL liquid medium, with the same composition except agar, in 250 mL flasks with three replicates. They were cultivated on an orbital shaker at 100 rpm and 24±1°C under dark conditions. After four weeks, suspension cultures were diluted to their half concentration with liquid WD3SV medium and subcultured two times with the intervals of 14 days. After the second subculture, batch cultures were established with inoculation of suspension cultures grown in WD3SV medium into the modified media listed in Table 1.

extracts were combined and evaporated under vacuum. Evaporated samples were lyophilised to get dry extracts. Dried extracts were dissolved with HPLC grade methanol to obtain concentration of 5 mg/mL. All the sample solutions were passed through 0.45 nylon membrane filters prior to injections. HPLC-ELSD analyses were performed on a Thermo Surveyor Plus instrument, equipped with quaternary pump, autosampler, column oven, diode array (Thermo Fisher Scientific, MA, USA) and Softa 300S ELSD detector (SoftA Corporation, CO, USA). For all separations a Thermo Hypersil GOLD RP (100x4.6 mm, 5 µm particle size; Thermo Fisher Scientific, MA, USA) HPLC column was used. LC separations were carried out using following solvents: water (A) and acetonitrile (B) and gradient elution was performed as: 0 min 72A/28B, in 5 min to 70A/30B, in 4 min to 38A/62B, in 3 min to 30A/70B hold for 3 min. Additionally, column was washed with 5A/95B for 2.5 min and prior to the next injection the column was equilibrated for 2.5 min with the beginning conditions. Detection was performed with ELSD detector with the settings as: 40°C at spray chamber, 70°C at operating chamber, 105°C at drift tub and N₂ pressure 50 psi. Flow rate was 2 mL/min, column temperature was 30°C and injection volume was 10 µL.

Two main compounds of *Astragalus* species, astragaloside IV (AST IV) and cycloastragenol (CA), were calibrated for quantitative analysis of samples. Standard stock solutions were prepared with methanol (2000 µg/mL) and additional six levels were prepared by dilution of stock solutions (1000 µg/mL, 500 µg/mL, 250 µg/mL, 100 µg/mL, 62.5 µg/mL, 25 µg/mL) with methanol. Retention times for AST IV was 7.22 min and CA was 11.23 min. Regression coefficient for AST IV was 0.9958 and for CA was 0.9973.

2.5. Statistical Analyses

Experiments were implemented in a factorial randomized plots design with three replicates. Data were analysed with one way ANOVA test and post hoc LSD tests were performed.

3. Results and Discussion

Biomass accumulation is one of the factors that gives data about primary metabolism of plant cell cultures. In our study, fresh and dry weights and dry weight percentages (growth parameters) were observed in order to investigate primary metabolism of *A. trojanus* batch cultures. Addition of exogenous phytohormones such as JA, MeJA and SA, trigger defense responses in plants and lead to production of bioactive secondary metabolites through several mechanisms (Baenas et al. 2014). MeJA, JA and SA are generally not utilized to affect biomass in plant cell and tissue cultures. However, in this study, we showed that these phytohormones were effective both on biomass (which refers to primary metabolism) and secondary metabolite production. Therefore, it is important to optimize their concentrations. Moreover, culture period was found effective on biomass and secondary metabolite accumulation. Growth parameters showed that biomass increased during the culture period (Table 2). When batch cultures were started (control - WD3SV), their fresh weight was 0.78 g/L. At the 14th day, FW was recorded 2.45 g/L (3.14 times higher). At the 28th day, FW was 5.43 times higher than the first day. AST IV accumulation was also increased during culture period in control medium (Table 3). AST IV concentration increased 4.65 times and reached to 0.1558 µg/mg from 0.0335 µg/mg at the end of the culture period. CA concentration was 0.1185 µg/mg at the first day and reached its highest concentration at the 14th day (0.2249 µg/mg), however, it decreased to 0.1744 µg/mg at the 28th day.

Table 2: Fresh (FW) and dry (DW) weights (g), dry weight percentages (DWP) (%) of batch cultures in WD3SV (control) medium during culture period.

Growth Parameters	Culture Period (Days)		
	0	14	28
FW (g/L)	0.78	2.45	4.24
DW (g/L)	0.26	0.88	1.68
DWP (%)	34.53	37.73	40.22

Table 3: AST IV and CA contents (µg/mg) of elicitors and precursor applied media at 1st, 14th and 28th days of culture period.

Medium Code	AST IV (µg/mg)			CA (µg/mg)		
	1. day	14. day	28.day	1. day	14. day	28.day
WD3SV	0.0335	0.0775	0.1558	0.1185	0.2249	0.1744
50MeJA	0.0000	0.9435	0.0000	0.0000	0.1930	0.0000
100MeJA	0.2743	0.3434	0.0000	0.0000	0.0000	0.1429
50JA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0171	0.0116	0.3626
100JA	0.2032	0.2381	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1SA	0.0000	0.0258	0.0319	0.0582	0.0563	0.0193
5SA	0.0000	0.1052	0.0000	0.0107	0.0446	0.0114
5P	0.2815	0.0237	0.0716	0.0004	0.0189	0.0115
10P	0.0000	0.0799	0.0000	0.0022	0.0102	0.0000
β100	0.0566	0.4748	0.0585	0.0000	0.0186	0.0189
β200	0.0757	0.0000	0.0362	0.0198	0.0088	0.0345

3.1. Effects of MeJA as elicitor

The jasmonates (MeJA and JA) are signal compounds in elicitation process leading to biosynthesis of secondary metabolites in plant cell cultures. MeJA is believed to be hydrolyzed by endogenous esterases to free jasmonic acid (JA) within the plant tissue (Baenas et al. 2014). In 50 µM and 100 µM MeJA applications, primary metabolism showed a decrease compared to control medium (WD3SV), however, biomass increased during culture period both in WD3SV-50MeJA and WD3SV-100MeJA (Table 4). In WD3SV-50MeJA medium, FW decreased from 2.45 g/L to 1.48 g/L (40% reduction) at the 14th day of culture period. DW and DWP were showed an increase which indicates higher biomass quality. Similarly, at the 28th day of culture period, FW decreased from 4.24 g/L to 3.57 g/L (16% reduction). DW also showed a 12% decrease, however, DWP was increased from 40.22% to 42.39%. In WD3SV-100MeJA medium, FW and DW showed an increase at 4% and 26%, respectively, however DWP decreased at 7% at the 14th day of culture. Although FW decreased from 4.24 g/L to 3.57 g/L (16% reduction) at the 28th of culture period, DW and DWP increased at 29% and 59%, respectively. Interaction between culture period and MeJA concentrations in DW was found significant at $p < 0.05$. 28th day of culture period was in the first group and 14th day was in the second group ($F = 4.460$; $MSE = 0.102$; $LSD = 0.602$). Interaction between culture period and MeJA concentrations in DWP was also found significant at $p < 0.05$ ($F = 7.061$; $MSE = 135.820$; $LSD = 21.95$).

In WD3SV-50MeJA medium, AST IV (0.9435 µg/mg) and CA (0.1930 µg/mg) accumulations were only detected at the 14th day of culture. In WD3SV-100MeJA medium, AST IV was detected at first and 14th days of culture (0.2743 µg/mg and 0.3434 µg/mg, respectively), however, CA (0.1429 µg/mg) was only detected at the 28th day. As a consequence (Table 5), it was shown that 50 µM MeJA addition into WD3SV medium triggered AST IV accumulation in batch cultures. In this medium, CA accumulation was also found at high concentration. Jalalpour et al. (2014) reported that cells that were elicited with exogenous

MeJA may had increased endogenous jasmonate which improved their defence system. In this experiment, it was proved that defence system of *A. trojanus* was elicited with MeJA at both concentrations, therefore, AST IV and CA accumulation was increased.

3.2. Effects of JA as elicitor

JA addition to batch cultures decreased biomass accumulation compared to control medium. Both in WD3SV-50JA and WD3SV-100JA media, FW decreased at the 14th day, then showed an increase at the 28th day (**Table 6**). Interactions between culture period and JA concentrations in FW was found significant at $p < 0.01$ ($F = 43.347$; $MSE = 0.097$; $LSD = 0.855$). The highest FW (1.33 g/L) and DW (0.33 g/L) were obtained in WD3SV-100JA medium at the 28th day. Interaction between culture period and JA concentration in DW was also found significant at $p < 0.01$ ($F = 242.414$; $MSE = 0.003$; $LSD = 0.156$) and

the highest DW was also obtained in WD3SV-100JA medium at the 28th day.

AST IV can not be detected in WD3SV-50 JA medium, however CA accumulation was observed with the addition of 50 μM JA. The highest CA concentration (0.3626 $\mu\text{g}/\text{mg}$) was obtained from WD3SV-50 JA medium at the 28th day of culture (**Table 3 and 5**). This concentration was approximately two times more than control's content (0.1744 $\mu\text{g}/\text{mg}$). 100 μM JA enhanced AST IV content at first (0.2032 $\mu\text{g}/\text{mg}$) and 14th (0.2381 $\mu\text{g}/\text{mg}$) days, however, AST IV can not be detected at 28th day. Moreover, CA can not be detected in WD3SV - 100JA medium. JA is known as one of the keys for defense gene expression and induces the production of various proteins that provides resistance to plants (**Angelova et al. 2006**). Similar to MeJA, addition of exogenous JA also elicited defence system of the plant and caused to accumulate more AST IV and CA.

Table 4: Fresh (FW) and dry (DW) weights (g), dry weight percentages (DWP) (%) of batch cultures in WD3SV-50MeJA and WD3SV-100MeJA media during culture period.

Growth Parameters	WD3SV-50MeJA Culture Period (Days)			WD3SV-100MeJA Culture Period (Days)		
	0	14	28	0	14	28
FW (g/L)*	0.78±0.02	1.48±0.12	3.57±0.44	0.78±0.02	2.55±0.52	3.57±0.44
DW (g/L)	0.26±0.03	0.95±0.11	1.48±0.05	0.26±0.03	1.11±0.27	2.17±0.21
DWP (%)	34.53±4.09	63.82±1.97	42.39±4.02	34.53±4.09	35.20±6.63	64.32±13.98

(* $p < 0.01$; $F = 38.198$; $MSE = 0.444$; $LSD = 1.446$)

Table 5: AST IV and CA contents of batch cultures (Values within column followed by different small letters are significantly different by LSD's test).

Table 5		
Medium Code	AST IV ($\mu\text{g}/\text{mg}$)*	CA ($\mu\text{g}/\text{mg}$)**
WD3SV	0.114 cd	0.173 a
WD3SV - 50MeJA	0.943 a	0.193 a
WD3SV - 100MeJA	0.371 b	0.143 ab
WD3SV - 50JA	0.000 d	0.196 a
WD3SV - 100JA	0.331 b	0.000 c
WD3SV - 1SA	0.043 d	0.057 bc
WD3SV - 5SA	0.158 bcd	0.022 c
WD3SV - 5P	0.200 bcd	0.020 c
WD3SV - 10P	0.080 cd	0.007 c
WD3SV - β 100	0.295 bc	0.028 c
WD3SV - β 200	0.084 cd	0.024 c

(* $p < 0.05$; $F = 12.989$, $HKO = 0.016$, $LSD = 0.215$)

(** $p < 0.05$; $F = 2.781$, $HKO = 0.012$, $LSD = 0.106$)

Table 6: Fresh (FW) and dry (DW) weights (g), dry weight percentages (DWP) (%) of batch cultures in WD3SV-50JA and WD3SV-100JA media during culture period.

Table 6						
Growth Parameters	WD3SV-50JA			WD3SV-100JA		
	Culture Period (Days)			Culture Period (Days)		
	0	14	28	0	14	28
FW (g/L)	0.78±0.02	0.40±0.21	0.82±0.22	0.78±0.02	0.58±0.16	1.33±0.12
DW (g/L)	0.26±0.03	0.13±0.06	0.09±0.01	0.26±0.03	0.12±0.02	0.33±0.06
DWP (%)*	34.53±4.09	45.06±13.21	14.34±5.76	34.53±4.09	27.39±11.70	26.04±7.03

(* $p < 0.01$; $F = 12.365$; $MSE = 96.392$; $LSD = 19.020$)

3.3. Effects of SA as elicitor

1 mM and 5 mM SA additions enhanced biomass accumulation compared to control. In WD3SV-1SA medium, FW increased from 0.78 g/L to 7.10 g/L at the end of culture period. DW was also enhanced up to 3.8 times (Table 7). In WD3SV-5SA medium, FW increased up to 17 times and reached 13.23 g/L. Interaction between culture period and SA concentrations in FW was found significant at $p < 0.01$ ($F = 151.929$; $MSE = 0.097$; $LSD = 0.855$) and the highest FW (13.23 g/L) was obtained in WD3SV-5SA medium at the 14th day. Interactions between culture period and SA concentrations in DW was also found significant at $p < 0.01$ ($F = 242.414$; $MSE = 0.003$; $LSD = 0.156$).

Addition of 1 mM SA did not enhance AST IV accumulation compared to control, however, 0.0258 µg/mg and 0.0319 µg/mg AST IV were detected at 14th and 28th days, respectively. Addition of 5 mM SA increased AST IV accumulation at 14th day from 0.0775 µg/mg to 0.1052 µg/mg (1.36 times higher) (Table 3). CA content can not be increased with the addition of SA, however, all samples obtained from WD3SV-1SA and WD3SV-5SA media contained CA. The highest concentration (0.0582 µg/mg) was observed at the first day of culture. Qian et al. (2006) reported that a novel salicylate derivative, trifluoroethyl salicylate, induced taxuyunnanine production in *Taxus chinensis* cell cultures, however, the cell growth was inhibited, which was in contrast with our findings about biomass accumulation.

Table 7: Fresh (FW) and dry (DW) weights (g), dry weight percentages (DWP) (%) of batch cultures in WD3SV-1SA and WD3SV-5SA media during culture period.

Table 7						
Growth Parameters	WD3SV-1SA			WD3SV-5SA		
	Culture Period (Days)			Culture Period (Days)		
	0	14	28	0	14	28
FW (g/L)	0.78±0.02	6.13±2.20	7.10±1.55	0.78±0.02	13.23±1.24	12.26±0.94
DW (g/L)	0.26±0.03	1.22±0.32	0.98±0.28	0.26±0.03	2.54±0.30	2.01±0.03
DWP (%)*	34.53±4.09	15.24±0.23	16.83±0.33	34.53±4.09	17.68±0.55	15.56±1.35

(* $p < 0.01$; $F = 12.365$; $MSE = 96.392$; $LSD = 19.020$)

Table 8: Fresh (FW) and dry (DW) weights (g), dry weight percentages (DWP) (%) of batch cultures in WD3SV-5P and WD3SV-10P media during culture period.

Table 8						
Growth Parameters	WD3SV-5P			WD3SV-10P		
	Culture Period (Days)			Culture Period (Days)		
	0	14	28	0	14	28
FW (%)*	0.78±0.02	16.16±4.02	26.68±6.76	0.78±0.02	4.91±2.84	1.37±0.79
DW (%)**	0.26±0.03	3.28±0.76	0.98±0.59	0.26±0.03	0.63±0.36	0.40±0.00
DWP (%)***	34.53±4.09	20.27±0.42	3.67±2.33	34.53±4.09	12.83±4.28	29.30±8.47

* $p < 0.01$; $F = 11.840$; $MSE = 49.179$; $LSD = 15.016$, ** $p < 0.01$; $F = 10.305$; $MSE = 0.550$; $LSD = 1.499$,
*** $p < 0.01$; $F = 26.877$; $MSE = 39.191$; $LSD = 13.405$

Table 9: Fresh (FW) and dry (DW) weights (g), dry weight percentages (DWP) (%) of batch cultures in WD3SV-100 β and WD3SV-200 β media during culture period.

Table 9						
Growth Parameters	WD3SV-100 β Culture Period (Days)			WD3SV-200 β Culture Period (Days)		
	0	14	28	0	14	28
FW (%)	0.78 \pm 0.02	1.15 \pm 0.44	0.60 \pm 0.10	0.78 \pm 0.02	4.55 \pm 0.30	3.14 \pm 0.32
DW (%)	0.26 \pm 0.03	0.19 \pm 0.06	0.14 \pm 0.05	0.26 \pm 0.03	0.71 \pm 0.10	0.19 \pm 0.02
DWP (%)*	34.53 \pm 4.09	18.86 \pm 2.78	27.01 \pm 12.90	34.53 \pm 4.09	15.41 \pm 1.22	6.36 \pm 1.19

(* $p < 0.01$; $F = 12.365$; $MSE = 96.392$; $LSD = 19.020$)

Table 10: Fresh (FW) and dry (DW) weights (g), dry weight percentages (DWP) (%), AST IV and CA accumulation of batch cultures in large-scale production.

Working Volume/Flask Volume (mL/mL) Medium Code	FW (g/L)	DW (g/L)	DWP (%)	AST IV (μ g/mg)	CA (μ g/mg)
200/500 - control	0.11	0.030	27.1	0.0000	0.0131
200/500 - 50MeJA	0.0067	0.0103	7.8	0.3759	0.0000
400/1000 - control	0.59	0.1419	21	0.3503	0.0114
400/1000 - 50MeJA	0.1721	0.0557	4.2	0.0668	0.0048

3.4. Effects of P as elicitor

Pectin (P) is an immunostimulating polysaccharide and it is one of the most commonly used elicitor to induce secondary metabolism. Addition of 0.05% P increased FW accumulation during culture period (Table 8). FW increased from 0.78 g/L to 16.16 g/L at the 14th day and raised to 26.68 g/L at the 28th day. DW was also increased from 0.26 g/L to 3.28 g/L at the 14th day, however decreased to 0.98 g/L at the 28th day. 0.1% P addition increased FW and DW at the 14th day, but it decreased at the end of the culture period. AST IV accumulation enhanced in WD3SV-5P medium up to 8.4 times at the first day of culture. Other samples obtained from WD3SV - 5P and WD3SV - 10P media also contained AST IV, however, its concentration can not be ascended compared to control. Moreover, CA content was found lower in these two media compared to control (Table 3 and 5). In the root cultures of *Agelica gigas* Nakai, decursinol angelate accumulation was found proportional to the increase of phenylalanine-lyase activity with the effect of polysaccharide elicitors (Cho et al. 2003).

3.5. Effects of β as precursor

β -sitosterol (β) is one of the principal plant sterols (El-Sharabasy 2004) and was used as a cycloartane-type saponin precursor which has end-product inhibition effect in *A. mongholicus* hairy root cultures (Ionkova et al. 1997). β enhanced FW accumulation at the 14th day of culture both in 100 mg/L and 200 mg/L concentrations. The highest FW (4.55 g/L) and DW (0.71 g/L) were obtained in WD3SV-200 β . DWP were at their highest level at the beginning of the culture (Table 9). Interaction between culture period and SA concentrations in FW ($F = 34.347$; $MSE = 0.097$; $LSD = 0.605$) and interaction between culture period and SA concentrations in DW were found significant at $p < 0.01$ ($F = 24.307$; $MSE = 0.028$; $LSD = 0.321$). In WD3SV-100 β medium, AST IV accumulation was increased 1.66 times at the first day (0.0566 μ g/mg) compared to control (0.0335 μ g/mg). At the 14th day, its concentration increased 8.4 times and

reached 0.4748 μ g/mg. However, the concentration decreased to 0.0585 μ g/mg at the end of the culture. CA accumulation was detected at the 14th and 28th days of culture in this medium. In WD3SV-200 β medium, AST IV content was found lower compared to WD3SV-100 β medium. At the first day, AST IV concentration was found 0.0757 μ g/mg. At the 14th day, AST IV can not be detected. However, at the 28th day, AST IV detected at 0.0362 μ g/mg concentration. CA content was started with 0.0198 μ g/mg at the first day, however, it decreased to 0.0088 μ g/mg at the 14th day and then increased to 0.0345 at the end of the culture period (Table 3 and 5). Ionkova et al. (1997) reported that sitosterol stimulated saponin production in *A. mongholicus* hairy root cultures. This was similar to our findings about AST IV production in the first two weeks of culture period (Table 3).

3.6. Scale up production in batch culture

According to data obtained from our study, WD3SV-50MeJA medium was found optimum for large scale production (Table 3, 4 and 5a). In this medium, AST IV and CA contents were 0.9435 μ g/mg and 0.1930 μ g/mg at the 14th day, respectively. Moreover, FW (1.48 g/L), DW (0.95 g/L) and DWP (63.82%) values were reasonable and appropriate for large scale production. Therefore, WD3SV-50MeJA medium were used with two working volume/flask volume (mL/mL) ratios; 200/500 and 400/1000 (Table 10). In both experiments, FW, DW and DWP were found lower than control. However, in 200/500-50MeJA medium, AST IV content was found 0.3759 μ g/mg, whereas it can not be detected in control. CA can not be detected in this medium. In 400/1000-50MeJA medium, AST IV content (0.3503 μ g/mg) was lower than control (0.0668 μ g/mg). Similarly, CA content (0.0048 μ g/mg) was also found higher in control (0.0114 μ g/mg). These concentrations were lower than the findings that were obtained from biomass of 250 ml flasks.

4. Conclusion

In this study, methyl jasmonate, jasmonic acid, salicylic acid, pectin and β -sitosterol were used to enhance two cycloartane-type glycosides, AST IV and CA. They elicitors and precursor increased AST IV and CA productions. It was also shown that culture period (**Table 5**) and scaling up were also important factors in production of cycloartane-type glycosides. The highest AST IV content (0.9435 $\mu\text{g}/\text{mg}$) was obtained in WD3SV-50MeJA medium at the 14th day of culture in 250 mL flask, whereas the highest CA content (0.3626 $\mu\text{g}/\text{mg}$) was detected in WD3SV-50JA medium at the 28th day of culture in 250 mL flask. In this study, AST IV contents of the native plant were found 36.2 $\mu\text{g}/\text{mg}$ in roots and 30.9 $\mu\text{g}/\text{mg}$ in stems, whereas CA contents were found 3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ in roots and 2.3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ in stems. **Ionkova et al. (1997)** reported that astragaloside contents (AST I, II and III) of hairy root cultures of *Astragalus mongholicus* were approximately 2% of dry weight (20 $\mu\text{g}/\text{mg}$). In *Astragalus membranaceus* hairy root cultures, AST IV amount was found 1.4 mg/g (**Du et al. 2003**). In *Radix Astragali* (*A. membranaceus* var. *mongholicus*), the average content of AST-IV was found to be 0.016% (0.16 $\mu\text{g}/\text{mg}$) (**Li and Fitzloff 2001**).

A. trojanus contains valuable medicinal compounds, especially in the roots. In this study, we proved that stem-derived cell cultures have a potential of AST IV and CA production in batch cultures under controlled conditions. With this technique, cycloartane-type saponins can be produced in *in vitro* conditions and there will be no need to use the plant in nature. Therefore, different strategies, such as immobilization and application of other stress factors, should be implemented in order to enhance biomass and secondary metabolite production in further studies.

Acknowledgements

The financial supports of The Scientific and Technical Research Council of Turkey (TUBITAK) (Project No. TOVAG-109O627) and *Ege University Science and Technology Centre* (EBILTEM) (BAP-2012/BİL/017) are gratefully acknowledged.

The authors have declared no conflicts of interest.

References

- Abd El-Mavla, A.M.A. 2010. Production of cycloartane triterpene glycosides in shoot cultures of *Astragalus sieberi* DC. *Nat Prod Res* 24(5), 416–422.
- Angelova, Z., Georgiev, S., Roos, W. 2006. Elicitation of plants. *Biotechnol & Biotechnol Eq* 20(2), 72-83.
- Baenas, N., Garcia-Viguera, C., Moreno, D.A. 2014. Biotic elicitors effectively increase the glucosinolates content in *Brassicaceae* sprouts. *J Agric Food Chem* 62, 1881–1889.
- Bedir, E., Çalış, I., Piacente, S., Pizza, C., Khan, I.A. 2000b. New flavonol glycoside from the aerial parts of *Astragalus vulneraria*. *Chem Pharm Bull* 48(12), 1994-1995.
- Bedir, E., Pugh, N., Çalış, I., Pasco, D.S., Khan, I.A. 2000a. Immunostimulatory effects of cycloartane-type triterpene glycosides from *Astragalus* species. *Biol Pharm Bull* 23(7), 834-837.
- Boroujerdnia, M.G., Azemi, M.E., Hemmati, A.A., Taghian, A., Azadmehr, A. 2011. Immunomodulatory effects of *Astragalus gypsicolus* hydroalcoholic extract in ovalbumin-induced allergic mice model. *Iran J Allergy Asthma Immunol* 10(4), 281-288.
- Cai, Y., Luo, Q., Sun, M., Corke, H. 2004. Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer. *Life Sci* 74(17), 2157-2184.
- Cho, J-S., Kim, J-Y., Kim, I-H., Kim, D-I. 2003. Effect of polysaccharide elicitors on the production of decursinol angelate in *Agelica gigas* Nakai root cultures. *Biotechnol & Bioprocess Engineering* 8, 158-161.
- Davis, P.H. 1970. *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, University Press, Edinburgh, Vol. 3, p 164.
- Du, M., Wu, X.J., Ding, J., Hu, Z.B., White, K.N., Branford-White, C.J. 2003. Astragaloside IV and polysaccharide production by hairy roots of *Astragalus membranaceus* in bioreactors. *Biotechnol Lett* 25, 1853-1856.
- El-Sharabasy, S. 2004. Effects of some precursors on development of secondary products in tissues and media of embryonic callus date palm cv. Sewi. *Arab J Biotech* 7(1), 83-90.
- Erişen, S., Atalay, E., Yorgancılar, M. 2011. The effect of thidiazuron on the *in vitro* shoot development of endemic *Astragalus cariensis* in Turkey. *Turk J Bot* 35, 521-526.
- Erişen, S., Yorgancılar, M., Atalay, E., Babaoğlu, M. 2010. Prolific shoot regeneration of *Astragalus cariensis* Boiss. *Plant Cell Tiss Org Cult* 100, 229–233.
- Hasançebi, S., Turgut-Kara, N., Çakır, Ö., Arı, Ş. 2011. Micropropagation and root culture of Turkish endemic *Astragalus chrysochlorus* (*Leguminosae*). *Turk J Bot* 35, 203–210.
- Ionkova, I., Kartnig, T., Alfermann, W. 1997. Cycloartane saponin production in hairy root cultures of *Astragalus mongholicus*. *Phytochemistry* 45(8), 1597-1600.
- Jalalpour, Z., Shabani, L., Afghani, L., Sharifi-Tehrani, M., Amini, S-A. 2014. Stimulatory effect of methyl jasmonate and squalenstatin on phenolic metabolism through induction of LOX activity in cell suspension culture of yew. *Turk J Biol* 38, 76-82.
- Li, W., Fitzloff, J.F. 2001. Determination of astragaloside IV in *Radix Astragali* (*Astragalus membranaceus* var. *mongholicus*) using high-performance liquid chromatography with evaporative light-scattering detection. *J Chromatogr Sci* 39, 459-462.
- Lloyd, G.B., McCown, B.H. 1980. Commercial-feasible micropropagation of mountain laurel- *Kalmia latifolia* by use of shoot- tip culture. *Proc Int Plant Prop Soc* 30, 421- 427.
- Misawa, M. 1994. *Plant Tissue Culture: An Alternative for Production of Useful Metabolites*. FAO Agricultural Services Bulletin No. 108.
- Nalbantsoy, A., Nesil, T., Erden, S., Çalış, I., Bedir, E. 2011. Adjuvant effects of *Astragalus* saponins Macrophyllsaponin B and Astragaloside VII. *J Ethnopharmacol* 134, 897–903.
- Nalbantsoy, A., Nesil, T., Yılmaz-Dilsiz, Ö., Aksu, G., Khan, S., Bedir, E. 2012. Evaluation of the immunomodulatory properties in mice and *in vitro* anti-inflammatory activity of cycloartane type saponins from *Astragalus* species. *J Ethnopharmacol* 139, 574– 581.

- Nartop, P., Akay, Ş., Gürel, A. 2013b. Immobilization of *Rubia tinctorum* L. suspension cultures and its effects on alizarin and purpurin accumulation and biomass production. *Plant Cell Tiss Org Cult* 112(1), 123-128.
- Nartop, P., Gurel, A. 2013. Immobilization of Plant Cells and Its Effects on Secondary Metabolite and Biomass Production, Recent Developments in Biotechnology Plant Biotechnology (Multi-Volume Set, Vol.12), Studium Press, ISBN: 0-9656038-5-7.
- Nartop, P., Gürel, A., Akgün, I.H., Bedir, E. 2013a. Astragaloside IV and cycloastragenol production capacity of *Astragalus trojanus* calli. *Rec Nat Prod* 9(1), 49-61.
- Patel, H., Krishnamurthy, R. 2013. Elicitors in plant tissue culture. *J Pharmacognosy & Phytochem* 2(2), 60-65.
- Qian, Z.G., Zhao, Z.J., Xu, Y., Qian, X., Zhong, J.J. 2006. Novel chemically synthesized salicylate derivative as an effective elicitor for inducing the biosynthesis of plant secondary metabolites. *Biotechnol Prog* 22(1), 331-3.
- Savran, T., Gülcemal, D., Masullo, M., Karayıldırım, T., Polat, E., Piacente, S., Alankuş-Çalışkan, Ö. 2012. Cycloartane glycosides from *Astragalus erinaceus*. *Rec Nat Prod* 6(3), 230-236.
- Sevimli-Gür, C., Onbaşlar, I., Atilla, P., Genç, R., Çakar, N., Deliloğlu-Gürhan, I., Bedir, E. 2011. *In vitro* growth stimulatory and *in vivo* wound healing studies on cycloartane-type saponins of *Astragalus* genus. *J Ethnopharmacol* 134, 844-850.
- Turgut-Kara, N., Arı, Ş. 2006. Micropropagation of *Astragalus maximus* Willd. *Biotechnol Biotechn Eq* 20(1), 20-22.
- Valenzuela, H.F., Fuller, T., Edwards, J., Finger, D., Molgora, B. 2009. Cycloastragenol extends T cell proliferation by increasing telomerase activity. *J Immunol* 182, 90-30.
- Wang, S., Huang, H., Gao, W., Zhuang, C., Li, B., Zhou, P., Kong, D. 2009. Anti-hepatitis B virus activities of astragaloside IV isolated from *Radix Astragali*. *Biol Pharm Bull* 32, 132-135.



Strength Properties of Hardened Concrete Produced with Natural Aggregates for Different Water/Cement Ratios

Esra Tuğrul Tunç^{1*}

¹ Firat University, Engineering Faculty, Civil Engineering Department, 23100, Elazığ, Turkey

(First received 21 November 2018 and in final form 22 December 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.486093)

Abstract

Due to the competition in the concrete sector, there is a need for better quality and low-cost concrete production in recent years. One of the changes that can be made in this direction is the use of natural aggregates, which are expected to be particularly strong and obtained from river beds, in the production of concrete. It is intended to provide economic gain in Turkey, a country which is rich in terms of riverbeds, by evaluating these natural aggregates in the concrete production. It is common to use crushed stones as aggregates in concrete. However, such aggregates are difficult and costly to manufacture. Therefore, it is necessary to evaluate the existing natural resources efficiently. This study aims to investigate the effects of natural aggregates on hardened concrete properties. In the present study, quartzitic natural aggregates from the river beds in the Mediterranean region were used as aggregate. The experiments were carried out for different water/cement ratios by keeping the aggregate granulometry and cement dosage constant. A number of concrete samples produced within the scope of this study were subjected to hardened concrete tests such as compressive strength and splitting tensile strength. The results obtained are in accordance with the relevant TS standards. Thus, it was determined that these aggregates could be used in concrete for concrete strength. The strength of concrete samples and water/cement ratio were determined to be inversely proportional. In addition, a good fit was achieved between the results obtained from the compressive strength and splitting tensile strength tests.

Key words: Natural aggregate, hardened concrete properties, water/cement ratio, compressive strength, splitting tensile strength.

¹ Corresponding Author: Firat University, Engineering Faculty, Civil Engineering Department, 23100, Elazığ, Turkey, esratugrul@firat.edu.tr

1. Introduction

Following the discovery of cement, it was tried to define characteristics such as hardening, hydration heat, swelling, and shrinkage. The current concrete technology has been reached over time with the improvement of these characteristics. Studies are still in progress to find the most economical and optimum method to increase the workability and strength of concrete. The most important characteristics that should be found in a quality concrete are workability in the fresh state, mechanical strength in the hardened state, and durability against environmental conditions. Fresh concrete should not decompose and lose its homogeneity during the mixing, carrying or placing processes. Since concrete is a carrier material, it must be able to withstand the projected strength safely. Concrete should be resistant to external influences such as air, water, and environment, physical effects such as freeze-thaw, and wetting-drying, and deteriorations resulting from chemical reactions between aggregate and cement arising from its internal structure.

Concrete is the most commonly used building material in our day. Its main components are cement, water, and aggregate, and chemicals and other additives can be added when it is needed to obtain the desired properties. Since aggregates, one of these components, form a large part of concrete, they directly affect all the properties of concrete along with its strength. Aggregates provide good volume stability to concrete. Durable aggregates ensure that the concrete is more resistant to environmental influences. In addition, properties such as workability of the concrete, pumpability and the amount of air in the concrete are determined by the aggregates used (Erdogan, 1995).

Aggregates to be used in concrete must have a hard-breaking, hard-wearing, solid and hard structure. Abrasion resistance, compressive strength, toughness, and hardness of aggregate are the main factors affecting the mechanical properties of concrete. In general, the strength of the aggregates depends on the mineral composition, texture and structure of the rock from which they are obtained. A low resistance occurs as a result of the weakness of the components of the inner structure and their inability to be sufficiently connected to each other. According to the literature, the compressive strength of the aggregates used in concrete is about 200 MPa. Aggregate strength as well as aggregate granulometry, grain shape, surface structure, and the presence of harmful substances can directly affect the properties of concrete (Apaydin, 2007).

In the literature, it was determined that the adherence between aggregate and cement paste was high in the concrete mixtures produced with aggregates with high water absorption rates. Also, it was reported that the adherence resistance was inversely proportional to the compressive strength (Kawakami, 1992).

When the effect of the water/cement ratio on concrete compressive strength was examined, it was seen that the changing water/cement ratio varied up to 20 MPa depending on the type of aggregate. In the study conducted using different aggregate types, it was emphasized that the aggregate and cement transition zones showed different characteristics according to the natural structure of aggregates (Alexander and Milne, 1995). In addition, it was

seen that as the cement dosage increased, the mechanical properties of the concrete improved (Tunc, 2018). Although the same mixture ratios were used in concrete mixtures formed by using different origin aggregates, it was determined that the compressive strength varied at the rate of 30%, and the bending strength at the rate of 40%. In addition, it was stated that the properties of the aggregate such as surface structure, shape, and modulus of elasticity had a great effect on the mechanical properties of concrete (Kaplan, 1959).

The effects of aggregate types with different chemical and mineralogical structures on the concrete strength were investigated. It was stated that the best concrete properties were obtained by using aggregates containing SiO₂ (silicon dioxide) at the rate of 80-95% and CaCO₃ (calcium carbonate) at the rate of 0.5-3.4% (Özkahraman and Işık, 2005). This showed that SiO₂ had a positive effect on the aggregate strength and therefore the concrete produced from this aggregate would be resistant. However, CaCO₃ is a component that lowers the aggregate strength. The quartzitic natural aggregates used in the present study have a high SiO₂ ratio.

It is seen that the compressive strength of the concrete containing large diameter aggregates is lower than that of the concrete containing small diameter aggregates. This is because the surface structures and shapes of aggregates are not suitable for mechanical coupling (Cetin and Carrasquillo, 1998). When the mechanical properties of concretes produced with different types of aggregates, including natural aggregates, are examined, it is seen that the results will be the basis for the damage mechanics model and fracture mechanics model etc. (Huang et al., 2018).

Tuğrul Tunç (2018) investigated the hardened concrete properties of concrete specimens produced using basalt aggregates belonging to a particular region. The compressive strength of the concrete containing the basalt aggregate was generally higher. It was concluded that the concrete produced by basalt aggregates may have better mechanical properties.

Positive results were obtained in a review study where the effects of waste aggregates on the compressive strength of concrete were analyzed. It was determined that the waste aggregates improved the concrete strength. The study also includes a discussion about the importance of environmentally friendly and economical concrete production (Tunc, 2019).

The concrete production was made by using crushed-stone and the effects of crushed-stone aggregates on the concrete properties were investigated in most of the studies related to the subject in the literature. It is difficult and expensive to supply and manufacture crushed-stone aggregates which are commonly used in concrete. A number of concrete samples produced with natural aggregates from the river beds were subjected to hardened concrete tests in the present study. Thus, it was aimed to investigate the usability of these natural aggregates in concrete and their effect on the concrete strength. It was aimed to achieve economic gain by ensuring that these aggregates are safely used in concrete in case the results obtained from the concrete produced with these natural aggregates were in accordance with the relevant standards. Also, it was aimed to determine the effect of water/cement ratio on the concrete strength.

2. Concrete Strength

Concrete strength is defined as the maximum resistance that concrete can show against the deformations and fractures due to the loads on it (ACI Committee 116, 1994). Compression, bending, and tensile strengths are the mechanical properties of the concrete. Because concrete is a brittle material, its compressive strength is higher. Therefore, the compressive strength is more important than other mechanical properties.

While the aggregate and cement paste exhibit a linear elastic behavior under load, the tensile value of the concrete shows a non-linear behavior with deformation (Figure 1). This non-linear behavior arises from the presence of aggregate and cement paste interface and the formation of microcracks on this surface (Shah and Winter, 1968).

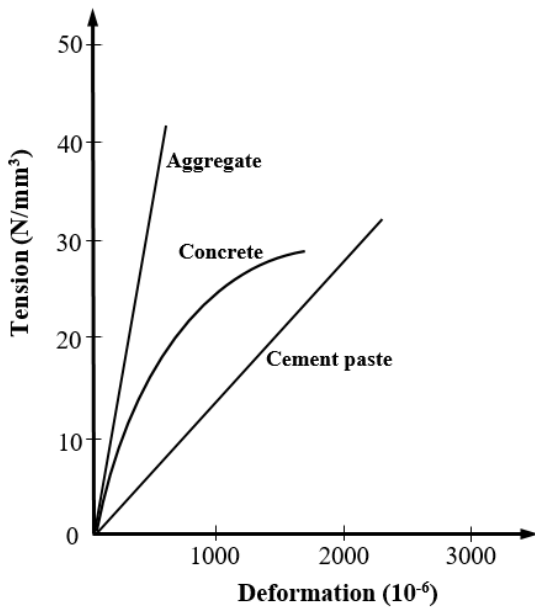


Figure 1. Tensile-Deformation correlation (Apaydin, 2007)

There are many factors affecting the compressive strength of concrete. Among these, the type and ratio of materials can be classified as internal factors, and the effects that they will be exposed to during the production, maintenance and service life of concrete can be classified as external factors. Therefore, cement type, water/cement ratio, aggregate properties, chemical or mineral additives, the void structure of the concrete etc. can be given as examples of internal factors affecting compressive strength of concrete. However, concrete casting, curing temperature, curing conditions, and experimental conditions etc. can be given as examples of external factors (Mehta and Monteiro, 1997).

There are two important factors that primarily affect the compressive strength of the concrete with specific properties. These are the water/cement ratio and compaction of concrete (Ekinici and Kelesoglu, 2014). The compressive strength of a fully compacted concrete is inversely proportional to the water/cement ratio (Neville, 1981). Figure 2 shows the correlation between the compressive strength and the water/cement ratio.

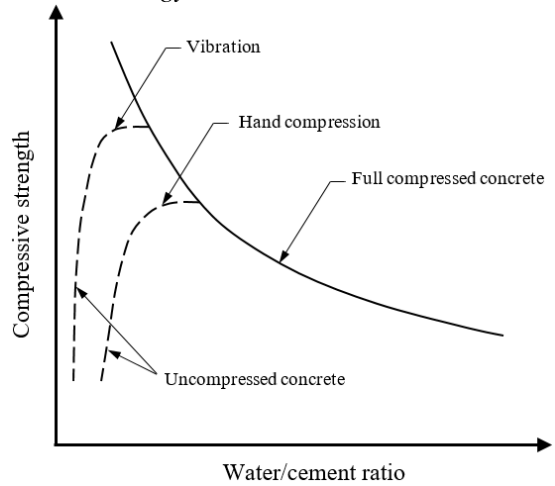


Figure 2. Change in the compressive strength with the water/cement ratio (Apaydin, 2007)

One of the first equations to determine the compressive strength of concrete was given in the study by Abrams (1919). As seen in the Equation (1), the w/c was taken into account as the only parameter that affected the compressive strength.

$$f_c = \frac{K_1}{K_2^{(w/c)}} \quad (1)$$

where f_c =compressive strength (MPa), w/c =water/cement ratio by mass, K_1 , K_2 =empirical coefficients.

3. Materials and Methods

3.1. Aggregate

In the present study, natural aggregates with quartzitic content obtained from Mediterranean Region river beds were used as aggregates in concrete (Figure 3).

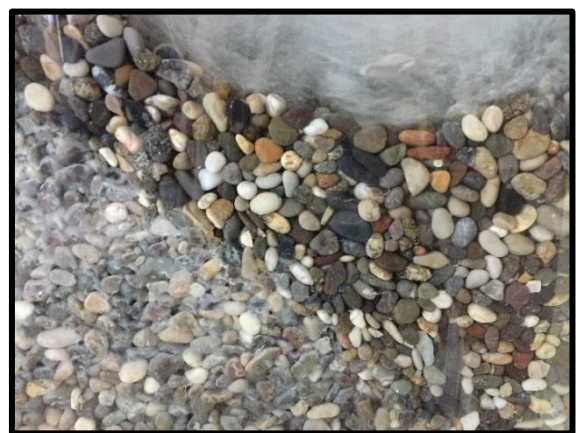


Figure 3. Natural aggregates used in the present study which are obtained from a river bed

Aggregates having a maximum grain diameter of 16 mm were used as coarse aggregates and those having less than 4 mm grain diameter were used as fine aggregates in this study. Table 1 shows the physical properties and chemical contents

of these aggregates. The specific weight values of normal concrete aggregates are between 2.2-2.7 g/cm³ in the standards. The high specific gravity of these aggregates indicates that they are robust and good quality. In addition, water absorption rates are lower than those of other aggregates in the literature. A low aggregate water absorption rate is a desirable characteristic. Because the aggregates with high water absorption rates can easily crack and become deteriorated in severe weather conditions (freezing, wetting, drying, etc.). However, the adherence resistance between aggregates with higher water absorption rates and cement paste is also low. In addition, the high SiO₂ content in their chemical content indicates that these aggregates are robust and resistant.

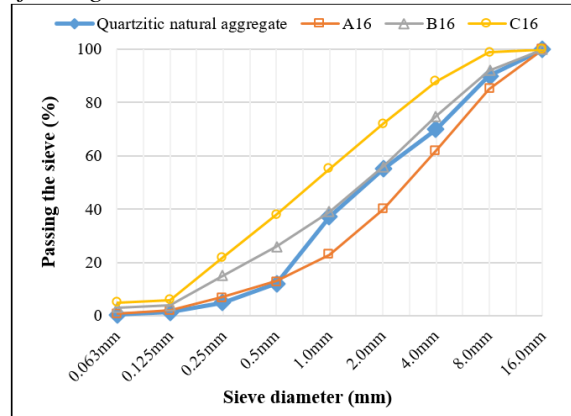


Figure 4. Granulometry curves of quartzitic natural aggregates

Table 1. The physical properties and chemical compositions of the aggregate

Physical properties				Chemical composition*				
B_{coarse} (g/cm ³)	W_{coarse} (%)	B_{fine} (g/cm ³)	W_{fine} (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O&K ₂ O (%)
2.60	0.47	3.10	1.93	95-99	0.3-1.3	0.1-2.8	0.2-2.4	0.2-1.5

*Chemical content values are the mean values received from the General Directorate of Mineral Research.

where B_{coarse} =bulk density of the coarse aggregate, B_{fine} =bulk density of the fine aggregate, W_{coarse} =water absorption ratio of the coarse aggregate, W_{fine} =water absorption ratio of the fine aggregate.

Because the aggregates used in this study were obtained from a stream bed, they were very clean and smooth shaped. In addition, it was seen that the maximum compactness, which is very important in terms of granulometric distribution, was ensured. The fact that, among the aggregates, aggregates obtained from river beds have the highest compactness is also supported by other studies the literature (Yazıcı, 2006). The granulometry curves are drawn to determine the granulometry composition of aggregates. As stated in TS 706, the area between the A-B curve is the most suitable area for the usability of aggregates in concrete. The region between the curves B and C also shows usability.

As is seen in Figure 4, since the granulometry of the aggregates used in the present study is between the curve A₁₆-C₁₆, it was determined that maximum compactness was ensured, and these aggregates could be used safely in concrete. In Figure 4, the curves A, B, and C are the granulometry limit curves. The sieve diameters used in the analysis are between 0.063 mm and 16 mm.

3.2. Cement

CEM I 42.5 N Portland cement was used in this experimental study. The physical, chemical and mechanical properties of this cement type are presented in Tables 2-4. According to TS EN 197-1, it is desirable that the hardening in Normal Portland cement does not start before 1 hour but finishes before 10 hours. The hardening time of the said cement type is in this range (Table 2).

Table 2. Physical properties of the cement used in the present study (Tuğrul, 2015)

Specific weight (g/cm ³)	Onset of hardening (min.)	End of hardening (min.)	Fineness (cm ² /g)
3.03	155	210	3490

In Table 3, the chemical composition of the cement used in this study covers results in accordance with the TS EN 197-1 standard.

Table 3. Chemical composition percentage by mass of the cement used in the present study (Tuğrul, 2015)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Cl ⁻	Insoluble matter	Loss of ignition
21.12	5.62	3.24	62.94	0.0044	0.64	3.52

Table 4 shows that the compressive strength values of the said cement were higher than the values stated in the TS EN 197-1 standard and therefore it can be used in the concrete production.

Table 4. The compressive strength of the cement (Tuğrul, 2015)

	2-day (N/mm ²)	7-day (N/mm ²)	28-day (N/mm ²)
Present study	25.8	38.1	49.1
TS EN 197-1	20.0	31.5	42.5

3.3. Design and preparation of samples

In the present study, the cement dosage was taken as 400 kg/m³. The amounts of use of coarse and fine quartzitic natural aggregates obtained from the stream bed were determined. The cubic sample of 150×150×150 mm in size was used in the concrete casting. The saturated dry surface specific gravity of the aggregates used in the mixture and three different water/cement ratios were taken into account. When other parameters were kept constant, only the water/cement ratios were changed, and four samples were cast for each water/cement ratio. A total of 24 concrete samples were cast, including 12 concrete samples to be used in the compressive strength tests and 12 concrete samples to be used in the splitting tensile strength tests. Thus, it was planned to investigate the effect of water/cement ratio on the concrete strength. Table 5 shows the aggregate (coarse-fine), cement and water weights that comprise the concrete mixture.

Table 5. Concrete mixture compositions

Cement (kg/m ³)	Coarse (kg/m ³)	Fine (kg/m ³)	Water/cement
400	251.8	1761.4	0.50
400	244.2	1707.9	0.55
400	236.6	1654.4	0.60

A mixer with a vertical axis and rotating at an average speed of about 1.5 rev/sec was used to prepare the concrete samples with the mixing ratios determined (Figure 5a). First, cement and aggregate were added to the mixer and mixed in the dry state for about 1 minute. Then, half of the water to be used was added and continued to be stirred for 1 minute. The mixer was stopped when the sufficient homogeneity was obtained. The prepared concrete mixtures were filled into the cubic sample molds of 150×150×150 mm in size (Figure 5b). After 24 hours, the samples extracted from their molds were kept in the curing pool at 23±2°C for 28 days (Figure 5c).

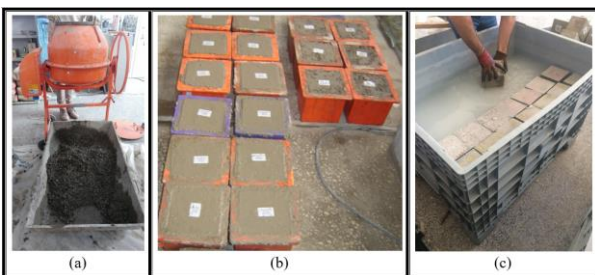


Figure 5(a-c). Images of the experimental study

3.4. Test setup

The compressive strength of concrete is the resistance that the concrete can show to not break under the axial pressure load, namely, the maximum tension in concrete. Because there is an approximate correlation between the compressive strength and other strengths of concrete, the compressive strength of concrete is based on the design of almost all structures. Hardened concrete samples are

subjected to breakage under uniform pressure load by means of a device called test press after 28 days in the curing pool as specified in the concrete standards. The compressive strength test was carried out in accordance with the TS EN 12390-3 standard. Before starting the compressive strength test, an excellent smoothness was provided for applying the distributed axial load uniformly to the upper and lower surfaces of the concrete samples. The steel loading plates of the test press and the sample surfaces in contact with them were thoroughly cleaned. One of the surfaces of the cube test samples perpendicular to the casting direction was placed vertically on the bottom plate. The sample was moved slowly to allow the press to coincide with the center of the spherical top plate. The loading was continued at a constant speed and in a way not to cause an impact until the sample was broken. The load shown by the press as soon as the sample breaks is the maximum load at the time of breaking. Following the completion of these procedures, the compressive strength of the sample was calculated by dividing the maximum load at the moment of breaking by the cross-sectional area vertical to the load application direction. Figure 6a shows the compressive strength test application mechanism.

The compressive strength and splitting tensile strength of concrete are closely correlated. The tensile strength of the concrete is about 7-17% of the compressive strength depending on the quality and age of the concrete. The splitting tensile strength test was carried out in accordance with the TS EN 12390-6 standard. During the application of the test, the sample was placed parallel to the lower plate of the test press as shown in Figure 6b. About 25 mm wide and 3 mm thick plywood sticks were placed on the upper and lower parts of the sample surfaces. Then the pressure load was applied via the test press. The load required to divide the cubic samples into two parts was determined. The splitting tensile strength was calculated by dividing this load into the cross-sectional area.

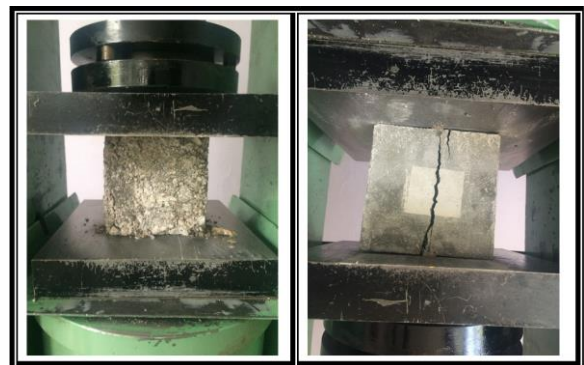


Figure 6. Hardened concrete tests: a) Compressive strength test, b) Splitting tensile strength test

4. Experimental Findings and Discussion

Figure 7 shows some of the samples divided into two parts from the middle after being subjected to the tests. When the broken sample surfaces are examined, the natural aggregates can be seen clearly. In addition, it can be seen that there is not much damage, wear, and disintegration in these aggregates. This shows that the aggregate type used is resistant.



Figure 7. Broken sample surfaces

In this experimental study, the effects of changing water/cement ratios on the compressive strength and splitting tensile strength were investigated by keeping the parameters like cement dosage ($C=400 \text{ kg/m}^3$), cubic sample sizes ($150 \times 150 \times 150 \text{ mm}$), and aggregates granulometry ($D_{max}=16 \text{ mm}$) constant. Figure 8 shows the compressive strength values of 4 samples prepared for each w/c provided that other parameters are constant. For $w/c=0.50$ the compressive strength values of the samples showed a maximum change of 12%. However, for $w/c=0.55$ and 0.60 , the maximum change in the compressive strength values of the samples was 3%.

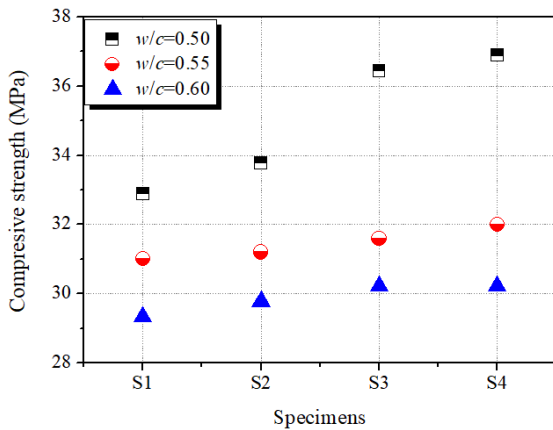


Figure 8. Compressive strength values of concrete samples prepared under the same conditions for different w/c ratios

Figure 9 shows the splitting tensile strength values of the samples. It was seen that the least margin of error was for $w/c=0.55$ with a maximum change of 5% in the results. In the other series, however, the maximum change in splitting tensile strength values of the samples was found to be 12%.

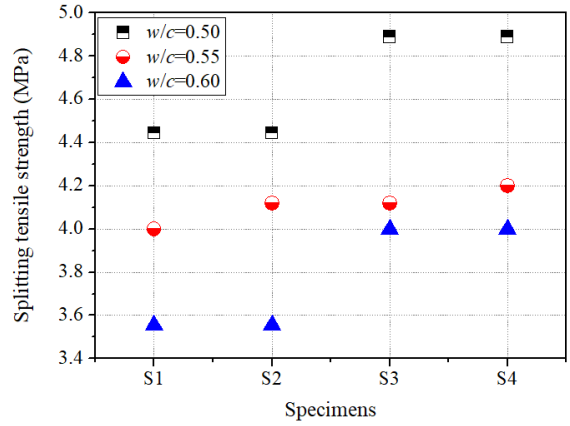


Figure 9. Splitting tensile strength values of concrete samples prepared under the same conditions for different w/c ratios

All concrete samples tested had a linear change and a good correlation ($R^2=0.92$) between the compressive strength and splitting tensile strength values. In total, a maximum increase of approximately 37% was measured in the tensile strength in response to a maximum increase of 26% in the compressive strength (Figure 10).

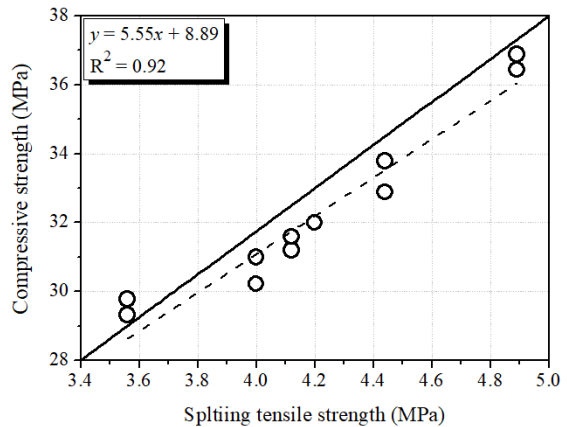


Figure 10. Correlation between the compressive strength and splitting tensile strength in the present study

Figure 11 shows the mean compressive strength values with the change in the w/c ratio. It is seen that this graphic is very close to the one in Figure 2 and, hence, it can be said that the results of the present study were quite in accordance with the literature. In this study, an inverse proportionality was determined between the compressive strength and water/cement ratio. In addition, it is understood that from Figure 11 that the concrete samples in question were completely compressed.

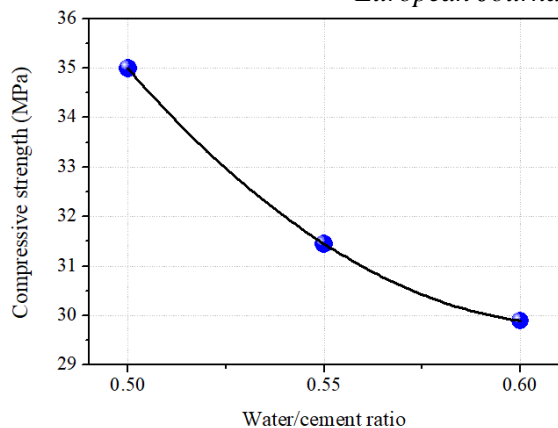


Figure 11. Change in the compressive strength with the water/cement ratio in the present study

In Figure 12, however, there is an inverse proportional change between the splitting tensile strength and the water/cement ratio similar to that in Figure 11.

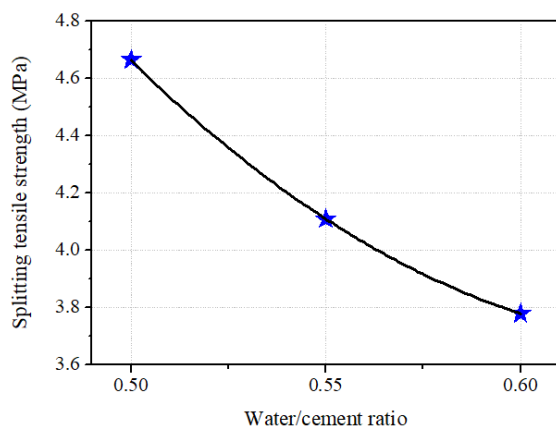


Figure 12. Change in the splitting tensile strength with the water/cement ratio

5. Conclusions

The conclusions of the present study are summarized below:

- It is seen that the maximum compactness can be achieved with the granulometry curve of the aggregate type used in the present study. In this respect, it can be said that the aggregates in question can be safely used in concrete production.

- When the surfaces of the tested samples are examined, it can be clearly seen that there is not much damage, wear, and disintegration in the said aggregates. Thus, it can be said that the type of aggregate used is resistant.

- It was seen that there was not much change in the test results of the concrete samples prepared for the fixed parameters, i.e. the margin of error was low.

- A linear correlation and a good correlation ($R^2=0.92$) were determined between the splitting tensile strength and compressive strength of all concrete samples tested.

- In the present experimental study, when the related

graphs are examined, it is understood that there is an inverse proportion between the compressive strength and water/cement ratio and the concrete mixtures are completely compressed. In this respect, it can be said that the results of the present study are in accordance with the literature.

- In this study, it was concluded that the natural aggregates obtained from river beds, which are expected to be particularly resistant, can be used in order to produce better quality and low-cost concrete.

References

- Abrams, D. A. 1919. Design of concrete mixtures (Vol. 1). *Structural Materials Research Laboratory*, Lewis Institute.
- ACI Committee 116, 1994. Cement and Concrete Terminology, *ACI Manual of Concrete Practice*, Part 1.
- Alexander, M.G., Milne, T.I. 1995. Influence of Cement Blend and Aggregate Type on Stress- Strain Behavior and Elastic Modulus of Concrete, *ACI Materials Journal*, Volume 92, May-June, pp 227–235.
- Apaydın, M. S. 2007. The impact of different types of aggregates on mechanical properties of concrete, *Master Thesis*, Istanbul Technical University, Istanbul (in Turkish).
- Cetin, A. and Carrasquillo, R. L. 1998. High-performance concrete: influence of coarse aggregates on mechanical properties. *Materials Journal*, 95(3), 252-261.
- Ekinci, C.E., Keleşoğlu, Ö. 2014. A Study on Occupancy and Compressive Strength of Concrete with Produced Injection Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014(),1-8.
- Erdogan, Y.T., 1995. Betonun Olusturan Malzemeler Agregalar, Türkiye Hazır Beton Birliği Yayını, Istanbul.
- Huang, Y., He, X., Sun, H., Sun, Y., Wang, Q. 2018. Effects of coral, recycled and natural coarse aggregates on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 192, 330-347.
- Kaplan, M.F. 1959. Flexural and Compressive Strength of Concrete as Affected by the Properties of Coarse Aggregates, *Journal of American Concrete Institute*, May, pp. 1193–1208.
- Kawakami, H., 1992. Effect of Aggregate Type on the Mechanical Properties of Concrete, Interfaces in Cementitious Composites, J.C.Masa (Ed) Toulouse, pp. 179–186.
- Mehta, P. K., Monteiro P.J.M. 1997. Concrete Microstructure, Properties and Materials. Chapter: 8, Admixtures, *Indian Concrete Institute*, Chennai, pp.256–271.
- Neville, A.M. 1981. Properties Of Concrete, *Third Edition*, Longman Scientific and Technical.
- Özkahraman, H.T., Isık, E.C. 2005. The Effect of Chemical and Mineralogical Composition of Aggregates on Tensile Adhesion Strength of Tiles, *Construction and Building Materials*, Vol: 9, No:4. pp.251–255.
- Shah, S.P., Winter, G. 1968. Inelastic Behavior and Fracture

of Concrete, *Symp. on Causes, Mechanism and Control of Cracking in Concrete*, ACI Special Publication, Volume 20, January, pp.5–28.

- TS 706 EN 12620+A1, 2009. Beton agregaları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 197-1, 2002. Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim. Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 12390-3, 2003. Beton-Sertleşmiş Beton Deneyleri-Bölüm 3: Deney numunelerinde basınç dayanımının tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 12390-6, 2010. Beton-Sertleşmiş Beton Deneyleri-Bölüm 3: Deney numunelerinin yarmada çekme dayanımının tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tuğrul, E., (2015). The Investigation of Abrasion Resistance of Aggregates Under Different Conditions. *Master Thesis*, Firat University, Elazığ (in Turkish).
- Tuğrul, E. 2017. Investigation of the Compressive Strength of Haroğlu Calcareous and its Usability in Concrete. *8th International Advanced Technologies Symposium*, 19-22 October 2017, Elazığ/TURKEY.
- Tuğrul Tunç, E. 2018. Effects of basalt aggregates on concrete properties. *Qualitative Studies*, 13(2), <http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2018.13.2.E0043>.
- Tunc, E. T. 2018. The effects of cement dosage on the mechanical properties of concrete produced with waste marble aggregate. *13th International Congress on Advances in Civil Engineering*, 12-14 September 2018, Izmir/TURKEY.
- Tunc, E. T. 2019. Recycling of marble waste: A review based on strength of concrete containing marble waste. *Journal of environmental management*, 231, 86-97, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.034>.
- Yazıcı, M. 2006. Usability of aggregate has been provided from Rize-İyidere in ready mixed concrete, *Master Thesis*, Gazi University, Ankara (in Turkish).



Gümüşhane İlindeki Bazı Hazır Gıda Restoranlarından Alınan Parmak Patates Kızartmalarının Fizikokimyasal ve Yağ Asitleri İçeriği ile Duyusal Karakteristikleri Açısından İncelenmesi

Ferhat Yüksel*¹, Semanur Postoğlu¹, Sema Varelci¹, Cemalettin Baltacı¹

¹Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane/TÜRKİYE

(İlk Geliş Tarihi 7 Kasım 2018 ve Kabul Tarihi 1 Aralık 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.479946)

Özet

Bu çalışmanın amacı, Gümüşhane şehrindeki hazır gıda (fast food) restoranlarında satılan patates (parmak) kızartmalarının insan sağlığına etki eden bazı içeriklerini istatistiksel olarak incelemektir. Bu kapsamda 5 firmadan (A, B, C, D, ve E firmaları) temin edilen patates kızartmalarının bazı fizikokimyasal ve yağ asitleri içerikleri ile duyuşsal karakteristikleri araştırılmıştır. Örneklerin yağ içeriklerinin 21,03–41,63 g/100g aralığında değiştii ve yağ içeriklerindeki değişimin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($P<0,05$). Örneklerin peroksit değerleri 1,40–15,35 meqO₂/kg aralığında değişim göstermiş olup aralarındaki fark istatistiksel olarak yine anlamlı bulunmuştur. Örneklerin doymuş yağ asitleri ise %45,71–48,14 aralığında değişim göstermiştir. Trans yağ asidi sırasıyla D ve E firmalarında % 0,09–0,18 olarak tespit edilmiş olup diğer firmalarda gözlemlenmemiştir. Örneklerin L* ve a* değerleri anlamlı bulunmuş fakat b* değerlerinde herhangi bir anlamlı farklılık belirlenmemiştir. Duyusal analiz sonucuna göre panelistler tarafından örneklerin genel beğeni skorları için C firması diğer firmalara göre düşük beğeni almış olmasına nazaran diğerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık tespit edilmemiştir. Genel olarak Gümüşhane şehrindeki hazır gıda restoranlarından alınan parmak patates kızartmalarının Türk Gıda Kodeksine uygun olarak üretildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gümüşhane, Hazır gıda (Fast food) restoran, Patates (parmak) kızartması, Trans yağ, Peroksit. ¹

Investigation of French-fried finger potatoes taken from some fast food restaurants in Gumushane City in terms of their physicochemical and fatty acid contents and sensory characteristics

Abstract:

The aim of this study is to evaluate some components, affecting human health, of French-fried finger potatoes sold in fast food restaurants in Gumushane. In this context, some physicochemical and fatty acid contents and sensory characteristics of French-fries potatoes obtained from 5 firms (A, B, C, D, and E firms) were investigated. The oil content of the samples varied between 21.03 and 41.63 g/100 g and the change in oil content was found to be statistically significant ($P<0.05$). The peroxidase values of the samples varied in the range of 1.40–15.35 meqO₂/kg and the difference between them was statistically significant again. The saturated fatty acids of the samples ranged from 45.71% to 48.14%. The trans fatty acid was determined as 0.09–0.18% for D and E companies, respectively, and it was not observed in other firms. L* and a* values of the samples were found to be significant but no significant difference was found in b* values. According to the results of sensory analysis, C firm has taken the lowest rating score from panelists in terms of overall appreciation scores of samples. There was no statistically significant difference between the other firms. Generally, the French-fried finger potatoes taken from restaurants in Gumushane City were determined that produced as suitable to Turkish food codex.

Key words: Gumushane, fast food restaurant, french-fried finger potatoes, trans fatty acids, peroxidase.

* Sorumlu Yazar: fyuksel@gumushane.edu.tr, (+90) 456 233 7543-1862, (+90) 456 2337567

1. Giriş

Gün geçtikçe hazır yiyecekler beslenmede oldukça önemli hale gelmektedir. Gelişmiş ve gelişmekte olan toplumlarda çalışan bireyler beslenme alışkanlıklarında hızlı ve pratik tüketimi ön planda tutmaktadır. Hazır gıda (Fast food) üzerine hizmet veren restoranlar bu ihtiyacı karşılamak için ortaya çıkmış ve Dünya da hızla yayılmıştır. Bu hazır gıda işletmelerinde en çok tüketilen ürünlerin başında ise patates kızartması gelmektedir. İyi bir karbonhidrat kaynağı olması onun birçok gıda ile birlikte tüketilmesini sağlamaktadır. Derin yağda kızartılarak üretilen patates kızartmaları yediden yetmişe herkesin severek tükettiği çerez gıda gurupları arasında başı çekmektedir (Ramasawmy vd., 1999; Rababah vd., 2011; Kayacier vd., 2014; Giovanelli vd., 2017). Patatesler iyi oranda karbonhidrat ve protein kaynağı iken düşük oranda yağ içerir. Onlar ayrıca fenolik bileşikler, vitaminler, temel mineral maddeler, karotenoidler ve birkaç mikro besleyici madde içeriği ile beslenmede önemli bir yer edinmişlerdir. Genel olarak patatesler pişirme, fırınlama, haşlama ve kızartma teknikleri ile tüketilmektedir (Santos vd., 2018). Gıdaların üretilmesinde ve hazırlanmasında kızartma tekniği çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Chiou vd., 2009). Kızartma tekniği tüketicilere iyi bir tat, koku, tekstür ve altın sarısı renk sağlasa da yağ ve kızartma ürünü yüksek kızartma sıcaklığı altında oksijene ve neme maruz kalmaktadır. Neticede yağların oksidasyonu, hidrolizi ve polimerizasyonu gibi reaksiyonlar oluşmaktadır. Böylece kızartma süresince tat bileşiğinde kayıplar ile akrilamid, peroksit ve trans yağ asitleri gibi arzu edilmeyen bileşikler oluşmaktadır (Li vd., 2017; Aniolowska ve Kita., 2016). Kızartma için genelde bitkisel yağlar tercih edilmekte olup Palm yağı bunların başında gelir. Palm yağı yüksek oranda doymuş yağ içermektedir ve bu sayede kızartmalık ürünlerin ihtiyaç duyduğu hidrojene yağı doğal bir şekilde sağlamaktadır. Palm yağı yüksek doymuşluğu sayesinde kızartma sırasında oluşacak trans yağ ve peroksit gibi bileşiklerin oluşmasını engellemektedir. Bu yüzden hazır gıda restoranlarında çokça tercih edilmektedir. Ayrıca margarin sektörü de Palm yağı kullanarak trans yağ sorununu ortadan kaldırmıştır (Li vd., 2017; Aniolowska ve Kita., 2016; Mba vd., 2015; Astiasaran vd., 2017; Jayawardena vd., 2014)

Bu çalışmanın amacı, Gümüşhane ilinde bulunan bazı hazır gıda restoranlardaki parmak patates kızartmalarının bazı fizikokimyasal (kuru madde, kül, su aktivitesi, ham yağ, peroksit), renk (L*, a*, b*) ve duyuşal özellikleri ile patateslerden elde edilecek ham yağdaki yağ asitlerini incelemektir. Yağ asitleri sonucuna göre kızartmalık olarak kullanılan yağın ne tür bir yağ olduğu, kızartma ile oluşabilecek trans yağ içeriği ve kızartmalık yağların çok fazla kullanılması ile ortaya çıkacak peroksit bileşikleri ile yağların kullanım seviyelerini belirlemek çalışmanın ana hedefleridir.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada Gümüşhane ilinde patates (parmak) kızartması üretilen 5 adet hazır gıda restoranı seçilmiş ve örnekler bu seçilen restoranlardan toplanmıştır. Seçilen bu 5 firma A, B, C, D ve E olarak kodlanmıştır. Tüm örnekler aynı gün ve aynı saatte temin edilip kapalı kaplar içerisinde laboratuvara getirilmiştir. Ardından laboratuvar koşullarında doğrayıcı (Bosch, MMR15A1, Almanya) kullanılarak parçalanıp hızlıca kuru madde, kül, su aktivitesi (a_w), yağ ve duyuşal analizleri gerçekleştirilmiştir. Yağ

asitleri ve peroksit analizleri için ise kalan örnekler buzdolabının buzluk kısmında $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edilip analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.1. Fizikokimyasal analizler

Patates kızartmalarının kuru madde, yağ, a_w ve kül içerikleri AOAC (2000)'deki metoda göre gerçekleştirilmiştir. Örneklerin kuru madde içerikleri, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı etüvde sabit tartıma (>4 saat) gelene kadar kurutulması ile tespit edilmiştir. Sabit tartımları yapılmış örneklerin ön yakma işlemi tamamlandıktan sonra $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat kül fırınında (Protherm Furnace ECO, 110/9, Ankara, Türkiye) yakılarak örneklerin kül içerikleri belirlenmiştir. Örneklerin yağ içeriği sokslet cihazı kullanılarak petrol eteri yardımıyla yapılan ekstraksiyon ile belirlenmiştir (nemi uzaklaştırılmış örnekten $5\pm 0,5$ g, 150 mL petrol eteri ilavesiyle 5 saat ekstraksiyon). Su aktivitesi değerleri ise otomatik su aktivitesi tayin cihazı (LabSwift-aw, Novasina AG, Lachen, Almanya) kullanılarak belirlenmiştir. Örneklerin renk özellikleri (L*, a*, b*) Lovibond marka renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir (The Tintometer Limited, İngiltere).

2.2. Yağ asidi tayini

Patates kızartması örneklerinden ekstrakte edilen yağların yağ asidi kompozisyonu, Yuksel vd., (2018) tarafından yapılan uygulama metodu modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, ekstrakte edilen 15 mL yağ örnekleri santrifüj tüplerine 100 mg olacak şekilde tartılmıştır. Metillendirme işleminin gerçekleştirilebilmesi amacıyla yağ örneği içeren tüplere önce 100 μL 2,0 N KOH ve daha sonra da 10 mL hekzan ilave edilmiştir. Ağzı kapatılan santrifüj tüpleri önce 15 saniye süreyle vortekslenerek iyice homojen bir karışım haline getirilmiş ve daha sonra 5000 rpm'de 5 dk süreyle santrifüj edilmiştir (Nüve, Ankara, Türkiye). Santrifüj işleminin ardından tüplerdeki karışımının üst fazından yaklaşık 1,5 mL alınarak viallere aktarılmış ve gaz kromatografisi ile yağ asidi kompozisyonu belirlemek için analize hazır hale getirilmiştir. Analiz sonunda cihaz yazılımı (Agilent GC-MS 2010) kullanılarak yağ asitlerinin alkonulma süreleri tespit edilmiştir. Önceden alkonulma süreleri belirlenmiş olan yağ asitleri standartları ile karşılaştırma yapılarak analize alınan yağ örneklerinde hangi yağ asitlerinin olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar ise toplam yağ asidi kompozisyonu içinde % dağılım olarak verilmiştir.

2.3. Peroksit sayısı tayini

Peroksit sayısı patates kızartması örneklerinden ekstraksiyon ile elde edilen yağ örneklerinde AOCS Official Method Cd 8b-90'de belirtilen yöntemle göre yapılmıştır. Bu amaçla erlenmayer içerisine tartılan 2 g yağ örneği 10 mL kloroform ile çözülmüş ve 15 mL asetik asit ve 1 mL doymuş potasyum iyodür ilavesinden sonra 10 dk karanlık ortamda ve oda sıcaklığında bekletilmiştir. Beklemenin ardından 75 mL destile su ve birkaç damla nişasta (%1'lik) indikatörlüğünde 0,01 N ayarlı sodyum tiyosülfat ile titrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Titrasyon bitiş noktası olan berrak renk oluşumuyla elde edilen sarfiyat aşağıdaki formüle yerine konulmuş ve peroksit sayıları hesaplanmıştır. Aynı işlemler kör numune için de tekrar edilmiştir.

$$\text{Peroksit sayısı} = \frac{[(V_1 - V_0) \times N]}{M} \quad [1]$$

V_1 ve V_0 sırasıyla örnek ve kör için harcanan miktar, N; titrasyon çözeltisinin normalitesi ve M de örnek ağırlığıdır. Üç paralelli olarak gerçekleştirilmiş olan peroksit sayısı analiz sonuçları meq O_2 /kg yağ şeklinde verilmiştir.

2.4. Duyusal analiz

Parmak patates kızartması örneklerin duyuusal analizleri, Gümüşhane Üniversitesi öğrenci ve öğretim elemanları arasından seçilen yarı eğitimli 20 panelist tarafından gerçekleştirilmiştir. Öncelikle panelist gruba ürün hakkında bilgi verilmiş ve ardından analizler gerçekleştirilmiştir. Rastgele servis edilen örneklerin yüzey rengi, sertlik/yumuşaklık, tat/koku ve genel beğeni bakımından duyuusal değerlendirmeleri yapılmıştır. Değerlendirmede 1-7 aralığında skala kullanılmıştır (1 çok kötü; 7 çok iyi). Panelistlere örnekler arasında su içirilerek ağızlarının nötürleşmesi sağlanmıştır.

2.5. İstatistiksel analiz

Tüm istatistiksel analizler SAS istatistiksel paket programının genel lineer model prosedürü kullanılarak analiz edilmiştir (Sürüm 8.2, SAS 2002; SAS Institute inc., Carry, NC, ABD). Elde edilen verilerde sonuçlar üzerine faktörlerin etkisi varyans analizi ile tespit edilmiş, çoklu karşılaştırmalar ile grup ortalamaları karşılaştırılmıştır ($P < 0,05$).

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Firmalardan alınan parmak patates kızartmaların fizikokimyasal analiz sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Örneklerin kuru madde içerikleri 24,32–46,79 g/100 g aralığında belirlenmiş ve örnekler arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur

(Tablo 1, $P < 0,05$). Bu çalışma ile benzer sonuçlar elde eden Ramasawmy vd (1999) yaptıkları çalışmada, kızartılmış patatesten bulunan nem içeriğinin 57,7 g/100 g (42,3 g/100 g kuru madde) olduğunu belirtmişlerdir. Patates kızartmaların kül değerleri 1,28–2,36 g/100 g aralığında değişmiştir. B, C ve E firmalarının kül içerikleri arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı değilken ($P > 0,05$), A ve D firmalarından alınan örneklerdeki fark anlamlı bulunmuştur (Tablo 1, $P < 0,05$). Literatürde bildirilen başka bir çalışmada, dondurulmuş kızartmalık parmak patateslerin kızartıldıktan sonra 0,86 g/100 g kül içerdikleri belirlenmiştir (Bilişli vd., 2002). Bu çalışmadaki kül değerlerin literatürde bulunandan fazla çıkması kızartma esnasında kullanılan tuzdan kaynaklandığı söylenebilir. Örneklerin su aktivite (a_w) değerleri 0,88–0,94 aralığında olduğu belirlenmiştir. B, C ve D firmalarındaki örneklerin su aktivitesi değerleri arasında anlamlı bir farklılık gözlemlenmemişken ($P > 0,05$) A ve E firmalarına ait örnekler diğerlerinden farklı bulunmuştur (Tablo 1, $P < 0,05$). Patates kızartmalarının ham yağ içerikleri 21,03–41,63 g/100g aralığında değişim gösterirken A ve D firmalarından alınan örneklerin yağ içeriklerinin diğer firmalardan önemli derecede farklı olduğu tespit edilmiştir ($P < 0,05$). Ayrıca A firması dışındaki firmaların patates kızartmaları yüksek yağ içermektedir. Açar (2011) yaptığı tez çalışmasında, kanola yağı ile kızartılan patateslerin kızartma sayısının 0’dan 32’ye doğru gittikçe yağ içeriklerinin 28,91’den 32,37 g/100g’a değiştiğini tespit etmiştir. Buna göre bu çalışmada belirlenen yağ sonuçları, patates kızartmalarında oldukça fazla yağ ile kızartma sayısının çok fazla yapıldığını göstermektedir. Peroksit analiz sonuçlarına göre, patates kızartmalarının 1,40–15,35 meq O_2 /kg aralığında peroksit içerdikleri belirlenmiştir. Örneklerin peroksit değerleri arasındaki farklılık da istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (Tablo 1, $P < 0,05$). Kızartılmış yağdaki oksidasyonun ve kızartma sayısının bir göstergesi olan peroksit değeri, Türk Gıda Kodeksi (TGK)’ya göre 10 meq O_2 /kg’ı aşmamalıdır (URL-1, 2012; Yüksel, 2014). Fakat bu çalışmada A firmasına ait örneklerde bu kuralın ihlal edildiği belirlenmiştir. Örneklerin ham yağ içerikleri ve peroksit değerlerinden anlaşılmaktadır ki, kızartma işlemi gereğinden fazla yapılmaktadır.

Tablo 1. Örneklerin bazı fizikokimyasal analiz sonuçları

Örnek	Kuru Madde (g/100g)	Kül (g/100g)	a_w	Yağ (g/100g)	Peroksit (meq O_2 /kg)
A	43,03±0,05 ^a	2,36±0,01 ^a	0,94±0,01 ^a	21,03±0,01 ^c	15,35±0,51 ^a
B	24,32±0,01 ^c	1,37±0,01 ^c	0,88±0,02 ^b	39,74±0,01 ^a	3,13±0,18 ^d
C	46,79±0,01 ^a	1,28±0,01 ^c	0,89±0,01 ^b	41,63±0,01 ^a	1,40±0,15 ^e
D	31,95±0,01 ^b	1,77±0,01 ^b	0,90±0,01 ^b	33,49±0,02 ^b	5,87±0,21 ^b
E	30,18±0,01 ^b	1,36±0,01 ^c	0,93±0,01 ^a	40,63±0,03 ^a	4,22±0,24 ^c

a–e: Her bir sütündeki farklı harfler, $p < 0,05$ güven seviyesinde örnekler arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

Firmalardan alınan patates (parmak) kızartmalarının renk analiz (L^* , a^* ve b^*) sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. En yüksek parlaklık (L^*) değeri 77,73 ile A firmasına ait iken en düşük ise 70,94 ile C firmasının örneklerinde belirlenmiştir. Maksimum ve minimum a^* değerleri sırasıyla -2,29 ve -4,39 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin L^* ve a^* değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar tespit edilirken ($P<0,05$), b^* değerlerinde anlamlı bir fark bulunmamıştır (Tablo 2, $P>0,05$). Kızartılmış ürünlerin renk içerikleri kullanılan kızartma yağına, kızartma sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değiştiği literatürde belirtilmiştir (Yüksel, 2017).

Tablo 2. Örneklerin renk analiz sonuçları

Örnek	L^*	a^*	b^*
A	77,73±2,15 ^a	-2,38±0,81 ^a	32,54±2,07 ^a
B	76,34±1,27 ^{ab}	-4,37±0,41 ^b	32,53±2,77 ^a
C	70,94±1,87 ^c	-2,91±1,30 ^a	32,01±0,86 ^a
D	74,10±2,58 ^b	-2,29±0,61 ^a	33,71±2,38 ^a
E	75,30±0,44 ^{ab}	-4,39±1,15 ^b	34,12±2,17 ^a

a-c: Her bir sütundaki farklı harfler, $p<0,05$ güven seviyesinde örnekler arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. Örneklerin duyu analizi sonuçları

Örnek	Yüzey Rengi	Sertlik/Yumuşaklık	Tat/koku	Genel Beğeni
A	4,65±1,31 ^a	3,05±1,57 ^{bc}	3,70±1,17 ^b	3,60±1,14 ^a
B	4,60±1,73 ^a	4,25±1,74 ^a	3,60±1,63 ^b	3,90±1,33 ^a
C	3,35±1,39 ^b	2,65±1,56 ^c	1,95±1,23 ^c	2,35±1,34 ^b
D	4,65±1,60 ^a	4,50±1,57 ^a	4,65±1,46 ^a	4,35±1,42 ^a
E	4,90±1,33 ^a	3,95±1,43 ^{ab}	3,75±1,07 ^b	3,60±1,09 ^a

a-c: Her bir sütundaki farklı harfler, $p<0,05$ güven seviyesinde örnekler arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

Çalışmadaki renk bulgularının birbirine yakın olması kızartma için kullanılan yağın ve kızartma şartlarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Örneklerin duyu analizi sonuçları Tablo 3’de verilmiştir. Yüzey rengi, sertlik/yumuşaklık, tat/koku ve genel beğeni bakımından en düşük skorlar C firmasından temin edilen kızartılmış parmak patateslerde belirlenmiştir. Örneklerin genel beğeni skorları 2,35–4,35 aralığında değişmiş ve C firması dışındaki firmalar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık belirlenmemiştir.

Firmalardan alınan parmak patates kızartmalarının yağ asidi analiz sonuçları Tablo 4’de verilmiştir. Tüm örneklerde belirlenen yağ asitleri (10 adet); Laurik, miristik, palmitik, stearik, oleik, linoleik, linolenik, araşhidik, behenik ve elaidik yağ asitleridir. En yüksek doymuş yağ asidi içeren örnek 48,14 g/100 g olan C

firmasına ait olan patates kızartmalarıdır. En düşük doymuş yağ asidi kompozisyonu ise 45,71 g/100 g olarak A firmasına ait örneklerde belirlenmiştir. A, B, ve C firmalarında herhangi bir trans yağ asidi tespit edilmemiştir. Fakat D ve E firmalarında 0,09 ve 0,18 g/100 g elaidik asit tespit edilmiştir. Örneklerin linolenik yağ asitlerinde anlamlı farklılık tespit edilmemişken ($P>0,05$) diğerlerinde farklılığın anlamlı olduğu belirlenmiştir (Tablo 4, $P<0,05$). 14 Avrupa ülkesinden alınan bazı gıdalardaki trans yağ asidi ve yağ kompozisyonunun incelendiği bir çalışmada, patates kızartmalarında en çok elaidik asidin tespit edildiği ve trans yağ miktarlarının da %12 ila %35 aralığında olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada patates kızartmalarında genelde hidrojenize yağ ya da palm yağının kızartmalık yağ olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Aro vd., 1998).

Tablo 4. Örneklerin yağ asidi kompozisyonu

Örnek	Laurik (C-12:0)	Miristik (C-14:0)	Palmitik (C-16:0)	Stearik (C-18:0)	Oleik (C-18:1)	Linoleik (C-18:2)	Araşhidi k (C-20:4)	Behenik (C-22:0)	Linolenik (C-18:3)	Elaidik (C-18:1t)
A	TE	0,81±0,01 _c	37,80±0,09 _d	7,10±0,0 _{2^a}	38,48±0,1 _{9^e}	7,18±0,02 ^d	0,50±0,0 _{1^a}	TE	TE	TE
B	0,29±0,0 _{1^b}	1,05±0,02 _{ab}	41,46±0,03 _b	4,49±0,0 _{2^c}	42,22±0,1 _{1^a}	9,82±0,03 ^c	0,40±0,0 _{2^b}	0,76±0,0 ₁	0,22±0,0 _{2^a}	TE
C	0,36±0,0 _{1^a}	1,05±0,01 _{ab}	42,41±0,04 _a	4,32±0,0 _{1^d}	41,05±0,0 _{7^c}	10,03±0,0 _{1^b}	0,36±0,0 _{1^b}	TE	0,23±0,0 _{1^a}	TE
D	0,27±0,0 _{1^b}	1,03±0,01 _b	41,25±0,06 _c	4,25±0,0 _{1^e}	41,37±0,0 _{4^b}	10,80±0,0 _{5^a}	0,39±0,0 _{1^b}	TE	0,22±0,0 _{1^a}	0,09±0,0 _{1^b}
E	0,29±0,0 _{1^b}	1,08±0,02 _a	41,34±0,04 _{bc}	4,68±0,0 _{2^b}	40,55±0,0 _{1^d}	10,79±0,0 _{3^a}	0,39±0,0 _{1^b}	TE	0,22±0,0 _{1^a}	0,18±0,0 _{1^a}

a–e: Her bir sütündeki farklı harfler, p<0,05 güven seviyesinde örnekler arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

TE: Tayin edilemedi

Palm yağı %50 doymuş ve %50 doymamış yağ asidi profiline sahiptir ve kızartmalık ürünlerde yaygın bir biçimde tercih edilmektedir (Mba vd., 2015). Yapılan bu çalışmada da patates kızartmalarının yaklaşık %50 oranında doymuş yağ içermesi firmaların kızartmalık yağ olarak palm yağı ya da hidrojenize yağ tercih ettiği söylenebilir. Palm yağı, içermiş olduğu yüksek doymuşluk sayesinde hidrojenasyon işlemi gerektirmemesi ve bu işlemle oluşabilecek trans yağların oluşmaması bu yağın kızartmalık yağ olarak tercih edilmesinde en büyük neden olarak öne çıkmaktadır.

Bu araştırma ile Gümüşhane ilindeki bazı hazır gıda restoranların satmış oldukları parmak patates kızartmalarının özellikleri incelenmiştir. Kızartmalık yağın kalite parametrelerinden olan peroksit sonuçlarına göre firmalardan sadece A firmasının değerleri TGK yönetmeliğine uymadığı ve 10 meqO₂/kg (URL–1, 2012) olan değeri aştığı belirlenmiştir. Yağ asidi sonuçları, firmaların parmak patates kızartmalarında doymuş yağ asit içeriği yüksek yağları tercih ederek kızartma ile oluşabilecek trans yağ oluşumunu engelledikleri belirlenmiştir. Firmalardan alınan örnekler üzerinde yapılan duyuşal değerlendirmede ise, C firması dışındaki firmalarda benzer sonuçların olduğu ortaya çıkmıştır. Patates kızartması örneklerine ait kuru madde, kül, a_w, yağ, L*, a*, b* ve duyuşal verilerin, kızartmada kullanılan hammadeye ve kızartma şartlarına bağlı olarak değiştikleri söylenebilir. Hazır gıda restoranlardaki kızartmalık ürünlerin sağlık açısından oluşturdukları riskler göz önüne alındığında, ilgili kurumların bu firmalardaki denetimlerini sıklaştırmaları sağlıklı tüketim için oldukça önemlidir.

Kaynaklar

Açar M., (2011). Kızartılmış patateslerde kızartma sayısının ve süresinin kızartma yağı ve patatesteki yağ asidi kompozisyonu üzerine etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, yüksek lisans tezi, 78s.

Aniołowska M. & Kita A. (2016). The effect of frying on glycidyl esters content in palm oil. Food Chem., 203, 95–103.

Aro A., Amaral E., Kesteloot H., Rimestad A., Thamm M. & Van Poppel G. (1998). Trans Fatty Acids in French Fries, Soups, and Snacks from 14 European Countries: The TRANSFAIR Study. J Food Compos Anal., 11, 170–177.

AOAC., (2000). Analyses code 990.03, In official methods of analysis of AOAC International. Washington DC: Assoc Off Anal Chem, 17th Ed. 1(4): 26–27.

AOCS Official Method Cd 8b-90, Reapproved (2017). The American Oil Chemists' Society, Peroxide Value, Acetic Acid, Isooctane Method.

Astiasarán I., Abella E., Gatta G. & Ansorena D. (2017). Margarines and fast-food french fries: low content of trans fatty acids. Nutr., 9, 662.

Bilişi A., Çevik İ. & Şentürk A. (2002). Bazı patates çeşitlerinin derin dondurmaya elverişliliği üzerine araştırmalar. Gıda ve Yem Bilimi-Teknolojisi, 1, 12-18.

Chiou A., Kalogeropoulos N., Salta F.N., Efsthathiou P. & Andrikopoulos N.K. (2009). Pan-frying of French fries in three different edible oils enriched with olive leaf extract: Oxidative stability and fate of microconstituents. LWT - Food Sci Techno., 42, 1090–1097.

Giovanelli G., Torri L., Sinelli N. & Buratti S. (2017). Comparative study of physico-chemical and sensory characteristics of French fries prepared from frozen potatoes using different cooking systems. Eur Food Res Technol., 243:1619–1631

Jayawardena J.M.S.R., Jayasooriya L.J.P.A.P., Kulatilake M. & Madhujith T. (2014). A study on practices used in preparation of selected snacks and their trans fatty acid content. Food, Nutr Livest., Abstract No: 144.

Kayacier A., Yuksel F. & Karaman S., (2014). Response surface methodology study for optimization of effects of fiber level, frying temperature, and frying time on some physicochemical,

- textural, and sensory properties of wheat chips enriched with apple fiber, *Food Bioprocess Technol.*, 7: 133–147.
- Li X., Li J., Wang Y., Cao P. & Liu Y. (2017). Effects of frying oils fatty acids profile on the formation of polar lipids components and their retention in French fries over deep-frying process. *Food Chem.*, 237, 98–105.
- Mba O.I., Dumontn MJ. & Ngadinn M. (2015). Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. *Food Biosci.*, 10, 26–41.
- Rababah, T. M., Yücel, Y., Ereifej, K. I., Alhamad, M. N., Al-Mahasneh, M. A., Yang, W., Muhammad, A. H. & Ismaeal, K., (2011). Effect of grape seed extracts on the physicochemical and sensory properties of corn chips during storage. *J Am Oil Chem Soc.*, 88: 631–637.
- Ramasawmy G., Goburdhun D. & Ruggoo A. (1999). Effects of different preparation technologies on proximate composition and calorie content of potato products. *Sci Technol – Res.*, 4, 181-194.
- Santos C.S.P., Molina-Garciaa L., Cunhaa S.C. & Casala S. (2018). Fried potatoes: Impact of prolonged frying in monounsaturated oils. *Food Chem.*, 243, 192–201.
- URL-1, (2012). Türk gıda kodeksi bitki adi ile anılan yağlar tebliği, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120412-7.htm> (12.04.2012)
- Yüksel F., (2014). Bayat ekmeğin kızartılmış buğday ve mısır cipsinde kullanımı. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi.
- Yüksel F. (2017). Effect of powder of macaroni boiling water (by-product) on textural, oil uptake, physico-chemical, sensory and morphological properties of fried wheat chips. *J Food Meas.*, 11: 290–298.
- Yüksel F., Akdoğan H.B. & Çağlar S. (2018). Keten tohumu ile zenginleştirilmiş eriştelerin fizikokimyasal, duyusal, pişme özellikleri ve yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi. *GIDA*, 43 (2): 222-230.



Bazı Sabit Süt Sağım Tesislerinde Kullanılan Vakum Pompalarının Kurulu Elektrik Gücünün İncelenmesi

Taner Akbaş¹, Mustafa Çetin², Ahmet Fatih Hacıyusufoğlu^{1*}

¹ Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın Meslek Yüksekokulu, Aydın, Türkiye

² Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Söke İşletme Fakültesi, Aydın, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 1 Kasım 2018 ve Kabul Tarihi 3 Aralık 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.477235)

Öz

Çalışmada, Türkiye’de tarımsal kalkınma destekleriyle kurulmuş 289 süt sağım tesisine ait, sağım sistemi deneme raporları incelenmiştir. Tesisler; çalışma vakum basıncı, vakum pompasının çalışma basıncında verdiği debi, vakum pompasının çalışma basıncında vermesi beklenen debi, vakum pompasının tahrikinde kullanılan kurulu elektrik motoru gücü gibi bazı değerler bakımından incelenmiştir. Çalışma sonucunda işletmelerin yaklaşık %50’sinde 4 kW, %23’ünde ise 3kW geri kalanında ise 2.2 kW’lık kurulu elektrik motor gücü kullanıldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte seçilen vakum pompalarının ürettikleri debi miktarlarında %311’e varan oranlarda kapasite fazlasına sahip oldukları görülmüştür. İncelenen işletmelerin %57’si ihtiyaç duyulan debinin %20’sinden daha fazla kapasiteye sahiptir. Fazla kapasiteye sahip olan 164 işletmede yaklaşık 120 m³/min hava fazladan vakumlanmakta ve bu hava debisi için yıllık yaklaşık olarak 300 MW enerji boşa harcanmaktadır. Özellikle, modern ölçekli yeni tesislerin kurulmasıyla birlikte hayata geçirilebilecek değişken debili vakum pompalarının kullanımı ile bu gereksiz enerji tüketiminin azaltılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Süt sağım tesisi, süt sağım makinası, vakum pompası,

An Analysis of the Installed Electric Power of the Vacuum Pumps Used at Some Milking Parlours

Abstract

This study analyzes the test reports for the milking systems of 289 milking entities established with the aid for agricultural development in Turkey. The entities have been examined in terms of certain values, such as the operating vacuum pressure, the flow provided by the vacuum pump in the operating pressure, the flow expected to be provided by the vacuum pump in the operating pressure, and the installed electric power used for driving the vacuum pump. The study results showed that nearly 50% of the entities use 4 kW installed electric engine power, while 23% use 3 kW, and rest of the others use 2.2 kW of the same. However, the flow amounts produced by the selected vacuum pumps have up to 311% surplus capacity. Among the examined entities, 57% have a capacity of 20% more than the required flow. Approximately 120 m³/min air is vacuumed in excess at the 164 entities with surplus capacity. It is estimated that approximately 300 MW energy is consumed annually for the air flow generated in excess. It is thought that with the establishment of new modern facilities this unnecessary energy consumption can be reduced with the use of variable flow vacuum pumps.

Key words: Milking parlour, milking machine, vacuum pump

1. Giriş

Süt sığırcılığı işletmeleri elektrik enerjisinin yoğun kullanıldığı tarımsal işletmelerdendir. Bu işletmelerde önde gelen enerji tüketicisi ise, sağım sisteminin kalbi olan vakum pompalarıdır (Holmes, 2014). Süt işletmesinde toplam elektrik tüketiminin yaklaşık %20'sini tek başına vakum pompası tüketmektedir (Sanford, 2004; Pressman, 2010). Vakum pompaları sağım sırasında ve sağımdan sonraki sistemin temizlenmesi sırasında sürekli olarak sabit devirde bir elektrik motoru tarafından tahrik edilmektedir. Sistemde oluşan fazla vakum ise, vakum regülatörü vasıtasıyla dışarıdan sistem içine serbest hava alınarak aynı seviyede tutulmaktadır. Vakum pompalarının sürekli olarak sabit devirde çalışması, vakuma ihtiyaç olunmadığı durumlarda da elektrik tüketilmesine sebep olmaktadır (Anonim, 2012). Vakum pompalarına bağlanan elektrik motorları, yüksek vakum gücü gerektiren yıkama işlemine göre seçilir. Sağım sırasında ise, yıkamaya göre daha az vakum dolayısıyla daha az güce ihtiyaç duyulmaktadır (Anonim, 2012; Holmes, 2014).

Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre, süt sağım tesisi sayısı 2006-2013 yılları arasında 2611 adet artış göstermiştir. Çalışma kapsamında, bu tesisler içinden kırsal kalkınma destekleriyle kurulan 289 işletmeye ait deney raporları incelenmiştir. Çalışma ile, ISO standartlarına uygun olarak kurulan tesislerin bazı teknik özellikleri ile vakum pompası ve kurulu elektrik motoru gücü değerlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal

Çalışmanın materyalini Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Bölümü tarafından 2006-2013 yılları arasında kuru koşullarda ISO 5707 standartlarına göre denemesi gerçekleştirilen 289 adet büyükbaş süt sağım tesisine ait deneme raporları oluşturmaktadır. Deneme raporlarında, işletmenin adresi, sağım sistemine ilişkin sağım ünitesi sayısı, sağım durağı tipi, süt hattının konumu, regülatör tipi, vakum pompası tipi, kullanılan elektrik motoru/motorları özellikleri, vakum hattı, süt hattı ve yıkama hattına ilişkin boyutsal bilgiler gibi yapısal özelliklerinin yanı sıra, kuru koşullarda elde edilmiş çalışma vakum basıncı, vakum pompasının hava kapasitesi, nabız aygıtı çalışma karakteristikleri gibi sistemin çalışma performansını ortaya koyan değerler yer almaktadır. Bu çalışmada, çalışma (işletme) vakum basıncı, süt hattının hayvanların durduğu zemine göre konumu, vakum pompasının ölçülen ve hesaplanan hava kapasitesi, işletmelerin kurulu bulunduğu rakım aralıkları ve vakum pompasının tahrikinde kullanılan elektrik motoru kurulu gücü değerlerine yer verilmiştir.

3. Yöntem

Sağım sisteminin ana enerji tüketicisi olan vakum pompası, vakum pompası büyüklüğünde başlıca etkisi olan rakım, ünite sayısı ve çalışma vakum basıncı verileri sınıflandırılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, çalışma vakum basıncı seçiminde önemli bir parametre olan süt hattının konumu da incelenen veriler arasında yer almıştır.

Seçilecek vakum pompasının gücü, işletmenin bulunduğu yerin deniz seviyesinden olan yüksekliğine bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle işletmelerdeki vakum pompası kapasiteleri 0-300 m, 301-700 m, 701-1200 m ve 1201-1600 m

olmak üzere 4 ana rakım grubunda incelenmiş olup, çalışma vakum basıncına göre ayrıca sınıflandırılmıştır.

Çalışma basıncında ihtiyaç duyulan vakum pompa debisi büyüklüğü ISO 5707:2007 standardına göre hesaplanmış ve tesiste ölçülen değerler ile karşılaştırılmıştır (Anonim, 2007). Bilindiği üzere pompalarda, zamanla meydana gelen aşınmalar, elektrik akımındaki dalgalanmalar, meteorolojik koşullar, malzeme kalitesi, vb. sebeplerden dolayı performans her zaman aynı olamamakta ve bu da sağım işlemini etkileyebilmektedir. Çalışmada, olması muhtemel bu kayıplar da dikkate alınarak ihtiyaç duyulan debi ile üretilen debi arasında %20 fazladan fark kabul edilebilir sınır değer olarak kabul edilmiş olup, bu sınır değerinin (%20'nin) üzerinde üretilen debi ihtiyaç fazlası debi olarak nitelendirilmiştir.

Vakum pompası için kurulu elektrik motor gücü bilgileri etiket verilerinden alınmıştır. Kurulu elektrik motor gücü değerlerinden yararlanarak, ünite başına ihtiyaç duyulan kurulu elektrik motoru gücü, 1 l/min hava üretilmesi için gerekli kurulu elektrik motor gücü (W) değerleri sunulmuştur. Birim hava debisi için kurulu elektrik gücü hesaplanırken, fazla kapasiteye sahip olmayan sistemlere ait vakum pompa debileri ve kurulu elektrik gücü değerleri dikkate alınmıştır. İncelenen veri kümelerinde minimum, maksimum ve ortalama değerlerinin yanı sıra standart sapma değerleri de verilmiştir.

4. Bulgular ve Tartışma

İncelenen işletmelerdeki süt sağım tesislerine ait vakum pompalarının tahrikinde kullanılan elektrik motoru kurulu güçlerinin tesiste bulunan sağım ünitesi sayısına göre dağılımı Çizelge 1'de sunulmuştur.

Kurulu elektrik motor gücü dağılımları incelendiğinde, çalışmaya konu olan 289 tesisin 148'inde 4 kW'lık, 67'inde 3 kW'lık, 28 tanesinde 2,2 kW ve geri kalan kısmında ise 5,5-45 kW'lık kurulu elektrik motor gücü bulunmaktadır. İşletmelerde vakum pompası tahrikinde kullanılan elektrik motorlarının %84,1'i 4 kW ve altında anma gücüne sahiptir. İşletmelerin yaklaşık %62'sinin 8 ile 12 arası üniteye sahip olduğu çizelgeden anlaşılmakta olup, tesis ortalaması 11,4 ünite (Çizelge 1).

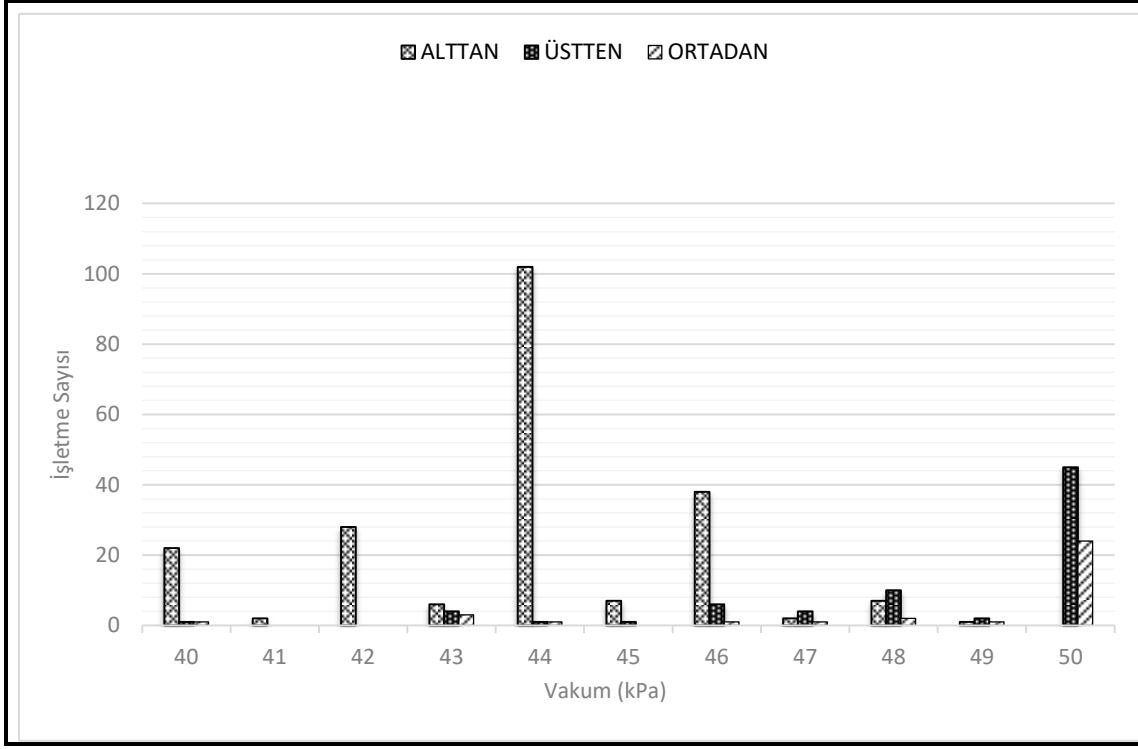
İhtiyaç duyulan elektrik motorundan büyük güçte kurulacak sistemlerin hem ilk kurulum maliyetleri hem de işletme maliyetleri yüksek olmaktadır (Anonim, 2016a). Türkiye'de sağım sistemlerinde yaygın olarak kullanılan 3 ve 4 kW'lık güce sahip elektrik motoru fiyatları incelendiğinde, 4 kW'lık elektrik motorunun perakende satış fiyatının 3 kW'lık elektrik motoruna göre %18-23 daha pahalı olduğu görülmektedir. (Anonim, 2016b).

İşletmelerde sağım/yıkama da tercih edilen vakum basıncı ve vakum hava kapasitesi, ihtiyaç duyulan elektrik motoru gücü üzerine etkili parametrelerdendir. Sistemde firma tarafından önerilen ve uygulanan vakum değeri süt hattının konumuna göre değişiklik göstermekle birlikte, sağım sırasında hayvana meme sağlığına zarar vermeyecek değerlerde olması gerekmektedir.

Süt hattının konumuna göre tesislerin vakum basınç değerlerinin işletme sayılarına göre dağılımı Şekil 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Vakum pompası için birim kurulu elektrik motor gücü (W) değerlerinin ünite sayılarına göre dağılımı

Motor Gücü (kW)	Tesis Sayısı	Dağılım (%)	Sağım Ünitesi Sayısı															
			4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	24	30	100
2,2	28	9,7	2	6	5	1	9		4	1								
3	67	23,2	3	7	14	1	14	2	16	9			1					
4	148	51,2		2	11	1	25	4	65	26	5		7		2			
5,5	17	5,9					1			1		1	5		7	2		
6	3	1,0													3			
7,5	11	3,8							3					1	6	1		
8	12	4,2											2		2	6	2	
15	1	0,3													1			
45	2	0,7																2
Toplam	289	100	5	15	30	3	49	6	88	37	5	1	15	1	21	9	2	2
	Dağılım (%)		1.73	5.19	10.38	1.04	16.96	2.08	30.45	12.80	1.73	0.003	5.19	0.003	7.27	3.11	0.69	0.69



Şekil 1. Süt hattının konumu ve anma vakum basıncı değerlerine göre tesislerin dağılımı

Şekil 1’de görüldüğü gibi, incelenen sağıım sistemlerinin yaklaşık %74’ünde (215 adet) alttan süt boru hattı tercih edilmiştir. Alttan süt boru hatlı işletmelerde çoğunlukla 40 - 46 kPa; üstten veya ortadan hatlı sistemlerde ise 47-50 kPa arası sağıım vakumunun tercih edildiği görülmektedir. Presmann (2010), Ludington ve ark. (2004)’nın yaptıkları çalışmalarına yaptığı atıfta, vakum pompasının veriminin yüksek vakumlarda daha düşük olduğu; bu nedenle, daha düşük vakumlarda yapılacak sağıımın, enerji tüketiminde azalma sağlayacağını belirtmektedir. Bilgen ve Öz (2008) çalışmalarında, tesislerde süt boru hattının üstte veya ortada olması durumunda, altta olmasına göre 2 kPa daha yüksek vakum basıncı gereksinimi oluşturmakta olduğunu, ayrıca alttan süt hatlı sistemlerde 40-42 kPa sağıım basıncının tercih edilebileceğini ifade etmektedirler. İncelenen işletmeler içinde alttan süt boru hatlı olup da 42 kPa üzerinde sağıım yapan 163 adet tesis bulunmaktadır. Sağıım sisteminin alttan süt borulu olarak tasarlanması daha düşük vakum basınçlarında sağıım yapılmasına olanak sağlar. Düşük vakum değerlerinde gerçekleştirilebilecek bir sağıım ile daha düşük elektrik tüketimi değerlerine ulaşmak mümkün olacaktır.

İncelenen 289 sağıım sistemine ilişkin, sağıım ünitesi başına hesaplanan ve ölçülen vakum hava kapasitesi (l/min), debi bakımından vakum pompasının kapasite fazlası, birim debi (1 l/min) için ihtiyaç duyulan kurulu güç, ünite başına düşen kurulu elektrik gücü verileri Çizelge 2’de sunulmuştur.

VB (kPa)	RAKIM (m)	İDD l/min.Ünite			VPÜD l/min.Ünite			Debi Kapasite Fazlası (%)			İDKG W/l/min			Kurulu Güç kW/Ünite		
		Min	Ort (SS)	Maks	Min	Ort (SS)	Maks	Min	Ort (SS)	Maks	Min	Ort (SS)	Maks	Min	Ort (SS)	Maks
40	0-300	74	97(18)	148	105	204(85)	401	17	108(74)	311	1,65	2,11(0,31)	2,63	0,18	0,42(0,15)	0,75
	301-700	92	92(0)	92	155	167(17)	179	67	81(19)	94	2,09	2,26(0,23)	2,43	0,38	0,38(0)	0,38
	701-1200	86	92(4)	93	149	191(53)	262	60	108(54)	181	1,98	2,39(0,45)	2,86	0,31	0,47(0,19)	0,75
	1201-1600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	0-300	80	95(21)	109	103	155(74)	208	29	60(43)	90	1,81	2,01(0,29)	2,22	0,23	0,30(0,10)	0,38
	301-700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	701-1200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1201-1600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	0-300	62	102(25)	172	100	151(57)	318	11	49(40)	154	1,57	2,32(0,45)	3,57	0,23	0,34(0,10)	0,55
	301-700	92	111(27)	151	119	166(76)	278	27	44(27)	85	1,83	2,07(0,26)	2,40	0,22	0,35(0,17)	0,60
	701-1200	67	112(24)	159	101	151(74)	356	0	33(41)	123	1,81	2,24(0,50)	3,57	0,20	0,34(0,17)	0,80
	1201-1600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	0-300	90	107(17)	147	94	192(109)	418	0	75(80)	184	0,99	2,53(2,17)	8,02	0,22	0,38(0,22)	0,75
	301-700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	701-1200	127	127(-)	127	302	302(-)	302	139	139(-)	139	1,24	1,24(-)	1,24	0,38	0,38(-)	0,38
	1201-1600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	0-300	85	107(12)	134	93	160(40)	270	6	48(28)	119	1,43	2,53(0,39)	3,69	0,25	0,40(0,12)	0,67
	301-700	93	112(16)	142	117	140(18)	160	13	26(9)	34	2,14	2,47(0,26)	2,76	0,25	0,35(0,07)	0,40
	701-1200	91	116(14)	149	108	140(27)	199	1	20(15)	54	2,17	2,76(0,32)	3,39	0,25	0,39(0,09)	0,67
	1201-1600	88	123(20)	182	93	146(35)	265	1	18(13)	46	2,16	2,75(0,28)	3,23	0,27	0,40(0,11)	0,80
45	0-300	88	105(10)	113	121	136(16)	156	12	30(13)	44	2,07	2,50(0,24)	2,65	0,25	0,34(0,06)	0,40
	301-700	115	115(-)	115	147	147(-)	147	28	28(-)	28	2,72	2,72(-)	2,72	0,40	0,40(-)	0,40
	701-1200	99	99(-)	99	113	113(-)	113	14	14(-)	14	2,21	2,21(-)	2,21	0,25	0,25(-)	0,25
	1201-1600	119	119(-)	119	135	135(-)	135	13	13(-)	13	2,97	2,97(-)	2,97	0,40	0,40(-)	0,40

Çizelge 2. Çalışma vakum basıncı ve tesisin kurulu bulunduğu işletme rakım değerlerine göre hava kapasitesi ve güç tüketimi özellikleri

VB: Vakum basıncı;
İDD: Ünite başına hesaplanan vakum hava kapasitesi;
VPÜD: Ünite başına vakum pompasının ürettiği ölçülen vakum hava kapasitesi,
İDKG: 1 l/min debi için ihtiyaç duyulan kurulu güç, SS: Standart sapma

VB (kPa)	RAKIM (m)	İDD I/Ünite			VPÜD I/Ünite			Kapasite Fazlası (%)			İDKG W / l/min			Kurulu Güç kW/Ünite		
		Min	Ort (SS)	Maks	Min	Ort (SS)	Maks	Min	Ort (SS)	Maks	Min	Ort (SS)	Maks	Min	Ort (SS)	Maks
46	0-300	89	119(23)	188	110	167(55)	308	0	40(34)	140	1,70	2,44(0,33)	3,13	0,19	0,41(0,14)	0,75
	301-700	95	115(11)	129	110	142(21)	171	4	23(15)	48	2,19	2,41(0,22)	2,73	0,30	0,34(0,04)	0,40
	701-1200	102	125(11)	138	113	145(23)	183	0	16(13)	38	2,31	2,83(0,28)	3,31	0,33	0,41(0,06)	0,50
	1201-1600	118	133(6)	135	133	141(9)	158	0	6(8)	19	2,52	2,79(0,19)	2,94	0,33	0,39(0,02)	0,40
47	0-300	111	125(24)	161	112	146(46)	210	1	15(17)	30	2,24	2,61(0,27)	2,86	0,25	0,39(0,15)	0,60
	301-700	171	171(-)	171	252	252(-)	252	48	48(-)	48	2,38	2,38(-)	2,38	0,60	0,60(-)	0,60
	701-1200	129	129(-)	129	130	130(-)	130	0	0(-)	0	2,32	2,32(-)	2,32	0,30	0,30(-)	0,30
	1201-1600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	0-300	108	139(30)	197	108	153(33)	200	0	10(10)	32	2,40	3,30(0,65)	4,55	0,30	0,51(0,16)	0,75
	301-700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	701-1200	146	146(-)	146	170	170(-)	170	17	17(-)	17	2,94	2,94(-)	2,94	0,50	0,50(-)	0,50
	1201-1600	145	152(10)	159	168	175(9)	181	14	15(1)	16	2,38	2,57(0,27)	2,76	0,40	0,45(0,07)	0,50
49	0-300	107	148(36)	169	109	168(57)	222	2	12(17)	32	2,52	2,59(0,10)	2,70	0,28	0,44(0,16)	0,60
	301-700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	701-1200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1201-1600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	0-300	99	141(24)	207	122	173(40)	280	0	24(30)	145	1,15	2,59(0,50)	3,57	0,22	0,44(0,10)	0,60
	301-700	165	175(15)	185	165	185(28)	204	0	5(7)	10	2,16	2,19(0,05)	2,22	0,37	0,40(0,05)	0,44
	701-1200	123	151(20)	178	129	158(23)	182	0	5(7)	16	1,53	2,22(0,58)	2,82	0,28	0,35(0,10)	0,50
	1201-1600	156	161(9)	171	157	162(8)	171	0	0(0)	1	2,55	2,67(0,21)	2,92	0,40	0,43(0,06)	0,50

VB: Vakum basıncı;
İDD: Ünite başına hesaplanan vakum hava kapasitesi;
VPÜD: Ünite başına vakum pompasının ürettiği ölçülen vakum hava kapasitesi,
İDKG: 1 l/min debi için ihtiyaç duyulan kurulu güç, SS: Standart sapma

Çizelge 2 incelendiğinde, ünite başına ihtiyaç duyulan debi ihtiyacı basınç ve rakıma bağlı olarak artış eğilimindedir. Bununla birlikte kapasite fazlası debi, sağım vakum basıncının artmasıyla düşmekte; diğer bir deyişle, vakum pompasının yüklemesi artmaktadır. İncelenen İşletmelerin %57 sinde (164 tesiste) vakum pompası, ihtiyaç duyulan hava debisi miktarının %20'sinden daha fazla bir debi üretmektedir. Vakum pompasının %20 fazla kapasiteye kadar ürettiği hava debisi dikkate alındığında, 1 l/min hava üretimi için ortalama 2,73 W/h'lık kurulu güce ihtiyaç bulunmaktadır. 164 işletmede (olması gereken debinin %20'den de fazlasına sahip olan) üretilen toplam hava debisi büyüklüğü 78940 l/min'dir.

5. Sonuç ve Öneriler

Vakum pompasının tahrikinde kullanılacak elektrik motoru gücü, ihtiyaç duyulan debi, işletme vakum basıncı gibi değişken parametrelerden direkt olarak etkilenmektedir. Bu parametrelerin doğru seçimiyle, optimum kurulu motor gücüne karar vermek mümkün olabilir.

İncelenen tesislerin yarısından fazlasında, ihtiyaç duyulanan %20'sinin de üzerindeki miktarda hava vakumlanmaktadır. Bu vakumu üretmek için, %75 yüklenmede ve ortalama %85 verimde (IE2 Sınıfı) bir elektrik motorunun kullanıldığı varsayıldığında bu işletmelerde toplam 137 kW fazla güç tüketimi söz konusudur. Sağım işletmelerinin günde 6 saat çalıştığı (2 sağım/gün, 2 saat sağım ve 1 saat yıkma işlemi) varsayıldığında 822 kW/gün fazla güç harcanmaktadır. Bu değer, yılda yaklaşık 300 MW değerine ulaşmakta olup, işletme başına ise 1829 kW/yıl civarında ek tüketim anlamına gelmektedir. 2018 yılı elektrik enerjisi fiyatı 37 kr/kWh olarak dikkate alındığında (Ekim 2018), tesis başına yaklaşık 689 TL/yıl ek maliyet söz konusudur (Anonim, 2018). Sadece süt sağım sisteminin tahrikinde kullanılan elektrik motorlarının seçiminde gösterilecek özen ile bu maliyetlerin önüne geçmek mümkün olabilecektir.

Ayrıca, sistemin ihtiyaç duyduğu değişken hava debisi ihtiyacı karşılayabilecek yüke göre devrini ayarlayabilen sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte, mevcut ya da yeni kurulacak olan sabit sağım tesislerindeki enerjinin daha verimli kullanılabilmesi için alınabilecek tedbirler aşağıda sunulmuştur:

- Sağım sistemini kuran firma, kullandığı vakum pompasının, farklı çalışma devirlerinde ve vakum basınçlarında üretmiş olduğu debi miktarını bilmelidir. Bu vakum pompasının farklı rakımlarda üretebileceği debi değerlerine ilişkin hesaplamalar yapılarak, kurulum yapılacak tesise özgü pompa seçimine gidilmelidir.
- Vakum basıncı tercih edilirken, hayvan meme sağlığı dikkate alınmalıdır. Hayvan sağlığını etkilemeyecek şekilde alttan süt boru hatlı ve düşük vakum basınçlarında sağım tercih edilmelidir.
- Firmalar ara değerlerde vakum pompasına sahip olmalıdır. Büyük debi değerlerine sahip pompayı düşük devirlerde çalıştırmak, düşük debi değerlerine sahip pompayı yüksek devirlerde çalıştırarak dengesiz yüklenmeler hem yüksek enerji tüketimine hem vakum pompasının ömrüne olumsuz etki etmektedir.
- Fiyatı düşük olan motor, enerji tüketimi dikkate alındığında, bir işletmenin satın alabileceği en pahalı motor

olabilir (Anonim 2016c). Vakum pompası tahrikinde kullanılan elektrik motorlarının IE2 veya IE3 verimlilik sınıfında olması, işletme maliyetleri bakımından önem taşımaktadır. 2,2 kW bir motorda IE2 yerine IE3 verimlilik sınıfında bir elektrik motoru seçildiği takdirde %2,7 daha verimli bir motor seçilmiş olunacaktır. Bu değerler 3 kW güce sahip elektrik motor için %2,5, 4 kW gücündeki bir motor için ise %2,3'tür (Arslan, 2015).

- Değişken hız kontrollü sürücüler kullanılarak, elektrik motorlarının devirlerinin ayarlanması ile önemli miktarda enerji tasarrufu yapmak mümkündür (Johnson, 2006; Anonim, 2016d). Bu sistemler ile sağım esnasındaki yüklenmelere göre elektrik motoru devri ayarlanacağından %20-80 oranlarında enerji tüketiminde azalma imkanı bulunmaktadır. İşletmelerin fazladan harcadıkları elektrik tüketimleri dikkate alındığında, iyi tasarlanmış bir sistemin 2 yıl içinde kendini amorti etmesi muhtemeldir (Pressman, 2010; Anonim, 2016e; Anonim, 2016c).

Enerjinin her geçen gün çok kıymetli olduğu ve üretiminin ve depolanmasının önem kazandığı tüm sektörlerde verimli sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Önemli miktarda bir enerji tüketiminin söz konusu olduğu süt üretim işletmelerinde de her enerji tüketim noktasında, verimli, ihtiyaca göre kendini ayarlayabilen otomatik sistemlere önemli derecede rol düşecektir. Ülke genelinde 12226 (TÜİK, 2017) sabit süt sağım tesisinde yapılacak iyileştirmeler ile önemli miktarda enerji tasarrufu sağlanacağı düşünülmektedir.

Elektronik sürücü kartları ile değişken devirde yüke göre çalıştırılan elektrik motorlarıyla, aynı miktar üretim için daha az kullanılan elektrik enerjisi dolaylı olarak atmosfere salınan karbon miktarının azalmasını sağlayacaktır. Enerji konusunda dışa bağımlılığı fazla olan ülkemizde elektrik enerjisi tüketimindeki bu azalma ülke ekonomisine önemli ölçüde katkı sağlayacaktır. Bunun yanı sıra işe uygun elektrik motoru ve ona uygun sürücü seçimi de enerji verimliliğinde araştırılması gereken önemli bir etkidir.

Kaynaklar

- Anonim, 2007. ISO 5707:2007. Milking Machine Installations – Construction and Performance, <https://www.sis.se/api/document/preview/908395/>. (Erişim tarihi: 23.10.2018)
- Anonim, 2012. Energy Efficiency for Dairy Milking Equipment, Farm Energy, IOWA State University Extension and Outreach, <https://store.extension.iastate.edu/Product/Energy-efficiency-for-dairy-milking-equipment-Farm-Energy>, (Erişim tarihi: 05.04.2016)
- Anonim, 2016a. Top 10 Things a Dairy Farmer Can Do To Improve Energy Efficiency, College of Agricultural Sciences, Cooperative Extension <http://extension.psu.edu/publications/h-87>. (Erişim tarihi: 01.04.2016)
- Anonim, 2016b. http://www.empodepo.com/Elektrik-Motoru.LA_110-2.html#labels=161-2, (Erişim tarihi: 21.03.2016)
- Anonim, 2016c. http://www.eie.gov.tr/eie-web/turkce/en_tasarufu/uetm/Motor_Verimliliği_Brosuru.pdf, (Erişim tarihi: 01.03.2016)
- Anonim, 2016d. Energy-Efficiency Portfolio Evaluation Report 2012 Program Year http://www.apscservices.info/pdf/07/07-085-Tf_383_4.pdf, CADMUS. (Erişim tarihi: 04.04.2016)
- Anonim, 2016e. Energy Savings Technologies for Agriculture, Ag Energy Co-operative and Fire Fly Energy, <http://www.farmenergyonline.com/User/Docs/54%20Brochure%20EE%20Technologies%20Apr%2007.pdf>, (Erişim tarihi: 30.03.2016)
- Anonim, 2018. <http://www.epdk.org.tr/Detay/Icerik/3-1327/elektrik-faturalarina-esas-tarife-tablolari>, (Erişim tarihi: 22.10.2018)
- Arslan, F., 2015. IE3 Sınıfı İndüksiyon Motorlarda Enerji Tüketimi, Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi Cilt 3, Sayı. 1-3.
- Bilgen, H., ve Hülya Öz, 2008. Süt Sağım Makinaları, Makinalı süt sağım tekniği eğitim sunumları, EÜZF Tarım Makinaları Bölümü Çalıştaylar Dizisi No:12.
- Holmes, A.H., 2014. The Importance of Accurate Savings Estimates When Deciding to Install a Milking Vacuum Pump Variable Speed Drive, Ensave, <http://www.mnproject.org/resourcecenter/Vacuum%20Pumps%20Importance%20of%20Savings%20Estimates.pdf>. (Erişim tarihi: 25.04.2014)
- Johnson, D.I., 2006. Opportunities for Conserving Energy and Saving Money in Dairy Operations, Michigan Dairy Review, https://msu.edu/~mdr/reprints/April06/MDR_reprint_april06_opportunities.pdf, (Erişim tarihi: 01.04.2016)
- Ludington, David, Eric Johnson, 2004. James Kowalski, Anne Magem and Richard Peterson. Dairy Farm Energy Efficiency Guide. Ithaca, NY: DLTech, Inc.
- Pressman, A., 2010. Dairy Farm Energy Efficiency https://attra.ncat.org/attra-pub/farm_energy/dairy_energy.html. (Erişim tarihi: 06.04.2016)
- Sanford, S., 2004. Energy Conservation on The Farm: Vacuum Systems (A3784-5). <https://learningstore.uwex.edu/Assets/pdfs/A3784-05.pdf>, (Erişim tarihi:18.10.2018)
- TÜİK, 2017. Tarımsal Alet ve Makine İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=85&locale=tr>, (Erişim tarihi: 18.10.2018)



Use of Colors and Music in a Store Atmosphere

Rana Özyurt Kaptanoğlu^{1*}

¹ İstanbul, Turkey

(This article is presented orally in International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering)

(First received 3 October 2018 and in final form 3 December 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.466987)

Abstract

In this study the use of colors and music has been analyzed with respect to their demographic properties. For this reason face to face survey method has been used to 100 clients at a shopping mall in İstanbul, Şişli. Acquired data has been analyzed with variance and t test analyses. In the end the study showed that there is a meaningful relationship with people who pay attention to colors and music at a store atmosphere and their education status. Further analyses also showed that there is a meaningful relationship with Gender and Music, Income, Profession and the use of colors.

Key words: Client, Store Atmosphere, Color, Music

1. Introduction

Store atmospheres are a unity of psychical properties which create emotional effects on clients. Store atmospheres fits in the designing discipline called “atmosferics” by effecting the emotional and cognitive reactions especially instincts or reaction or unplanned desire to shop. It is a known fact that colours have a huge psychological effect on human beings. Colors have to be used in a planned and correct way. Some results of already conducted studies. It is a known fact that colours have a huge psychological effect on human beings. Colors have to be used in a planned and correct way. Some results of already conducted studies:

- Yellow; invites customers with its warm and friendly effect.
- Green and tones of blue; makes clients stay longer with their calming effects.
- Dark colors; creates the perception of the store being physically smaller.
- Light Colors ; creates a larger and wider store image
- Bright Colors; not particularly used since it would tire the clients. But often used in stores that sell children products.

There are some points when using music in a store which are:

- Choosing a song that complies with the store

- And not repeating the same song over and over again

High paced songs evokes the clients and positively effects the decision process

2. Literature

The word atmosphere is usually used to describe the quality in the environment (Kotler, 1973). Kotler has divided atmosphere in two which are targeted and perceived atmospheres.

Targeted atmosphere is the unity of sensory properties in an artificial environment. Targeted atmosphere is classified in 4 elements which are auditory , visual, olfactive and textular.

Perceived atmosphere is the perception of this environment by the clients. Consumers reactions to perceived atmosphere are learned and partially formed by culture. The atmosphere is considered succesful if the targeted and perceived atmospheres are close (Dursun, vd., 2013).

The impressions of the potential clients are firstly effected before entering thanks to the factors such as appearance and the entrance and than it continues thanks to the factors inside .(Fettahlioğlu, 2014). Research suggests that the setting has a way of social communication and that the stores have their own personalities and social images and the social identity of a certain store can be transferred thanks to their setting.

A social image of a store depends on their style and appearance rather than its price, transportation etc .Experts suggest that the atmosphere and image leads to a relationship with

¹ Corresponding Author: İstanbul, Turkey, ranaozyurt77@gmail.com.tr

the perception of goods and services. Store atmospheres are important parts that differentiates retail stores and effects consumer properties (<http://tantalosmaket.blogspot.com.tr>).

Studies show that warm colors psychologically have different effects than fresh colors. e.g. red and warm colors increase blood pressure and respiration rate. If these results gets applied to retail stores ; it would be logical to think these colors would effect clients more. Fresh colors in contrast can create anxiety as in expensive goods. Use of warm colors to create a thrill would be safer (Levy ve Weitz, 2001).

Music which has a large Area of utilisation which ranges from the treatment of psychological illnesses to motivation of employees at work is being used also at stores. The right hemisphere of the human brain perceives events and objects via intuition. Thanks to this people record events or objects faster. Deducting from this the display done with music would be more effective than a verbal one. Music can create a faster perception of the displayed product or object for the clients (Orel, 2005).

Colours in store can effect the judgement of clients on store atmosphere which effects , whether or not they visit the store, how much time to spend and how much money they will spend (Ailawadi, 2004).

It is found out that a nice music reduces the psychological cost, a nice physical order reduces economic and psychologic cost (Yücel ve Yücel, 2012).

3. Procedure of the Study and Hypothesis

The data obtained from the study are acquired measuring the social demographic properties with “yes” or ”no” questions about colors and music use in a store environment with a 100% survey method in order to get a general opinion about the use of colors and music in a store environment. The surveys applied, with a convenience sampling method, to 100 applicants via face to face interview. The weakness of convenience sampling method is how well it represents the groundmass. (Özmen, 2007).

- H1: Use of colors and music in stores differentiates in correlation with the clients socio-demographic properties.
- H2: Use of colors and music in stores doesn't differentiate in correlation with the clients socio-demographic properties.

4. Results

Applicants 9% are in between ages 19-24 80% are in 25-44 11% are in 45-64 and 94% of them are women and 7% are men. Education status is 9% of them are university graduates, 19% are high school grads, 22% are middle school grads and 39% are elementary school grads. 7% are literate 4% are non-literate.

Table 1: Clients Socio-Demographic Properties

		n	%
Age	19-24	9	9
	25-44	80	80
	45-64	11	11
Gender	Female	93	93
	Male	7	7
Education Status	Non-Literate	4	4
	Literate	7	7
	Elementary School Graduate	39	39
	Middle School Graduate	22	22
	High School Graduate	19	19
	University Graduate	9	9
Income	Very Bad	5	5
	Bad	13	13
	Middle	54	54
	Good	28	28

Profession	Officer	20	20
	Worker	26	26
	Self employed	21	21
	Housewife	33	33

Table 2. The frequency of clients shopping at stores and paying attention to colors and music

		n	%
How often do you shop at stores?	Each Day	7	7
	More than once a week	2	2
	Once a week	1	1
	More than once in a month	88	88
	Once a month	1	1
	Less	1	1
Do you pay attention to music playing while you shop at the store?	Yes	54	54
	No	46	46
Do you pay attention to use of colors when you shop at the store?	Yes	58	58
	No	42	42

It is noticed from the data from table that 88% of clients shop more than once a month. And while 54% pays attention to music

playing at the store 46% doesn't and 58 % pays attention to the use of color while 42% doesn't.

Table 3. T test and variance analyses results according to socio-demographic properties

		Color Usage	Music Usage
Age		1,555	1,570
	p	,062	,152
Gender	t	1,414	1,709
	p	,995	,008
Education status		1,529	1,145
	p	0,004	,001
Income		1,372	1,452
	p	0,000	,320
Profession		1,959	1,412
	p	0,002	,120

As it can be seen on the table there is no meaningful relationship between age and use of music and colors in stores. Eventhough there is no meaningful relationship between gender and use of colors there is a meaningful relationship with use of music. When analysed education status variable we see that there is a meaningful relationship with the use of both colors and music. When we analysed Income we see a meaningful relationship with colors but not music. As the last variable of the study there is a meaningful relationship between profession and use of colors.

5. Conclusion

Colors, settings and music played at enterences and/or inside of stores are elements thought to make passing time more enjoyable. For example we don't realize how time flies by when we visit some stores and have fun but it is possible to see the complete opposite of this. That's why one must tackle store atmosphere with great importance. According to the result of the study most of the clients are between ages 25-44, has an education status at an elementary and middle school level and have a mid-ranged income. 88% of clients shop more than 1 store in a month, 54% pays attention to the music in the store, 58% pays attention to colors. It is deduced from the study that there is no meaningful relationship between the age and the colors and music that are used to create the store atmosphere. The study showed that there is no meaningful connection between gender and use of colors. But it shows that there is a meaningful connection between education status, income, profession and use of music and colors in stores. It also shows that there is a meaningful relationship between gender, education status and use of music.

References

- [1] Ailawadi, K. L. (2004). Understanding Retail Branding: Conceptual Insights And Research Priorities. *Journal Of Marketing* , 80, 331-342.
- [2] Akaydın, H. (2007). *Perakende Mağaza Atmosferinin Müşterilerin Satın Alma Kararı Üzerindeki Rolü: Eskişehir İlindeki Alışveriş Merkezi Müşterileri İle Bir Araştırma*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Anabilim Dalı Pazarlama Bilim Dalı.
- [3] Arnold, S. J., Handelman, J., Tigert, D. J. (1996). Organisational Legitimacy And Retail Store Patronage. *Journal Of Business Research* , 3 (35), 229-239.
- [4] Arslan, M. (2004). *Mağazacılıkta Atmosfer*. İstanbul: Derin Yayınları.
- [5] Baker, G., Parasuraman, D. A. (1994). The Influence Of Multiple Store Environment On Quality Inferences And Store Image. *Journal Of Academy Of Marketing Science* , 22 (4), 328-339.
- [6] Bitner, M. J. (1992). Servicescapes: The Impact Of Physical Surroundings On Customers And Employees. *Journal Of Marketing* , 57-71.
- [7] Dursun, T., Oskaybaş, K., & Gökmen, C. (2013). Mağaza Atmosferinin İçgüdüsel Satın Almaya Etkisi Ve Hazır Giyim Sektöründe Bir Araştırma. *Marmara Üniversitesi İ.İ.B. Dergisi* , 35 (2), 1-28.
- [8] Fettahlıoğlu, S. (2014). Tüketicilerin Mağaza Atmosferinden Etkilenme Düzeylerinin Demografik Faktörler Açısından İncelenmesi. *Akademik Araştırmalar Ve Çalışmalar Dergisi* , 6 (11), 27-40.
- [9] Harris, L., Ezech, C. (2008). Servicescape And Loyalty Intentions: An Empirical Investigation. *European Journal Of Marketing* , 3 (4), 390-422.
- [10] [Http://Perakende.Org](http://Perakende.Org). (09.10.2016) Tarihinde <http://perakende.org/haber.php?hid=1203593791> Adresinden Alındı
- [11] [Http://Tantalosmaket.Blogspot.Com.Tr](http://Tantalosmaket.Blogspot.Com.Tr). *Mağaza Atmosferi*. 30.08.2016 Tarihinde [Http://Tantalosmaket.Blogspot.Com.Tr/2011/10/Magaza-Atmosferi.Html](http://Tantalosmaket.Blogspot.Com.Tr/2011/10/Magaza-Atmosferi.Html). Adresinden Alındı
- [12] Kırkibir, F., Caçelik, M., Biçer, E. M. (2013). Mağaza Müziklerinde Ses Ve Beğenin Tüketiciler Üzerindeki Etkisi. *Gümüşhane Üniversitesi Sosyal Bilimler Elektronik Dergisi* (8).
- [13] Kotler, P. (1973). Atmospherics As A Marketing Tool. *Journal Of Retailing* , 49 (4), 48-64.
- [14] Levy, M., Weitz, B. (2001). *Retailing Management*. McGraw-Hill Company, Fourth Edition, .
- [15] Mathwick, C., Malhotra, N., Rigdon, E. (2001). Experiential Value: Conceptualization, Measurement And Application In The Catalog And Internet Shopping Environment. *Journal Of Retailing* , 39-56.
- [16] Orel, F. D. (2005). Mağaza İçinde Müzik Yayını Nasıl Olmalıdır. *Çukurova Üniversitesi İkt. Ve İd. Bil. Fak.* .
- [17] Özmen, A. (2007). *Örnekleme*. Eskişehir: Ali Fuat Yüzer (Ed.), İstatistik, 4. Baskı İçinde (167-194): Anadolu Üniversitesi Yayınları, 177s. .
- [18] Roy, A., Tai, S. (2003). Store Environment And Shopping Behaviour: The Role Of Imaginary Elaboration And Shopping Orientation. *Journal Of International Consumer Marketing* , 15 (3), 71-99.
- [19] Tombs, A. G., Mccoll-Kennedy, J. R. (2003). Customers As Spatial And Social Influencers On Other Customers In The Social-Servicescape. *Australian And New Zealand Marketing Academy Conference (ANZMAC 2003)* , 8.
- [20] Turley, L. W., Milliman, R. E. (2000). Atmospheric Effects On Shopping Behavior: A Review Of The Experimental Evidence. *Journal Of Business Research* , 193-211.
- [21] Yücel, A., Yücel, N. (2012). Mağaza İmajı İle Mağaza Sadakati Arasındaki İlişkinin Belirlenmesi: Denizli İlinde Yapılan Bir Araştırma. *Yönetim Bilimleri Dergisi* , 10 (19), 1-30.
- [22] Yüksek Bilgili, Z. (2016). Hızlı Moda Tüketicilerinin Mağaza Atmosferine Verdikleri Önemin Ölçülmesi İçin Bir Ölçek Geliştirme Çalışması: Avrasya Mağaza Atmosfer Ölçeği. *Akademik Sosyal Araştırmalar Dergisi* , 4 (30), 444-473.



Optimal Bağlantı Kriterlerine Göre Güneş Enerji Santrallerinin Şebeke Entegrasyonu ve Ada Modunda Çalışmada Kritik Yüklerin Enerjilendirilmesi

Erdin Gökalp^{1*}

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 14 Kasım 2018 ve Kabul Tarihi 6 Aralık 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.482591)

Öz

Akıllı şebeke bileşenlerinin ve yenilenebilir enerji kaynaklarının artması ile birlikte konvansiyonel şebekelere eklemeler ve iyileştirmeler yapılması kaçınılmaz olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sayısının artması ile birlikte şebeke üzerinde olan etkileri de katlanarak artmaktadır. Şebekede stabilizeyi korumak ve yenilenebilir enerji kaynaklarını optimal şekilde konumlandırabilmek için gerekli analizler gerçekleştirilmeli ve yenilenebilir enerji santrallerinin şebeke entegrasyonu bu kriterler baz alınarak sağlanmalıdır. Stabilite ve optimal konumlandırma kriterlerinin yanı sıra dikkate alınması gereken diğer bir faktör ise ada modunda çalışma ve kritik yüklerin optimal şekilde enerjilendirilmesinin sağlanmasıdır. Gerçekleştirilen çalışmada IEEE 13 baralı test sistemi bir mahalle şebekesi olarak kullanılıp güneş enerji santrali (GES) entegrasyonu gerçekleştirilmiştir. Entegrasyon esnasında optimal bağlantı noktası seçimi, gerilim regülasyonu, hat kayıplarının azaltılması ve ada modunda çalışma kriterleri göz önüne alınmıştır. Kurulan şebeke modeli ve GES modelinin entegrasyonu ile optimal bağlantı kriteri sağlanmış ve şebekede meydana gelmesi muhtemel bir arıza esnasında kritik yüklerin GES ada modunda çalışma fonksiyonu ile enerjilendirilmesi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akıllı şebekeler, güneş enerji santrali, şebeke entegrasyonu, optimal entegrasyon.

Integration of Solar Power Plants to Grid with Optimal Connection Criteria and Energization of Critical Loads in Island Mode Operation

Abstract

The improvements and additional equipment implementation demand for the conventional grids are on increase as a result of the increase of the number of renewable power plants and smart grid components. The effect of the renewable power plants on the grid are on increase exponentially as the increase on the number of the renewable power plants. In order to keep the grid stable and integrate the renewables to the grid optimally, necessary analysis have to be realized and the optimal integration criteria have to be investigated carefully. The other optimal integration factors are eligibility for island mode operation and energization of critical loads during a possible fault event along with grid stability and voltage regulation criteria. In this study, IEEE 13 bus test system is built in simulation environment as a district model along with a solar power plant (SPP) model and the SPP is integrated to existing district network. The optimal integration criteria of maintaining voltage regulation in a reasonable level, reducing line losses and the eligibility of island mode operation are investigated during the study steps. The optimal integration criteria are met as the result of the analysis on the simulated grid model and SPP integration study along with energization of critical loads during a grid blackout.

Key words: Smart grids, solar power plants, grid integration, optimal integration.

1. Giriş

Yenilenebilir enerji santrallerinin sayısının artması ve kullanılabilirliğinin yaygınlaşması ile birlikte yeni nesil şebeke yapılarına ihtiyaç duyulmaya başlanılmıştır. Yenilenebilir enerji santrallerinin sayısındaki artış yükselen yakıt fiyatları, çevresel etkilerin dikkate alınması faktörleri tarafından hızlandırılmaktadır

Mukhopadhyay ve ark. (2013). Aynı zamanda yenilenebilir enerji santralleri için gerekli olan teknolojinin ucuzlaşması da yaygınlaşmayı arttırmaktadır Pramo ve Isandar (2017). Bu fiyat düşüşü tüketici ve üreticiye maliyet düşüşü olarak yansımaktadır Rehmani ve ark. (2018). Akıllı şehir konseptinin temel bileşenlerinden olan akıllı şebeke altyapısının gerçekleştirilmesi konvansiyonel şebekelerin modernizasyonu ile

¹ Sorumlu Yazar: Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, gokalp@yildiz.edu.tr

gerçekleşecektir Atasoy ve ark. (2015). Konvansiyonel şebekelere ait bileşenlerin yeni nesil üretim teknolojileri ile uyumlu hale getirilmesi ve yeni şebeke bileşenlerinin mevcut sisteme entegrasyonun sorunsuz şekilde sağlanması önem taşımaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonu ile kapasite artışı gibi avantajlar sağlansa da kaynağın değişken olması nedeniyle stabilite problemleri ortaya çıkmaktadır Li ve ark. (2017). Ancak, sürdürülebilir bir enerji kaynağına sahip olabilmek için fosil yakıtlı üretim tesislerinin yenilenebilir enerji kaynakları ile değiştirilmesi gerekmektedir Gu (2016). Enerji üretiminde sağlanan yeni gelişmeler doğrultusunda ihtiyaç duyulan yeni nesil şebeke sistemlerine geçiş sürecinde mevcut şebekelerin ihtiyaca cevap verecek düzeye getirilmesi gerekmektedir. Yeni nesil tüketim ve üretim tesislerinin entegrasyonunda hızlı ve güvenilir haberleşme sistemi de temel ihtiyaçlardandır Yu ve ark. (2011). Bu geçiş sürecinde şebekeler yeni nesil üretim tesislerinin ihtiyaçlarına cevap verecek şekilde dizayn edilmelidir.

Yeni nesil şebekelerde ihtiyaç duyulan hız, güvenilirlik ve değişken üretime göre hızlı cevap verebilen bir altyapı dizaynı gerçekleştirilmeli ve uygulanmalıdır. Bu bağlamda, şebeke dizaynı için temel parametrelerden birisi de üretim değerleri değişken olan yenilenebilir enerji santrallerinin entegrasyonu sağlanırken bağlantı kriterlerinin incelenmesi ve optimal bağlantı lokasyonunun belirlenmesidir. Konvansiyonel santrallerin şebeke bağlantı kriterleri incelenirken dikkat edilen kapasite faktörü, kısa devre ve akım taşıma kapasiteleri, gerilim regülasyonu parametrelerinin yanı sıra hat taşıma kapasiteleri de dikkate alınmaktadır Gunkel ve Möst (2014). Yenilenebilir enerji santrallerinin şebeke entegrasyonunda ise bu parametrelere ek olarak santralin değişken üretim profilinin şebeke üzerinde meydana getireceği etkiler de incelenmelidir. Konvansiyonel santrallerle kıyaslandığında yenilenebilir enerji santralleri değişken ve kesintili üretim profiline sahiptir Yi ve ark. (2018). Değişken üretim profilleri rüzgar ve güneş verilerine göre tahmin edilebilmektedir ancak kaynağın sürekliliğinden emin olunamaması ve üretim değişimleri bu noktada dikkat edilmesi gereken faktörlerdir.

Güneş enerji santrallerinin (GES) kullanımının artması ile birlikte büyük ölçekli santrallerin yanı sıra şehir içlerinde kullanılan çatı tipi santrallerin kullanımı da yaygınlaşmaktadır. Kullanılan GESlerin yaygınlaşması ile entegrasyonun daha efektif gerçekleşmesini sağlayacak olan mikrogrid konsepti de yaygınlaşmaktadır Rahbar ve ark. (2014). Mikrogridlerin bir diğer avantajı olan hat kayıplarının azalması ise bu yaygınlaşma ile kayıpların minimal düzeye inmesidir Rahbar ve ark. (2014). Bu tip santrallerde bağlantı için yeni bir şebeke modeli uygulanması yapılması uygun olmadığından mevcut şebeke kullanılmaktadır. Mevcut şebeke üzerinde yeni eklenecek bu santrallerin sayısının artmasıyla birlikte gelecekte ortaya çıkması muhtemel problemlerin önüne geçmek adına gerekli çalışmalar yapılmalı ve bağlantı noktaları için tüm parametreler göz önüne alınarak optimal seçim gerçekleştirilmelidir.

GESlerin dizaynı ve şebeke entegrasyonunda dikkate alınması gereken ilk faktör güneş radyasyonuna göre üretim profilinin elde edilmesidir. Bu amaçla kurulum yapılacak bölgeye ait güneş radyasyonu verileri, güneşlenme süresi ve bu santralin şebeke üzerinde oluşturacağı etki incelenmelidir. Şebeke üzerinde oluşacak etki stabiliteyi bozucu etki göstermemelidir Vu ve ark. (2018). Gottwalt ve ark. (2017) ekonomik faktörleri dikkate alarak şebekede stabiliteyi sağlama yönünde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Sistemde stabiliteyi korumak adına kontrol stratejilerinin gerçekleştirilmesi ise Yan ve ark. (2017) tarafından

incelenmiştir. Entegrasyon çalışmalarında ön planda tutulan ekonomik faktörlerin yanında stabilite ve verimlilik kriterleri dikkate alınmalıdır Chen ve Zhu (2017). Elde edilen veriler ışığında alternatif bağlantı noktaları da dikkate alınarak entegrasyon çalışması gerçekleştirilmelidir. Bu aşamanın ardından ise sistemde kısa devre, yük akışı, stabilite analizleri gerçekleştirilerek optimal ve güvenilir çözüme ulaşıldığına emin olunmalıdır. Sistemde oluşacak problemler şebeke stabilitesinin yanı sıra koruma sistemini de etkileyici olacaktır Telekunta ve ark. (2017). Koruma sistemlerinde yanlış-hatalı açma yada arıza oluşması sonucunda sistemde yer alan hastane v.b. gibi kritik yüklerin beslenmesi için GES kullanımı alternatif bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Baba ve ark. (2017) kritik yüklerin dizel generatör ile GESin paralel çalışması durumunda enerjilendirme analizlerini, Usova ve Velkin (2018) GESlerin kritik yükler için kullanılmasını durumunda ekonomik etkilerini incelemişlerdir. Mizuno ve ark. (2017) ise akü, GES ve dizel generatörlerin bir arada olduğu bir kritik yük besleme sistemi sunmuşlardır. Ancak bu sistemin oluşturacağı ekonomik yükün önüne geçmek için kademeli yük atma stratejisi ise Hamdaoui ve Maach (2017) tarafından incelenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmada IEEE 13 baralı test sistemi IEEE (1992) bir mahalle modeli olarak ele alınıp seçilen baralarda güneş enerji santrali bağlantısı için optimal bağlantı noktası seçimi gerçekleştirilmiştir. Dizaynı etkileyen güneşlenme süresi ve güneş radyasyonu parametreleri simüle edilip, şebeke modeli üzerinde optimal bağlantı kriterleri göz önüne alınarak bağlantı noktası seçimi gerçekleştirilmiştir. Güneş santrali dizayn aşamasında; solar panel, modül, inverter ve transformator dizaynı gerçekleştirilip İstanbul'a ait ortalama güneş radyasyonu verileri kullanılarak IEEE 13 baralı sistemde entegrasyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar baz alınarak şebeke üzerinde, optimal bağlantı kriterlerine göre en uygun bağlantı noktası seçilip sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Elde edilen optimal bağlantı noktasında şebeke ile GESin paralel çalışma koşullarında güneş radyasyonuna göre değişken profili ile üretim değişimi incelenmiş ve GESin ada moduna çalışma koşulları incelenmiştir. Şebekede meydana gelmesi muhtemel bir arıza durumunda GESin yükleri beslemesi için gerekli yük atma prosedürü oluşturulup uygulanmış ve sistemin kapasitesi doğrultusunda yük atma stratejisi ile kritik yüklerin beslenmesi sağlanmıştır. Çalışma ile sunulan sonuçlar ve yenilikler listelenmiştir:

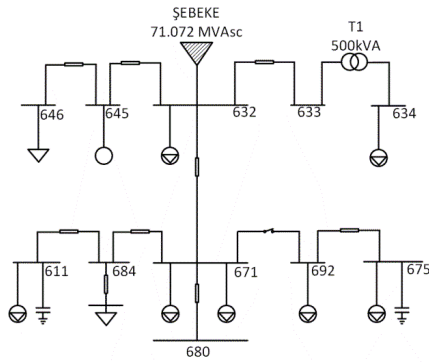
- Gerçekleştirilen çalışma ile GES bağlantı noktası seçiminde şebeke üzerinde oluşacak etkiler gerilim regülasyonu ve hat kayıplarının incelenmesi kriterleri baz alınarak incelenmiştir.
- Çalışmada yer alan kriterler GESin temel üretim parametresi olan değişkenlik fonksiyonu uygulanarak simüle edilmiştir. Gün içerisinde sürekli değişen güneş radyasyonu ve üretim profilinin şebeke bağlantı noktası seçiminde optimal konumlandırma için analizleri gerçekleştirilmiştir.
- Elde edilen sonuçlar ışığında, uygulanan analiz yönteminin hat kayıpları ve gerilim regülasyonu parametreleri göz önüne alınarak optimal konumlandırma için kullanılması sağlanmıştır.
- Senaryo tabanlı konumlandırma analizi sonrasında seçilen nokta için ada modunda GES çalışma analizi gerçekleştirilip GES in kritik yük enerjilendirme potansiyeli incelenmiştir.
- Bu çalışma ile GESlerin şebekeye olan etkisi ve kritik yük enerjilendirme potansiyelleri incelenmiş olup, senaryo tabanlı optimal bağlantı noktası seçimi belirtilen kriterlere göre

incelenmiş ve kullanılan metodoloji ile bağlantı noktası seçiminde önemli bir katkı sağlanmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmada giriş bölümünü takiben ikinci bölümde sistem metodolojisi, GES dizaynı ve şebeke parametrelerine ait değerler belirtilmiş, üçüncü bölümde simülasyonlar ve sonuçlarına ait bilgiler verilip sonuçlar incelenirken dördüncü bölümde genel çalışma sonuçlarına yer verilmiştir.

2. Sistem Metodolojisi ve Simülasyonlar

Çalışmanın ilk aşaması olarak IEEE 13 baralı test sistemi ETAP programında simülasyon amacıyla kullanılacak olan mahalle şebekesi olarak modellenmiştir. Modelleme için kullanılan yük değerleri, hat parametreleri ve transformatörler değişiklik yapılmadan test sistemi referans alınarak sisteme uygulanmıştır. Mahalle modeli olarak kullanılan IEEE 13 baralı test sistemine ait tek hat diyagramı Şekil 1’de belirtilmiştir.



Şekil 1: IEEE 13 Baralı Test Sistemi.

Şekil 1’de belirtilen 13 baralı test sisteminde yer alan 3 fazlı baralar, entegrasyon analizi için seçilen 633, 692 ve 675 nolu baralarda GES bağlantıları gerçekleştirilerek simüle edilmiştir. Bu bağlantı noktalarında yer alan yükler sabit tutulup sadece ada modunda çalışma senaryosu için yük atma fonksiyonu ile yük değerleri değiştirilmiştir. 120 kVA gücünde dizayn edilen GES, dönüştürme oranı 0.48/4.16 KV olan transformatör üzerinden ilgili baralara bağlanmıştır.

Şebeke modeli dizayn aşamasının ardından sırasıyla yük akış ve kısa devre analizleri gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlara göre GES entegrasyonu için optimal bara seçimi aşamasına geçilmiştir. GES dizaynı için gerekli parametreler simülasyon ortamına uygulanıp gerekli analizler gerçekleştirilmiştir.

2.1. Simülasyon Parametreleri

Simülasyon çalışmasında kullanılan şebeke parametreleri, hat parametreleri, yük değerleri, kapasitör değerleri IEEE 13 baralı test sisteminden alınmıştır. Sisteme ait bileşenler ve GES entegrasyonu için eklenen santral modelinin eklenmesi ile nihai model elde edilmiştir. Kullanılan şebeke modeline ait parametreler Tablo 1’de belirtilmiştir.

Tablo 1: Şebeke modeline ait parametreler

Bağlantı Barası	Gerilim (kV)	Kısa Devre Gücü (MVAsc)	X/R
632	4.16	71.072	2.864

Şebeke modeli dizayn aşamasının ardından sistemde yer alan yükler ve kapasitör parametreleri simülasyona eklenmiştir. Kullanılan yük ve kapasitörlere ait bilgiler Tablo 2’de belirtilmiştir.

Tablo 2: IEEE 13 baralı sistemde kullanılan yük modellerine ait parametreler

Yük Adı	Bağlı Bulunduğu Bara	Toplam Güç (kVA)	Kritik Yük (E/H)
Lump 1	634	494	H
Load 1	646	265	H
Lump 3	671	1329	H
Lump 4	675	971	E
Lump 5	692	227	H
Lump 6	611	188	H
Load 2	652	154	H
Lump 7	671	116	H
Lump 9	632	116	H
Motor 1	645	170 kW	H
Cap 1	611	100 kVAR	H
Cap 2	675	600 kVAR	H

Simülasyonda kullanılan IEEE 13 baralı test sisteminde frekans 60 HZ ve İngiliz ölçü birimleri kullanılmıştır. Bu yük değerleri GES ve şebekenin paralel çalıştığı senaryolarda sabit tutulmuş olup, ada modunda çalışma senaryosunda yük atma parametreleri uygulanmıştır. Ada modunda çalışma durumunda kritik yük olarak belirlenen yüklerin enerjisinin devamı yük atma fonksiyonu ile sağlanmıştır.

2.2. GES Dizayn Parametreleri

Entegrasyon çalışması için tasarlanan GES bileşenleri; fotovoltaik (PV) paneller, PV modül, inverter ve bağlantı elemanlarından oluşmaktadır. GES dizaynı için gerekli ilk adım olan PV panel dizaynı için kullanılan panel bilgisi ve parametreleri Tablo 3’te belirtilmiştir.

Tablo 3: PV panel dizayn parametreleri Kyocera (2018)

Panel Adı	Güç (W)	Isc (A)	Vdc Max (V)	Güç Toleransı (%)
KD205GX-LPU	205	8.33	600	5

PV panel dizayn aşamasının ardından istenilen güç değerine ulaşabilmek için gerekli modül dizaynı aşamasına geçilmiştir. 120 kVA güç değerine ulaşabilmek için gerekli seri ve paralel panel

sayısı ve bu panellerin oluşturduğu modüle ait bilgiler Tablo 4’de belirtilmiştir.

Tablo 4: PV modül dizayn parametreleri

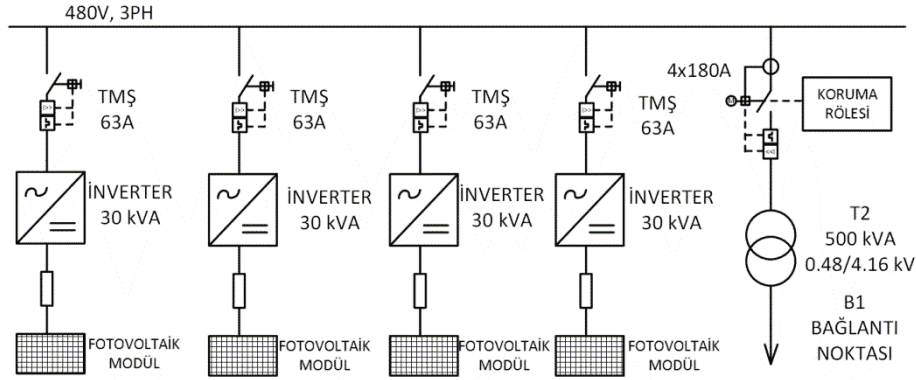
Panel Sayısı	V _{dc} (V)	P _{dc} (kW)	I _{dc} (A)
9*17=153	244.71	32.823	134.13

Tablo 5: İnverter dizayn parametreleri

DC Güç (kW)	Gerilim (V)	V _{max} / V _{min}	Tam Yük Akımı (A)	Verim (%)	I _{max} (%)
34	220	% 120 / %80	154.5	90	150
AC Güç (kVA)	Gerilim (V)	P _f _{max} / P _f _{min}	Tam Yük Akımı (A)	PF (%)	K Faktörü (%)
30	400	100 / 80	44.17	85	150

GES dizaynının son aşaması olarak inverterlerin alçak gerilim bara ile çıkış fiderine bağlanması ve trafo üzerinden 13 baralı test sistemine bağlantı gerçekleştirilmesi adımı

gerçekleştirilmiştir. GES sistemine ve bağlantı transformatörüne ait tek hat şeması Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2: GES Tek Hat Şeması.

Şekil 2’de belirtilmiş olan GES modeli, şebeke entegrasyon analizi için oluşturulan 3 senaryoyu simüle etmek için B1 bağlantı noktasından IEEE 13 baralı test sisteminde yer alan 633, 692 ve 675 nolu baralara bağlanmıştır. Her senaryo için güneşlenme süresi ve güneş radyasyonu faktörleri göz önüne alınarak şebekedeki gerilim regülasyonu ve hat kayıp parametreleri incelenmiştir.

GES modeline ait simülasyon çalışmasında yer alan dizayn aşamasının son adımı olarak İstanbul’a ait ortalama güneş radyasyonu parametreleri ve güneşlenme süreleri PV sisteme

entegre edilmiştir. Her 3 senaryoda kullanılan radyasyon parametreleri sonucunda enerji üretimi (1) ile hesaplanmıştır.

$$E_G = A_{PV} * r * H * PR \quad (1)$$

formülasyonda E_G enerji, A_{PV} toplam PV panel alanı, r PV panel verimlilik katsayısı, H ortalama solar radyasyon değeri ve PR GESe ait kayıpları içeren performans katsayısıdır. Her 3 senaryo için solar radyasyon verileri ve hesaplanmış olan güç değerleri Tablo 6’da belirtilmiştir.

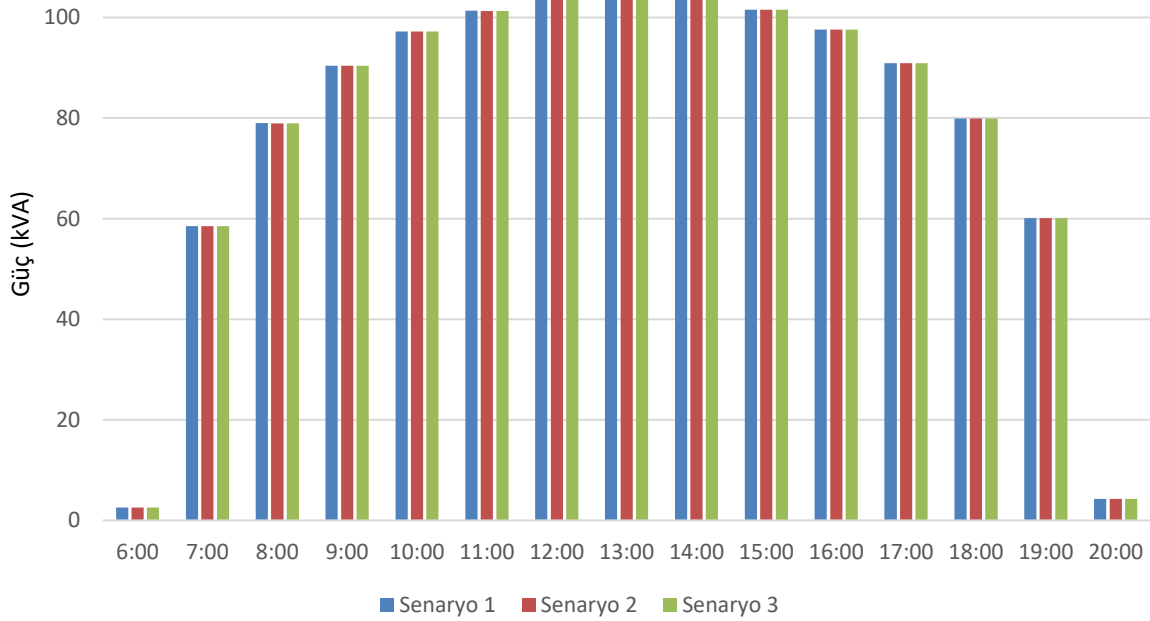
Tablo 6: Solar radyasyon ve enerji üretim değerleri

Saat	Güneş Radyasyonu [W/m ²]	Senaryo 1 Enerji Üretimi [kVA]	Senaryo 1 Enerji Üretimi [kVA]	Senaryo 1 Enerji Üretimi [kVA]
06:00	158	2.59	2.59	2.59
07:00	520	58.484	58.483	58.483
08:00	696	78.978	78.976	78.975
09:00	794	90.433	90.429	90.429
10:00	852	97.222	97.218	97.217
11:00	887	101.321	101.317	101.317
12:00	906	103.548	103.543	103.543

13:00	912	104.251	104.246	104.246
14:00	907	103.665	103.66	103.66
15:00	889	101.556	101.551	101.551
16:00	855	97.573	97.569	97.569
17:00	798	90.901	90.897	90.897
18:00	704	79.912	79.91	79.909
19:00	534	60.11	60.108	60.108
20:00	185	4.3	4.3	4.3

Simülasyon aralığı, günbatımı ve gündeğümü süresi içerisinde 06:00 – 20:00 aralığında seçilmiştir. Bu aralıktaki güneş radyasyonu ve üretim değerleri Tablo 6’da görüldüğü üzere

her 3 senaryo için hesaplanıp simülasyona entegre edilmiştir. Elde edilen üretim değerlerinin senaryolara göre değişimi Şekil 3’te gösterilmiştir.

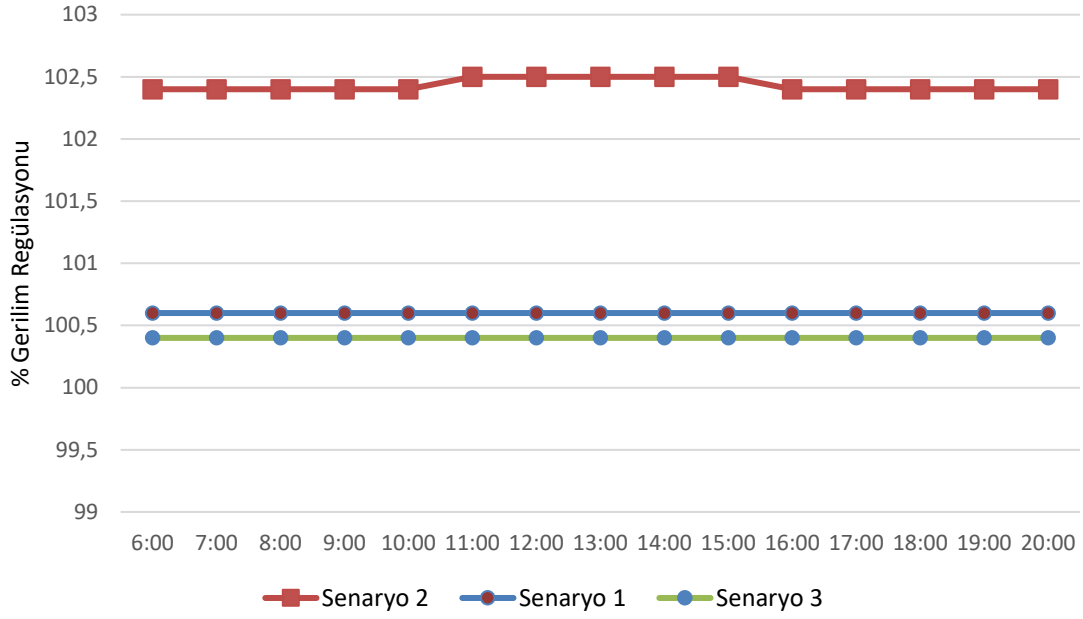


Şekil 3: GES Senaryo Tabanlı Enerji Üretim Değişimi

Bu parametrelere göre gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen gerilim regülasyonu ve hat kayıp parametreleri GES entegrasyonu için optimal bağlantı seçiminde temel kriterler olarak ele alınmıştır. Simülasyon sonuçları ve senaryolara ait sonuçlar Bölüm 3’te belirtilmiştir.

3. Test ve Sonuçlar

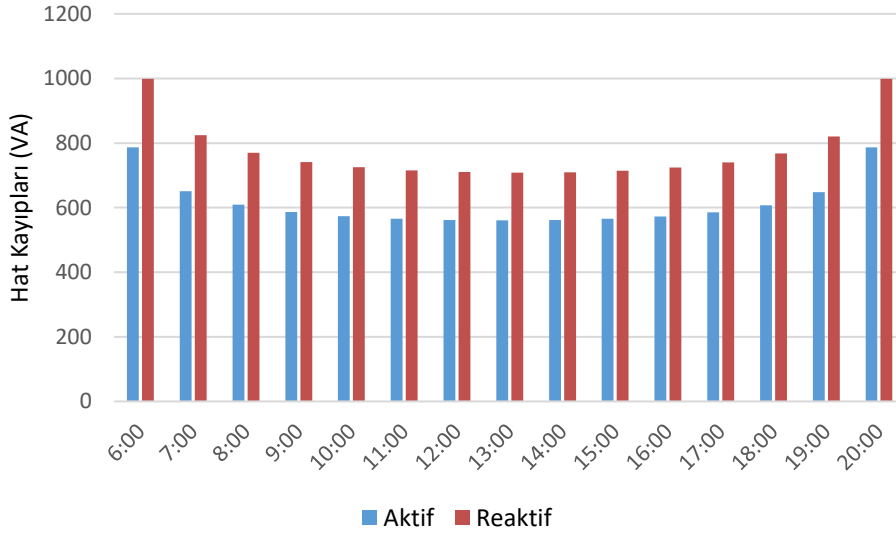
Simülasyon çalışmaları için gerekli şebeke modeli, GES modeli kurulup radyasyon dataları simülasyon modeline entegre edildikten sonra senaryo tabanlı optimizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Her 3 senaryo için ilk olarak değişken üretim parametrelerine göre şebekedeki gerilim regülasyonu izlenmiştir. Gerilim regülasyonu her 3 senaryo için de kabul edilebilir limitler içerisinde kalmış olup, değişken GES üretiminin şebeke üzerinde oluşturduğu regülasyona ait gün içi değişimi Şekil 4’de belirtilmiştir.



Şekil 4: Gerilim Regülasyonu Değişimi

Gerilim regülasyonunun stabil olduğunun doğrulanması aşamasının ardından senaryo tabanlı hat kayıplarının incelenmesi aşamasına geçilmiştir. İlk senaryoda GES 633 nolu baraya bağlanıp şebekede 633 nolu barayı besleyen iletim hattı üzerinde meydana gelen kayıpların değişimi incelenmiştir. Normal çalışma

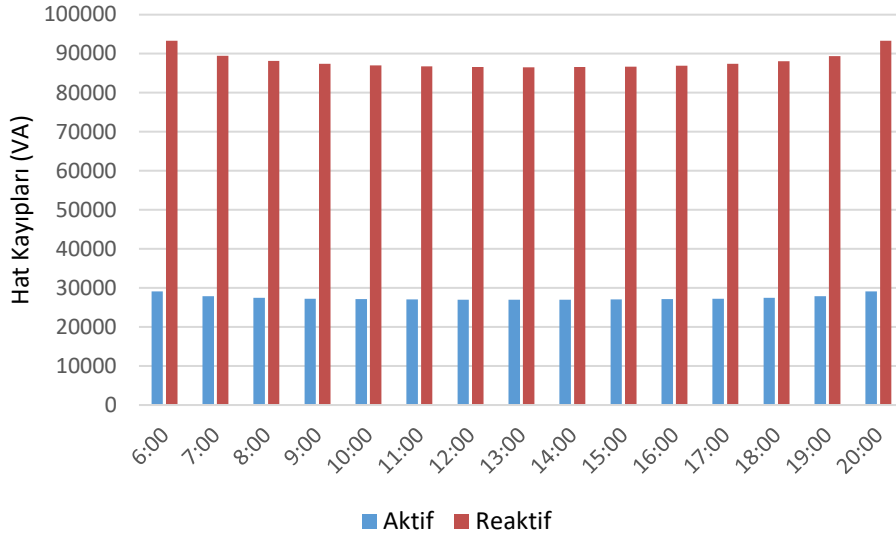
şartlarında hat üzerinde meydana gelen kayıplar 786.7 W aktif ve 998.7 VAR reaktif olarak hesaplanmıştır. Değişken üretim sonucunda elde edilen kayıplara ait gün içi değişim Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5: Senaryo 1'e ait hat kayıpları değişim grafiği

GES entegrasyonu sonucunda 633 nolu barayı besleyen hattaki gün içi toplam kayıplar 15 saatlik çalışma periyodu için 19.1 kVAh değerinden 14.9 kVAh değerine gerileyerek hatta %22 değerinde kayıpların azaltılmasını sağlamıştır. Birinci senaryoda elde edilen parametreler ışığında regülasyonun sabit olduğu ve hat kayıplarında olumlu etki olduğu gözlemlenmiştir.

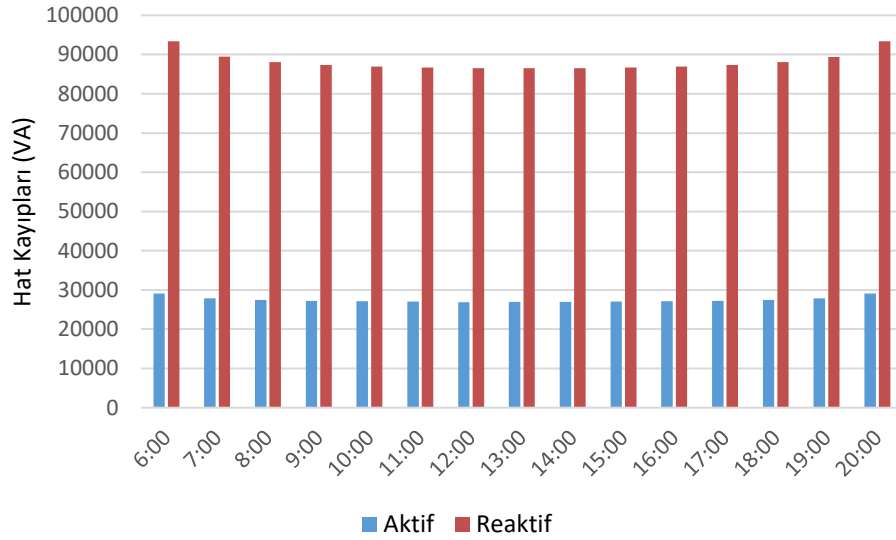
Gerçekleştirilen ikinci senaryoda GES 692 nolu baraya bağlanarak entegrasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Simülasyon sonucunda elde edilen hat kayıplarına ait değişim Şekil 6'da belirtilmiştir.



Şekil 6: Senaryo 2'ye ait hat kayıpları değişim grafiği

İkinci senaryo için GES entegrasyonu sağlanıp yük akış analizi gerçekleştirilmeden önce 15 saatlik çalışma periyodu için elde edilen hat kayıplarına ait sonuçlar toplam kayıp için 1466.7 kVAh olarak elde edilmiştir. Bu bağlamda sistemde entegrasyon sonucunda elde edilen kayıp değerleri ise 1386.5 kVAh olup toplam hat kayıplarında %5.47 düşüş elde edilmiştir.

Üçüncü ve son senaryoda ise GES entegrasyonu 675 nolu bara üzerinden sağlanmıştır. Entegrasyon analizi için seçilen 675 nolu baraya ait hat kayıpları ve gün içinde meydana gelen değişim Şekil 7'de belirtilmiştir.



Şekil 7: Senaryo 3'e ait hat kayıpları değişim grafiği

Simülasyon sonucu elde edilen hat kayıplarına ait toplam değer 1466.7 kVAh iken GES entegrasyonu sonucunda gün içi kayıpların toplamı 1385.9 kVAh olarak elde edilmiştir. Toplam hat kayıplarında, entegrasyon sonucunda %5.51 azalma gözlemlenmiştir.

Üç farklı senaryo için elde edilen gerilim regülasyonu değerleri ve hat kayıpları göz önüne alındığında optimal bağlantı noktası olarak 675 nolu bara seçilmiştir. 120 kVA gücünde GES için 675 nolu barada bulunan yüklerin ada modunda çalışma analizi gerçekleştirilmiştir. Ada modunda çalışma analizi için ilk adım olarak GES değişken üretim profili baz alınarak günlük enerji üretimi hesaplanmış ve 675 nolu barada yer alan yükler 20 kVA adımlarla kritik yük olarak tanımlanmıştır. Üretim değerleri ve güç kademelerine ait değişim Tablo 7'de belirtilmiştir.

Tablo 7: Üretim değerleri ve güç kademelerine ait değişim tablosu

Saat	Senaryo 3 Güç Üretimi (kVA)	Yük Atma Sistemi Kademesi	Beslenen Kritik Yükler (kVA)
6:00	2.59	-	-
7:00	58.483	2	40
8:00	78.975	3	60
9:00	90.429	4	80
10:00	97.217	4	80
11:00	101.317	5	100
12:00	103.543	5	100
13:00	104.246	5	100

14:00	103.66	5	100
15:00	101.551	5	100
16:00	97.569	4	80
17:00	90.897	4	80
18:00	79.909	3	60
19:00	60.108	3	60
20:00	4.3	-	-

Simülasyon sonucu elde edilen üretim parametrelerine göre ada modunda GES çalışma koşulları için gün içi çalışma koşullarında 1040 kVAh üretim ve besleme gerçekleştirilmiştir. Sistemin şebekede olması muhtemel bir arıza sonucunda 675 nolu barayı ada modunda çalışarak beslediği ve enerji sürekliliğinin kritik yükler için sağlandığı gözlemlenmiştir.

4. Sonuçlar

Gerçekleştirilen çalışmada öncelikli olarak IEEE 13 baralı test sistemi simülasyon ortamında modellenip şebeke modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan şebeke modelinde yer alan 3 adet bağlantı noktası için 3 adet senaryo oluşturulup GES entegrasyonu 3 farklı senaryo için gerçekleştirilmiştir. Entegrasyon sonucunda gerilim regülasyonu ve hat kayıpları kriterleri baz alınarak optimal bağlantı noktası belirlenmiştir. Optimal bağlantı noktası olarak seçilen 675 nolu barayı besleyen iletim hattında gün içi çalışma koşullarında hat kayıplarında %5.51 azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. GES entegrasyonu sonunda ada modunda çalışma durumunda sistemin yük atma modülü ile çalışması gözlemlenmiş ve gün içerisinde 1040 kvah enerji transferi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışma ile tüketicilerin olası bir arıza durumunda enerjisiz kalmalarının önüne geçilmiş ve sistemdeki hat kayıpları azaltılmıştır. Gelecek çalışmalarda sistemin koruma ve haberleşme sistemleri ile entegre edilip tamamen mikrogridler tarafından beslenebilen bir akıllı şehir modeli oluşturulması hedeflenmektedir.

Kaynaklar

Atasoy, T., Akınç, H. E., Erçin, Ö. 2015. An Analysis on Smart Grid Applications and Grid Integration of Renewable Energy Systems in Smart Cities. 2015 International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), 22-25 Nov, 2015, Palermo, Italy.

Baba, T., Mizuno, Y., Tanaka, Y., Kurokawa, F., Tanaka, M., Colak, I., Matsui, N. 2017. Comparison of optimum energy scheduling of emergency generators of a large hospital with renewable energy system using mathematical programming method. IEEE 6th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), 5-8 Nov, 2017, San Diego, USA.

Chen, J., Zhu, Q. 2017. A Game-Theoretic Framework for Resilient and Distributed Generation Control of Renewable Energies in Microgrids. IEEE Transactions on Smart Grid 8(1), 285-295.

Gottwalt, S., Garttner, J., Schmeck, H., Weinhardt, C. 2017. Modeling and Valuation of Residential Demand Flexibility for Renewable Energy Integration. IEEE Transactions on Smart Grid 8(6), 2565-2574.

Gu, H. 2016. Maximum instantaneous renewable energy integration of power grids. 2016 Australasian Universities

Power Engineering Conference (AUPEC), 25-28 Sept, 2016, Brisbane, Australia.

Gunkel, D., Möst, D. 2014. The German transmission grid expansion in long-term perspective — What is the impact of renewable integration. 11th International Conference on the European Energy Market (EEM14), 28-30 May, 2014, Krakow, Poland.

Hamdaoui, Y., Maach, A. 2017. An intelligent islanding selection algorithm for optimizing the distribution network based on emergency classification. International Conference on Wireless Technologies, Embedded and Intelligent Systems (WITS), 19-20 April, 2017, Fez, Morocco.

IEEE Radial Distribution Test Feeders, <http://ewh.ieee.org/soc/pes/dsacom/testfeeders.html>.

Kyocera Photovoltaic Panel Data Sheet, <http://www.kyocerasolar.com/dealers/product-center/archives/spec-sheets/KD205GX-LP.pdf>

Li, Y., Tian, X., Liu, C., Su, Y., Li, L., Zhang, L., Sun, Y., Li, J. 2017. Study on voltage control in distribution network with renewable energy integration. 2017 IEEE Conference on Energy Internet and Energy System Integration (EI2), 26-28 Nov, 2017, Beijing, China.

Mizuno, Y., Baba, T., Tanaka, Y., Kurokawa, F., Tanaka, M., Colak, I., Matsui, N. 2017. Estimation of optimum capacity of battery by combined use of a renewable energy system and distributed emergency generators in a large hospital. IEEE 6th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), 5-8 Nov, 2017, San Diego, USA.

Mukhopadhyay, S., Soonee, S. K., Singh, B., Senghal, Y. K. 2013. Opportunities and problems of Smart Grids with large penetration of renewable energy - Indian perspective. 2013 IEEE Power & Energy Society General Meeting, 21-25 July, 2013, Vancouver, Canada.

Pramono, E. Y., Isnandar, S. 2017. Criteria for Integration of Intermittent Renewable Energy to the Java Bali Grid . 2017 International Conference on High Voltage Engineering and Power Systems (ICHVEPS), 2-5 Oct, 2017, Bali, Indonesia.

Rahbar, K., Chai, C. C., Zhang, R. 2016. Energy Cooperation Optimization in Microgrids With Renewable Energy Integration. IEEE Transactions on Smart Grid 9(2), 1482-1493.

Rahbar, K., Xu, J., Zhang, R. 2014. Real-Time Energy Storage Management for Renewable Integration in Microgrid: An Off-Line Optimization Approach. IEEE Transactions on Smart Grid 6(1), 124-134.

Rehmani, M. H., Reisslein, M., Rachedi, A., Erol-Kantarci, M., Radenkovic, M. 2018. Integrating Renewable Energy Resources Into the Smart Grid: Recent Developments in Information and Communication Technologies. IEEE Transactions on Industrial Informatics 14(7), 2814-2825.

Telekunta, V., Pradhan, J., Agrawal, A., Manohar, S., Srivani, S. G. 2017. Protection challenges under bulk penetration of renewable energy resources in power systems: A review. CSEE Journal of Power and Energy Systems 3(4), 365-379.

Usova, M., Velkin, V. 2018. Possibility to use renewable energy sources for increasing the reliability of the responsible energy consumers on the enterprise. 17th International Ural Conference on AC Electric Drives (ACED), 26-30 March, 2018, Ekaterinburg, Russia.

Vu, T. L., Nguyen, H. D., Megretski, A., Slotine, J., Turitsyn, K. 2018. Inverse Stability Problem and Applications to Renewables Integration. IEEE Control Systems Letters 2(1), 133-138.

- Yan, X., Lin, X., Qin, L., Han, S., Gao, L., Yang, Y., Zeng, B. 2017. Control strategy for wind power integration base on energy demand respond and distributed energy storage. The Journal of Engineering 2017(13), 2374-2377.
- Yi, W., Zhang, Y., Zhao, Z., Huang, Y. 2018. Multiobjective Robust Scheduling for Smart Distribution Grids: Considering Renewable Energy and Demand Response Uncertainty. IEEE Access 6, 45715-45724.
- Yu, F. R., Zhang, P., Xiao, W., Choudhury P. 2011. Communication Systems for Grid Integration of Renewable Energy Resources. IEEE Network 25(5), 22-29.



Synthesis of Metal Complexes of Some Formazans Drived From Cinnamaldehyde and Investigation of Their Dyeing Properties Using Different Methods

Fatma Erol², Nursabah Sarikavakli^{1*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, and Arts, Aydin Adnan Menderes University, 09010 Aytepe/ Aydin, Turkey

²Gazi University, Technical Sciences Vocational School, 06374 Ostim/Ankara, Turkey

(First received 12 July 2018 and in final form 7 December 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.442722)

Abstract

In this study, two formazans were synthesized by coupling cinnamaldehyde phenyl hydrazone obtained by activation of cinnamaldehyde with phenylhydrazine, with diazonium salts of anthranilic acid and sulfonilic acid. The complexes of Co⁺², Ni⁺², Cu²⁺ salts of these formazans were also synthesized. These compounds were characterized by elemental analysis, infrared (IR), ultraviolet-visible (UV-vis), ¹H nuclear magnetic resonance (¹H -NMR) and ¹³C- NMR spectral data. Investigation of these compounds as dyes were studied. In the present experimental approach, two methods were employed; The first one was direct dyeing with these complexes, and the other one was complex formation on the fibres. Finally fastness values (test) were calculated and significantly higher values are obtained.

Keywords: Formazans, Metal complexes, Dyeing, Fastness properties, Polyamide fibres

¹ Corresponding Author: Department of Chemistry, Faculty of Sciences, and Arts, Adnan Menderes University, 09010 Aytepe/ Aydin, Turkey, nsarikavakli@adu.edu.tr

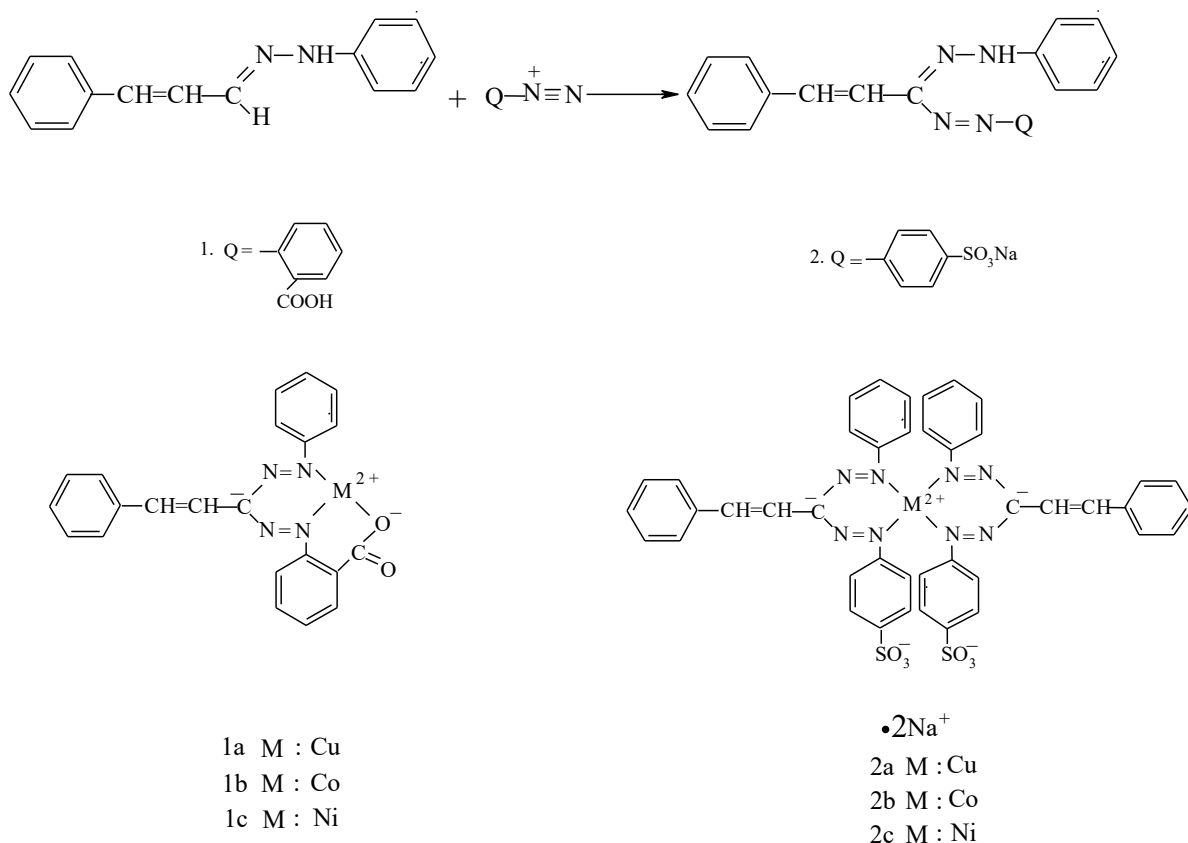
1. Introduction

The formazans are azohydrazone (-N=N-C=N-NH-) containing group have intense colour. The colour of these formazan derivatives may be due to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. In these chromogenic compounds, the terminal groups play a crucial role in determining the physical and chemical properties of the compound. Numerous formazans have been synthesized and structurally characterized.

Their tautomeric and photochromic isomers have also been studied [1,2]. Several derivatives bearing electron donating and withdrawing group attached to 1,3,5-phenyl ring were synthesized and the effects of substituents on the absorption values i.e. λ_{\max} were examined [3,4]. Formazans forms complexes with a variety of metal ions. These complexes are formed by coordinating metal atom to 1 and 5 positions of the formazans [5-13]. The metal complexes of formazans are used widely on textile substrates since they provide shades of high fastness to light, They are also used in paint industries [14-17].

In recent years, formazans have been very important to be able to use as a reactive dye. The reactive formazan dyes are

environmental friendly dyes due to their water-solubility. Generally they contain sulfonamide, alkylsulfonyl, or sulfonic acid groups possessing high affinity for protein and polyamide fibers [18-22]. Although there are number of reports on the use of formazans and their complexes for dyeing purposes but the method of complex formation on the fibers has not been reported in the literature [18-22]. In the present study, two different formazans from cinnamaldehyde and their cobalt(II), nickel(II), copper(II) complexes have been synthesized (Scheme 1). Their structures were elucidated by elemental analyses, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FTIR and also by UV-vis spectral data. Since colouring property is dependent upon the absorption (λ_{\max}) value, therefore, the effect of substituents with (λ_{\max}) value was investigated. The process of dyeing of polyamide fabric with the complex compounds was performed by using two different methods that were water dispersion of complexes and the synthesizing of complexes on the fabric. We also compared these two methods to obtain the better fastness properties for the present samples.



Scheme 1

2. Materials and Methods

2.1. Materials

All the chemicals were purchased from the reputed agencies (Aldrich and Merck) at Ankara, Turkey and were used without purification. The solvents were pure of spectroscopic grade. The elemental analyses were carried out by using LECO-CHNS-932 elemental analyzer in our laboratory. The Infrared spectra of the samples were carried by using MATT-SON 100-FT-IR

spectrophotometer between 4000 and 400 cm^{-1} using KBr pellets. Further, the $^1\text{H-NMR}$ spectra were performed in deuterated dimethylsulfoxide (DMSO-d_6) and deuterated water (D_2O) solvents by using Bruker AVANCE DPX-400 MHz spectrophotometer. The $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were recorded on 100 MHz spectrophotometer by using D_2O , and DMSO-d_6 , with a concentration of $10^{-4} \text{ mol/L}^{-1}$. The UV-vis spectra were obtained with Unicam UV2-100 spectrophotometer equipped with 1 cm quartz cells in $10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ dimethyl formamide and toluene in the range of 200–800 nm. The light and the treatment

fastness tests of formazans and their M(II) complexes were performed by using Xenon Arc Lamp Method (Atlas, Electric Type, Turkey) and Crock Meter Method (Atlas, Electric Type, Turkey), respectively.

2.2. Methodology

2.2.1. Preparation of Dyes

2.2.1.1. Synthesis of Cinnamaldehyde phenylhydrazone

The Cinnamaldehyde (0.02 mol) dissolved in 2 mL, the cinnam oil and phenylhydrazone were dissolved in 15 mL of ethanol and were mixed for 30 minutes at room temperature to obtain a preceptate. It was filtrated and washed with ethanol, dried and recrystallized from ethanol. The percentage yield was recorded 91% and mp. was 168-169 °C [23].

2.2.1.2. Synthesis of 1-(2'carboxyphenyl)-5-phenyl-3-strylformazan(dye 1)

0.002 mol of aniline derivative was dissolved in a mixture of 3 mL hydrochloric acid and 1 mL water and was cooled until 0 °C in the ice bath. After that 0.002 moles of sodium nitrate dissolved in 1 mL of water and was cooled to 0 °C, it was added to aniline solution drop by drop in 30 minutes. The mixture was stirred regularly upto 1 hour and at temperature 0-5 °C.

The Cinnamaldehyde phenylhydrazone (0.004 moles) and sodium hydroxide (1g) were dissolved in 150 mL of methanol and cooled upto 0 °C in ice bath. The dizaonium salt of anthranilic acid was added to hydrazone solution drop by drop at 0 °C. The mixture was stirred regularly until 3 hours. In the same time, the mixture was stabilized at the pH values of 10-11 by adding little portions of sodium carbonate simultaneously. The precipitate was filtrated and washed with water. Then, it was dried and recrystallized from aqueous acetic acid. This method is different from literature [24]. The yield percentage was recorded 37% and mp. was 216-217 °C.

2.2.1.3. Synthesis of 1-(4'sulfophenyl)-5-phenyl-3-strylformazan(dye 2)

The same procedure was carried out as in the synthesis of 1-(2'carboxyphenyl)-5-phenyl-3-strylformazan for the synthesis of dye 2. The recrystallization of dye 2 from n-propanol and ethanol was done and the yield percentage was found 33%.

2.2.2. Synthesis of Complexes

2.2.2.1. Synthesis of M(II)complexes of 1-(2'carboxyphenyl)-5-phenyl-3-strylformazan (1a,1b,1c)

The solution of 1-(2'carboxyphenyl)-5-phenyl-3-strylformazan in hot dioxane of 20 mL was added to the solution of Cu(CH₃COO)₂ in hot methanol slowly. The mixture was refluxed upto 3 hours. After that the dark blue-coloured precipitate of compound (1a) was filtered, it was washed several times with hot water and hot toluene and later on it has been dried. This method is different from literature [24]. The yield percentage was observed 62% and mp. was 212-213 °C

The same procedure was carried out for the synthesis of compounds (1b) and (1c), as it was done for the synthesis of compound (1a). And the yield percentage of these two new compounds (1b,1c) were 78% and 57% respectively and the mp.were 218-219 °C and 234-235 °C respectively.

2.2.2.2. Synthesis of M(II)complexes of 1-(4'sulfophenyl)-5-phenyl-3-strylformazan (2a, 2b, 2c)

The solution of 1-(4'sulfophenyl)-5-phenyl-3-strylformazan in hot ethanol of 20 mL was added to the solution of M(II) in hot methanol slowly. The mixture was refluxed for 3 hours. After that the dark-coloured precipitate was filtered, it was washed several times with hot water and hot dimethylformamide (DMF) and it was dried. The yield percentage was found in between 53% to 66%.

2.2.3. Dyeing Method

The polyamide fabric was dyed according to the procedures as given in Table 1 at our laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Adnan Menderes University, Aydin 09010, Turkey.

2.2.3.1. Direct Dyeing with Formazans and Their Complexes

The dye and dyeing agents were taken in different proportions as depicted in Table 1. These dyes and dyeing agents were heated upto 60 °C temperature. After, 15 min. the polyamide fabric was kept into the dye bath and this bath was boiled regularly for 1 hour. The dyeing process was finished by mixing at room temperature, and then the fabric that was picked up from the bath was washed with cold and hot water several times. The dyed material was boiled in 1% soap solution for 30 minutes. After that the fabric was shaken up within water, and then it was dried in the air.

Table 1. The dyeing equipment for all the dyes

Dye	Fabric(g)	Material:Dye	Material:Liquor	Na ₂ CO ₃ (g/L)	Na ₂ SO ₄ (g/L)	Urea (g/L)
Dye 1	2,5	100:5	1:100	1	15	10
Dye 2	2,5	100:5	1:100	15	10	-
1a,1b,1c 2a,2b,2c	2,5	100:5	1:100	1	15	10
1a*,1b*,1c*	2,5	100:5	1:100	1	15	10
2a*,2b*,2c*	2,5	100:5	1:100	15	10	-

*The complexes were formed on the fabric

2.2.3.2. Dyeing Through the Formation of Complexes on Fabric

The temperature of polyamide fabric was raised to 40 °C in the 250 mL of M(II) solution. Then, the material removed from this solution and was kept into the dyeing bath containing formazan and dyeing agents. The dyeing bath was boiled for 1 hour. The dyeing process was finished after the bath was stirred for one hour at room temperature. The polyamide fabric was removed from dye bath and it was washed with cold and hot water several times.

The dyed material was boiled in 1% of soap solution upto 30 minutes and then it was shaken with water and dried in the air.

3. Results and Discussion

The solvent 1-(2'carboxyphenyl)-5-phenyl-3-strylformazan (dye 1) is soluble in aqueous acetic acid, toluene, DMSO and DMF. The Na⁺ salt of 1-(4'sulfophenyl)-5-phenyl-3-strylformazan (dye 2) is stable in the said organic solvent, but soluble in water and DMF. All the complexes are stable in air, and in anhydrous EtOH and MeOH, but soluble in DMSO and DMF. An attempt has been made to propose the structure of the isolated complexes and its result with full investigation were presented the following steps.

3.1. Elemental Analyses

The elemental analyses data were listed in Table 2, which shows that 1-(2'carboxyphenyl)-5-phenyl-3-strylformazan complexes and 1-(4'sulfophenyl)-5-phenyl-3-strylformazan complexes were formed in a ratio of 1:1 and 1:2 type structure respectively.

Table 2. The elemental analyses of the formazans and metal coplexes

Dye	Formula (Mol. Wt.)	Yield(%)	C%		H%		N%		S%	
			Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
1	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N ₄ (370)	37	71.35	71.84	4.86	4.51	15.14	13.67	-	-
1a	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ N ₄ Cu (431.5)	62	61.18	61.43	3.70	4.45	12.97	12.27	-	-
1b	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ N ₄ Co (427)	78	61.82	61.21	3.74	4.43	13.11	13.58	-	-
1c	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ N ₄ Ni (427)	57	61.82	61.56	3.74	4.54	13.11	13.69	-	-
2	C ₂₁ H ₁₇ O ₃ N ₄ Na (428)	33	58.87	59.27	3.97	3.62	13.08	13.46	7.47	6.71
2a	C ₄₂ H ₃₂ O ₆ N ₈ S ₂ Na ₂ Cu (917.5)	66	54.93	55.45	3.48	3.21	12.20	12.78	6.97	7.36
2b	C ₄₂ H ₃₂ O ₆ N ₈ S ₂ Na ₂ Co (913)	59	55.20	55.77	3.50	3.72	12.26	11.63	7.00	7.22
2c	C ₄₂ H ₃₂ O ₆ N ₈ S ₂ Na ₂ Ni (913)	53	55.20	55.60	3.50	3.22	12.26	11.40	7.00	6.75

3.2. IR Spectra

The IR spectral data of formazans and metal coplexes were listed in Table 3. One can find out from this Table 3, that the C=N stretching bands were found at 1530, 1543 cm⁻¹ and the N-H bands were observed at 3367, 3345 cm⁻¹ respectively for the formazans (1 and 2) but they were not observed in the complexes [8,25]. These results confirm the formula which is depicted in Scheme 1. The N=N bands observed at 1405-1398 cm⁻¹ in the formazans (1 and 2) and were observed to shift to 1249-1267 cm⁻¹ and 1267-1272 cm⁻¹ in M(II) complexes. The

results are consistent with the literature [8, 25]. The C=O stretching band was observed at 1682 cm⁻¹ for -COOH group in formazan 1, but it was shifted to lower frequencies (1591-1603 cm⁻¹) in M(II) complexes [26-27]. The OH stretching band was observed at 3400-3300 cm⁻¹ in the formazan 1 and it was disappeared in the M(II) complexes. This proves that OH group takes part in the formation of C-O-M bond. These results are in good accordance with the literature [5,8,11,26] and confirm the structure given in Scheme1. Some, other aromatic C-H, SO₂, S-O stretching peaks and -C-O-M vibration band in the compounds were observed in their expected regions.

Table 3. List of the IR spectral data of the formazans and metal complexes (in KBr, m/cm⁻¹)

Comp.	-NH	Arom.C-H -CH=CH-	C=O	Arom.C=C Alift.C=C	C=N	N=N	OH	SO ₂	S-O	-C-O-M
-------	-----	---------------------	-----	-----------------------	-----	-----	----	-----------------	-----	--------

1	3367	3053-3018	1682	1660-1570	1530	1405	3400-3300	-	-	-
1a	-	3022-2982	1591	1580-1500	-	1249	-	-	-	3400-3372
1b	-	3053-3018	1603	1590-1500	-	1267	-	-	-	3405-3380
1c	-	3061-3029	1591	1580-1500	-	1249	-	-	-	3402-3375
2	3345	3063-3037	-	1690-1600	1543	1398	-	1230,1060	684	
2a	-	3061-3018	-	1645-1550	-	1267	-	1157,1010	646	
2b	-	3054-3022	-	1645-1550	-	1272	-	1165,1019	653	
2c	-	3053-3029	-	1645-1550	-	1269	-	1150,1010	641	

3.3. ¹H-NMR Spectra

The ¹H-NMR spectra data of formazans and metal complexes were listed in Table 4. From this Table 4 one can find that the aromatic C-H peak for formazans (**1** and **2**) were observed at $\delta=8.20-7.11$ and $\delta=8.47-7.50$ ppm [4,8,12,25-30]. On the other hand, in the M(II) complexes of formazan **2** (**2a**, **2b**, **2c**) the aromatic C-H signals were shifted respectively towards lower fields in comparison to the complexes of formazan **1** (**1a**, **1b**, **1c**). This shows a good agreement with the electron withdrawing properties of $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{COOH}$ substituents. These groups are electrons withdrawing with regards to both resonance and inductive effects, but the effect of

$-\text{SO}_3\text{H}$ group is relatively large. On comparing all these corresponding formazans, it has been found that the aromatic C-H peaks of M(II) complexes were observed to shift towards the lower fields. This is in accordance with the fact that the electrons in the structure are withdrawn with the insertion of M(II) into formazans structure [28]. The peak for the proton of COOH group was observed at 12.25 ppm [4,8] and the N-H peaks were observed at 14.10-14.55 ppm [4,28,29] in formazans but they disappeared in the M(II) complexes [8,25]. This is a further proof that the metal ion was inserted in place of the protons of N-H group and COOH group. These results confirm that the proposed formula given in Scheme 1 is valid.

Table 4. The ¹H-NMR and ¹³C-NMR data δ (ppm)

Compd.	¹ H - NMR				¹³ C- NMR		
	HC=CH	Arom. H	N-H	COOH	COOH	C=N	C= C and Arom. C
1	6.70, 5.54 (1H,d) (1H,d)	8.20-7.11 (14H,m)	14.10 (1H,s)	12,25 (1H,s)	187.33	144.03	140.90-114.02
1a	6.93, 5.68 (1H,d) (1H,d)	8.55-7.20 (14H,m)	-	-	201.74	68.17	164.46-124.79
1b	6.87, 5.69 (1H,d) (1H,d)	8.51-7.32 (14H,m)	-	-	193.21	60.88	166.51-119.72
1c	6.91, 5.70 (1H,d) (1H,d)	8.52-7.20 (14H,m)	-	-	197.65	67.53	167.43-123.63
2	6.80, 5.67 (1H,d) (1H,d)	8.47-7.50 (14H,m)	14.55 (1H,s)	-	-	151.17	146.88-122.96

2a	6.82, 5.47 (2H,d) (2H,d)	8.63-6.95 (28H,m)	-	-	-	74.45	166.43-130.87
2b	6.96, 5.72 (2H,d) (2H,d)	8.59-7.08 (28H,m)	-	-	-	75.21	168.89-128.32
2c	6.91, 5.68 (2H,d) (2H,d)	8.58-6.98 (28H,m)	-	-	-	77.63	171.22-129.01

s:singlet, d:doublet, m:multiplet

3.4. ¹³C- NMR Spectra

The ¹³C-NMR spectra data of formazans and metal complexes were listed in Table 4. Therefore, we draw conclusions from Table 4 that the C=N peaks observed at 144.03 and 151.17 ppm in formazans (**1** and **2**) [4,30] and shifted towards high fields in the M(II) complexes. This result confirms the structure given in Scheme 1. The peaks for the aromatic "C" and alifatic C=C of the M(II) complexes (120-171ppm) shifted to lower fields as compared to formazans (114-146 ppm). This result is in accordance with the replacement of an electron withdrawing M(II) into the system [12,25]. The peak of COOH group in formazan 1 and M(II) complexes (**1a**,**1b**,**1c**) can also be evaluated in a similar manner as it was in the literature [8,12].

3.5. UV-vis Spectra

The UV-vis spectra of formazans and metal complexes were listed in Table 5. It is clear from the Table 5, that there were

three peaks observed in the UV-vis spectra for the M(II) complexes of formazans. The absorptions peaks were such as attributed; $\lambda_{\max 1}$, was for the M(II) complex unit, $\lambda_{\max 2}$ was for the formazan unit and $\lambda_{\max 3}$, was for the hydrazone unit [25, 31]. The observed λ_{\max} value at 533.6 nm for the formazan 1, shifted to the 570.0–593.4 nm, and in the M(II) complexes λ_{\max} value observed at 503 nm for the formazan 2 and was shifted to 556.0–580.6 nm. This is an expected outcome as a result of the replacement of the M(II) ion in the structure. These results are consistent with the literature [6-8, 31]. When the λ_{\max} values of the formazans were compared according to the type of the substituents, it was found that the formazan 2 showed lower wavelength, which is known as hypsochromic effect. This is also an expected outcome since SO₃H group is a stronger electron withdrawing group than COOH group. When the λ_{\max} values of M(II) complexes were compared according to the type of the metals, It was found in such order Co>Ni>Cu. This result is found in good agreement with the electron withdrawing properties of M(II) into the system.

Table 5. The UV-vis absorption maxima and Fastness values of the formazans and M(II) complexes

Dye	Colour	Fastness			UV-vis			
		Light	Treatment		Washing	$\lambda_{\max 1}$ (nm)	$\lambda_{\max 2}$ (nm)	$\lambda_{\max 3}$ (nm)
			Wet	Dry				
1	Dark red	1-2	5	5	5	-	533.6	335.0
1a	Dark blue	3	5	4	5	570.0	340.4	241.2
1b	Dark brovn	5	5	5	5	593.4	368.0	244.0
1c	Green	4	5	4	5	581.0	345.0	240.0
2	Yelow	1-2	5	5	5	-	503.0	294.8
2a	Dark yellow	3	5	5	5	556.0	325.6	223.6
2b	Brovn	5	5	5	5	580.6	362.2	248.0
2c	Brovn	3	5	5	5	568.0	354.0	235.0
1a*	Blue	1-2	5	4	5	-	-	-
1b*	Black	5	3	2	5	-	-	-
1c*	Dark green	1-2	4	2	5	-	-	-
2a*	Dark yellow	1-2	5	5	5	-	-	-
2b*	Dark yellow	1-2	5	5	5	-	-	-
2c*	Dark yellow	1-2	5	5	5	-	-	-

3.6. Fastness Tests

The fastness values were determined according to the International Standards; the specific tests used were ISO 105 C06/C1S (washing fastness), ISO 105X12 (treatment fastness) and ISO 105 B02 (light fastness). The light fastness tests were assessed according to the international blue scale (1-8), the treatment and washing fastness tests were assessed according to the international grey scale (1-5), with scales 8 and 5, respectively, to find the best rank, while scale 1 was the most inferior. All fastness values of dyes were depicted in the Table 5.

It is clear from the Table 5, that the washing and treatment fastness values of the formazans were good but light fastness values were low. All these values of formazans were similar. These results showed that the effect of changing the type of the substituent on the rings upon fastness values was not existent. In the comparison of the fastness values of the formazans with their M(II) complexes, it was observed that light fastness values of the M(II) complexes were higher than those of formazans and other fastness values were found the same or very close to each other. This result is consistent with that of the studies in the literature [14-17]. On the other hand on the comparison of the fastness values obtained from dyeing directly of Cu²⁺ complex of formazan 1 with the fastness values obtained from the formation of the complex on the fabric, the light fastness value of compound 1a was higher than the compound of 1a*. Other fastness values of compound 1a and the compound 1a* were found in the same order.

In the comparison of the fastness values of the compound 1b with those of compound 1b*, it was found that treatment fastness values of compound 1b were higher than compound 1b*. Other fastness values of compound 1a and compound 1a* were found in the same order.

In comparison of the fastness values of compound 1c with compound 1c*, it was observed that light and treatment fastness values of compound 1c were higher than those values of compound 1c*, but the washing fastness values of compounds 1c and 1c* respectively were found in the same order. In addition, the comparison of the fastness values of compounds 2a, 2b, 2c with those of compounds 2a*, 2b*, 2c*, it was found that light fastness values of compounds 2a, 2b, 2c were higher than compounds 2a*, 2b*, 2c*. And other fastness values of compounds 2a, 2b, 2c and 2a*, 2b*, 2c* respectively were in the same order.

4. Conclusion

The formazans and their M(II) complexes were prepared and characterized. Their absorption and fastness properties were discussed. Therefore, based on the present experimental research work one can concluded the followings:

The absorption values (λ_{\max}) of the formazans showed the changing behavior / effect with different type of the substituent's rings. As well as the λ_{\max} values of the M(II) complexes also showed the effect of changing the type with the metal.

An investigation was carried out of which fastness values were higher and which method would be better according to the fastness values. Therefore, depending on the fastness tests in according to the International Standards/ISO, we applied to the

dyeing polyamide fabrics and it was found that light fastness values of M(II) complexes were higher than those of formazans.

The fastness values of complexes at direct dyeing were found normal and also were higher than the fastness values of complexes formed on the fabricator.

References

- [1] Lewis, J.W., Sandorfy, C. 1983. Infrared-absorption and resonance raman-scattering of photochromic triphenylformazans. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie 61(5), 809-816.
- [2] Katritzky, A.R. Belyakov, S.A. Cheng, D. Durst, H.D. 1995. Syntheses of formazans under phase-transfer conditions. Synthesis-Stuttgart 5,577-581.
- [3] Tezcan, H. Ozkan, N. 2003. Substituent effects on the spectral properties of some 3-substituted formazans. Dyes and Pigments 56(2), 159-166.
- [4] Tezcan, H. Şenöz, H. Tokay, N. 2012. Spectral and electrochemical behavior of 1-[(NO₂, COOH)-substituted phenyl]-3,5-diphenylformazans. Monatsh Chem. 143, 579-588.
- [5] Sherif, O.E. Issa, Y.M. Hassouna, M.E.M. 1993. Structural studies on 3-acetyl-1,5-diaryl and 3-cyano-1,5-diaryl formazan chelates with cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI). Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. 124(6-7), 627-635.
- [6] Brown, D.A. Bögge, H. Lipunova, G.N. 1998. Iron and manganese complexes of benzothiazolylformazans. Inorg Chim Acta. 280, 30-38.
- [7] Kawamura, Y. Yamauchi, J. Ohya-Nishiguchi H. 1993. Spectroscopic and structural characterization of formazanyl copper-complexes. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 66(12), 3593-3599.
- [8] Tezcan, H. Uzluğ, E. 2008. The synthesis and spectroscopic characterization of Ni(II) complexes of 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans. Dyes and Pigments. 77, 626-634.
- [9] Szymczyk, M. Czajkowski, W. Stolarski, R. (1999). Iron complexed dyes based on 1,5-diaryl-3-cyanoformazanes. Dyes and Pigments, 42(3), 227-235.
- [10] Czajkowski, W. Stolarski, R. Szymczyk, M. 2000. Studies on isomerism of 1:2 iron complexed dye based on 1-(5'-nitro-2'-hydroxyphenyl)-3-cyano-5-(4"-sulphonamidophenyl)formazan. Dyes and Pigments. 47(1-2), 143-149.
- [11] Gök, Y. Tüfekci, M. Özcan, E. 1993. Synthesis of novel homo and heterobimetallic complexes of ferrocenyl formazans. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 23(5), 861-873.
- [12] Uchiumi, A. Takatsu, A. Tanaka, H. 1991. Metal Complex Formation of Some Anthryl Formazans. Anal Sci, 7, 459-462.
- [13] Szymczyk, M. El-Shafei, A. Freeman, H. S. 2007. Design, synthesis, and characterization of new iron-complexed azo dyes. Dyes and Pigments.72(1), 8-15.

- [14] Lipunova, G. N. Petrova, I. G. Lipunov, I. N. 1997. Synthesis and complex-forming properties of polymeric formazans. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A i Seriya B.* 39(9), 1523-1526.
- [15] Sokolowska, G.J. Freeman, H.S. Reife, A. 1996. Synthetic dyes based on environmental considerations. Part 2:Iron complexed formazan dyes. *Dyes and Pigments.* 30(1), 1-20.
- [16] Sekar, N. 2001. Environmental friendly dyes-iron complexed formazan dye. *Colourage,* 48(9), 49-52.
- [17] Schwaiger, G. Springer, H. Russ, W. 1988. Copper complex-formazan compounds, their preparation, and their use as dyes. *Ger. Offen.* 3705789 A1 19880901, 23.
- [18] Tzikas, A. Klier, H. (2002). Reactive formazan complex green dyes, their production and their use. U.S, 6353094 B1 20020305, 25.
- [19] Brinkmann, C. (1990) Fiber-reactive metal- complex formazan dye. *Eur. Pat. Appl.,* 402318 A2 19901212, 23.
- [20] Knudsen, H.H. Wenzel, H. 1996 Environmentally friendly method in reactive dyeing of cotton. *Water Science and Technology.* 33(6), 17-27.
- [21] Oritani, T. Fukuhara, N. Okajima, T. 2004. Electrochemical and spectroscopic studies on electron-transfer reaction between novel water-soluble tetrazolium salts and a superoxide ion. *Inorganica Chimica Acta.* 357(2), 436-442.
- [22] Ishiyama, M. Shiga, M. Sasamoto, K. 1993. A new sulfonated tetrazolium salt that produces a highly water-soluble formazan dye. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin.* 41(6),1118-1122.
- [23] Weast, R.C. 1978. *Handbook of Chemistry and Physics,* USA, 59.334049.
- [24] Petrovanu, M. Borcea, A. 1958. Copper Complexes with some formazans, derived from the 0-, m-, p-aminobenzoic acids. *Analele Stiint. Univ. Al.G.Cuza.* 4(1),157-68.
- [25] Umemoto, K. 1989. Electrochemical studies of the reduction-mechanism of tetrazolium salts and formazans. *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* 62, 3783-3789.
- [26] Badawy, S.S. Issa, Y.M. Abdel-Fattah, H.M. 1989. Thermogravimetric Studies on Lanthanide Complexes of New Derivatives of 1,5-Diaryl-3-Acetyl Formazan. *Transition Met. Chem,* 14, 401-406.
- [27] Siddiqi, K.S. Khan S. Nami, S.A.A., 2006 Organotins as locking agents in the formation of dinuclear complexes, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry,* 55, 359-366.
- [28] Schiman, F. 1970. Nuclear magnetic resonance of complex molecules. *Braunschweig.* 1, 41-70.
- [29] Türkoğlu, G. Çınar, M.E. 2017. Experimental and computational studies on the absorption properties of novel formazan derivatives. *Turkish Journal of Chemistry.* 41,710-727.
- [30] Mariappan, G.Korim,R. Joshi N.M.,Alam, F. Hazarika, R.Kumar, D. Uriah, T. 2018. Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives. *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research.* 1, 396-400.
- [31] Tezcan, H. Uzluğ, E. Aksu, M.L. 2008. Synthesis, spectroscopic and electrochemical studies on bis-[1,3-substituted (Cl, Br) phenyl-5-phenyl formazanato]nickel(II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A,* 70, 973-982.



Moleküler Baskılı Polimerler ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrotlarla Thiuramın Voltametrik Tayini

Mert Soysal^{1*}, Ali Ersin Karagözler²

¹ Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 09010, Aydın, Türkiye
² Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 09010, Aydın, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 31 Ekim 2018 ve Kabul Tarihi 10 Aralık 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.476017)

Öz

Spesifik tanıma özelliği bakımından molekül baskılama tekniği, üç boyutlu polimerik malzemelerin hazırlanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Üç boyutlu olarak çapraz bağlanmış polimerik malzemeler, kalıp molekülünün bulunduğu ortamdaki fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilirler. Daha sonra, uygun sökme prosedürüyle kalıp molekülünün şekil, boyut ve fonksiyonel gruplarına ait tamamlayıcı tanıma bölgeleri oluşturulur. Böylelikle, molekül baskılı polimerler, kalıp moleküle karşı seçici özellik göstermesinin yanı sıra kararlı bir yapıda bulunması, sıcaklığa ve basınca karşı dayanıklı, kimyasallara karşı dirençli olmaları ve tekrar kullanılabilirliği gibi özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde, moleküler baskılama tekniği, kromatografi, sensör vb. gibi çeşitli analitik tekniklerle başarı bir şekilde birleştirilmiştir.

Bu çalışmada, thiuram baskılı mikroküreler sentezlendi ve FT-IR spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile karakterize edildi. Thiuram molekülü baskılanmış polimerlerle modifiye edilmiş olan karbon pasta elektrot (CPE), diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanılarak thiuram etken maddesi içeren pestisit örneğinde thiuram tayini yapılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Thiuram, Elektrokimyasal Sensör, Moleküler Baskılı Polimerler, Karbon Pasta Elektrot

Voltammetric Determination of Thiuram by Carbon Paste Electrodes Modified with Molecular Imprinted Polymers

Abstract

Molecular imprinting has become a powerful tool for the preparation of three dimensional polymeric materials with special recognition ability. The three dimensionally cross-linked polymeric materials are obtained by polymerization of functional monomers in the presence of template molecule. Then, leaching of template molecules by a leaching procedure generates the recognition cavities complementary to the shape, size and functional groups of the template molecules. Thus, molecularly imprinted polymers are often used because of their stability, their resistance to temperature and pressure, resistance to effects of the chemicals and their re-use, as well as their selective properties against template molecule. Nowadays, molecular imprinting technique has been successfully assembled with a several of analytical techniques in chromatography, sensor etc.

In this study, thiuram imprinted microbeads were synthesized and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). A carbon paste electrode (CPE) was modified with thiuram molecular imprinted polymer (MIP) and used for the determination of thiuram in active substance of pesticide sample by Differential Pulse Voltammetry (DPV).

Key words: Thiuram, Electrochemical Sensor, Molecularly Imprinted Polymers, Carbon Paste Electrode

¹ Sorumlu Yazar: Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 09010, Aydın, Türkiye, mertsoysal@gmail.com

1. Giriş

Pestisitler, tarım mücadelesinde hedef canlı organizmalara karşı kullanılan, yok etme, engelleme, çevreden uzaklaştırma ve azaltmada etkili olan kimyasallardır (Yan ve ark., 2018). Pestisitlerin kullanımı, dünya nüfusunu karşılayacak gıda ürünlerinin elde edilmesi açısından bir zorunluluktur. Bu nedenle, sadece çiftçiler için değil, aynı zamanda tüketiciler için de hayati öneme sahiptir (Pundir ve Chauhan, 2012; Songa ve Okonkwo, 2016; Eddleston et al., 2008). Öte yandan, son kullanıcının bilinçsiz ve yanlış kullanımı, doğrudan veya dolaylı olarak insan ve çevre sağlığını tehdit edebilir (Kumar ve ark., 2015; Long ve Krupke ve ark., 2016). Ayrıca, kontrollü miktarlarda kullanılan pestisitler, besin zincirindeki bitki dokularında birikime neden olarak canlı organizmalar üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir (Zhang ve ark., 2017; Xia ve ark., 2018).

Dithiokarbamat grubu pestisitler geniş bir etki mekanizmasına sahip olduklarından dolayı bir çok sebze-meyve ürününde yaygın olarak kullanılmaktadır. Avrupa Birliği Ülkelerinde bu sınıfa ait pestisitler için limit sınır değerleri belirlenmiştir. Ülkemizde de bu değerler, Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından belirlenmiştir. Dithiokarbamatların kullanım alanı fazla olmasına rağmen doğrudan analizleri zordur. Bunun nedeni de, hem suda hem de yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin düşük olmasıdır (Kitagawa ve ark., 2002; Alizadeh ve ark., 2015; Stankovic ve Kalcher, 2016; Gao ve ark., 2016; Szabela ve ark., 2017).

Thiuram, tohum koruma ve hasat sonrası olmak üzere iki farklı alanda da kullanılan bir pestisittir. Thiuram, solunum veya sindirim yoluyla alındığında orta derecede toksik etki göstermesine rağmen cilt tarafından emilimi ise kısmen toksittir.

Molekül baskılama tekniği temel olarak üç basamakta meydana gelir. Birinci basamakta, fonksiyonel grup veya gruplar ihtiva eden monomer, kalıp molekül ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler ile ön kompleks oluşturulur. İkinci basamakta, oluşturulan bu ön kompleks, uygun bir çapraz bağlayıcı ve polimer başlatıcısı yardımıyla polimerleştirme işlemi başlatılır. Son olarak da, baskılanmış polimer uygun bir çözücü ve/veya çözücü sistemi ile yıkanarak yapıdaki kalıp molekülünün uzaklaştırılması sağlanır. Böylelikle elde edilen polimerik yapı, kalıp molekülün yani analitin üç boyutlu kimyasal yapısını tanıyan ve oldukça seçici özellik taşıyan bir akıllı malzeme elde edilir (Orozco ve ark., 2013; Soysal ve ark., 2013; Tang ve ark., 2016). Spesifik bağlanma bölgeleri ihtiva eden molekül baskılı polimerler, yüksek özgülükleri, kolay hazırlanabilmeleri, fiziksel ve kimyasal anlamda dayanıklı malzeme olması nedeniyle birçok analitik uygulamada sık olarak kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu (Demirkurt ve ark., 2018; Garcia ve ark., 2018), kromatografi (Bayram ve ark., 2017; Xu ve ark., 2018), katalitik (Ou ve ark., 2018) ve sensör (Li ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018; Ou ve ark., 2018) uygulamaları gibi analitik tekniklerde molekül baskılı polimerlerin kullanımına yönelik çalışmalar, 2000'li yıllardan itibaren hızlı bir yükseliş içerisinde olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak bir dithiokarbamat pestisit sınıfında bulunan thiuram, metakrilik asit, etilenglikol dimetakrilat ve 2,2'-azoisobütironitril kimyasalları (sırasıyla kalıp molekül, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı) ile baskılı polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen thiuram baskılı polimerin

baskılama etkinliği, döngülü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanılarak, baskılanmış polimer (MIP) ve baskılanmamış polimer (NIP) ile hazırlanmış karbon pasta elektrotlarla elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kimyasallar ve Cihazlar

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), metakrilik asit (MAA), polivinil alkol, 2,2'-azoisobütironitril, metanol, asetik asit, borik asit, sodyum monofosfat, sodyum dihidrojen fosfat, hidroklorik asit, fosforik asit, disulfiram, thiuram, tetraizopropilthiram disülfid, mineral yağı Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya), kloroform ve sodyum asetat Riedel de Haen (Seelze, Almanya)'den satın alınmıştır.

Deneylerde, MTOPS 60 W Digital mekanik karıştırıcı, IVIUM Compact Stat Plus Modul elektroanalizör, IKEMAG ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, NÜVE EV018 Vakum etüvü, JSR JSON-100 Etüv, Labconco WaterPro PS ultra saf su cihazı, Thermo Scientific Orion 3 star pH metre, Rocker 600 vakum pompası, VELP Multistirrer 15 manyetik karıştırıcı, Bandolin Sonorex ultrasonik banyo ve NÜVE EV018 vakum etüvü kullanılmıştır.

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilim Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Fourier Transform Infrared Speksroskopisi (FT-IR) spektrofotometresi (Varian FTS 7000, ABD) kullanılarak polimer/monomer içeren KBr pellet hazırlanıp sentezlenen polimerler karakterize edilmiştir. Ayrıca, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan Taramalı Elektron Mikroskopu'nda (SEM) (FEI Quanta 250 FEG, ABD) sentezlenen polimerlerin yüzeylerini Au ile iletken hale getirilmesinden sonra yüzey morfolojisi incelenmiştir.

Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrokimyasal hücrelerde kullanılan tampon çözeltiler deney aşamasına kadar cam şişelerin içerisinde +4 °C'de buzdolabında saklandı.

2.2. Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması

Önerilen bu çalışmada kullanılan yalın karbon pasta elektrotlar (CPE), (Soysal ve ark., 2013) çalışması referans alınarak, 1 g karbon pasta içeriğinde 0.70 g grafit tozu ve 0.30 g nujol var olacak şekilde hazırlandı. MIP veya NIP içeren CP elektrotlar ise konulan grafit tozunun çeyreği polimer olacak şekilde grafit matrisine en az 1 gün boyunca sabit sıcaklığı 40°C olacak şekilde vakumlanmış polimerlerin eklenmesiyle hazırlandı. Elde edilen CP elektrodun yüzeyinin düzgün ve pürüzsüz yapıda olması için mumlanmış kağıt üzerinde ölçüme hazırlandı.

2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Tüm elektrokimyasal ölçümlerde, BAS model C3 Faraday kafesi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisinde MIP, NIP ve yalın elektrotlar çalışma elektrodu, Ag/AgCl (3.0 M KCl) referans elektrodu ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

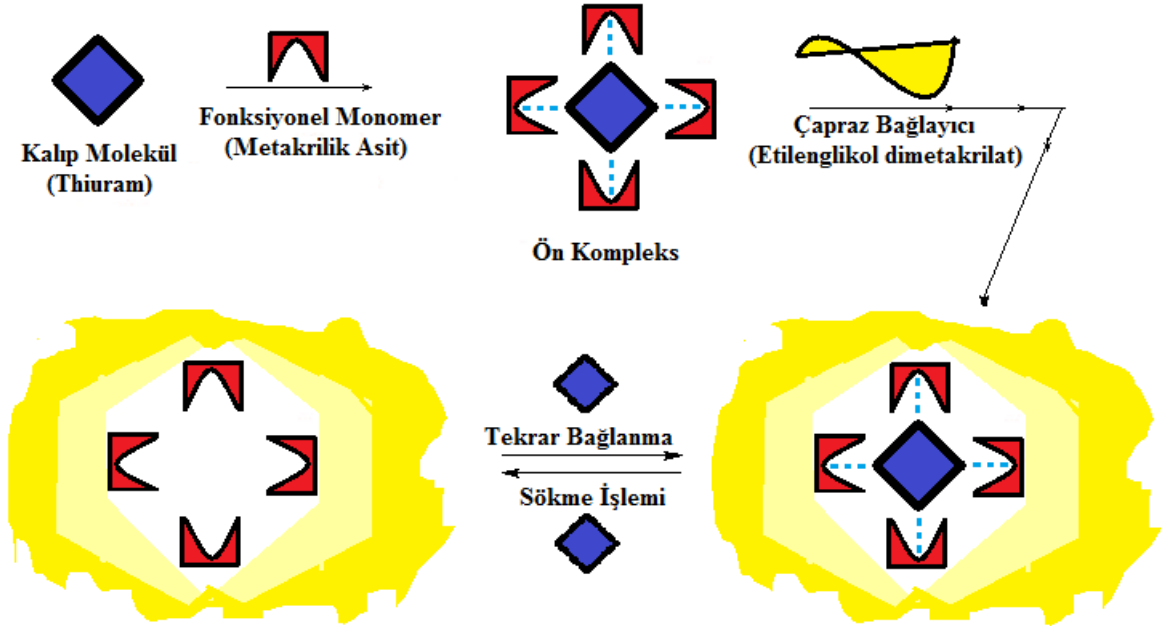
2.4. Baskılı Polimer Sentezi

Metakrilik asit (MAA) monomerinin 4 mmol'ü ile 0.5 mmol Thiuram (THI) molekülü, ön kompleks meydana getirmek için yaklaşık 1 saat boyunca 5 mL kloroform içerisinde herhangi bir ısı işlemi yapılmadan karıştırıldı. Oluşturulan bu komplekse 20 mmol etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı eklenildi. Farklı bir beher içerisinde, süspansiyon polimerizasyonda kullanılması gereken su fazı için 250 mg polivinil alkol (PVA) 25 mL ultra saf suda hazırlanan çözeltiler, polimerleşmenin gerçekleştirilmesi için yuvarlak dipli balona aktarıldı. Bu aşamadan sonra balonun içerisine 20 mg 2,2'-azoizobütironitril (AIBN) ilave edilerek polimerizasyonun başlaması sağlandı. Balonun içindeki karışım, sıcaklığı 60 °C olacak şekilde yağ banyosuna konulup mekanik karıştırıcı ile 1 gün boyunca 400 rpm hızında karıştırılması sağlandı. Aynı işlemler kalıp molekül içermeyen kontrol polimeri (NIP) elde etmek için tekrarlandı.

2.5. Thiuram Baskılı Polimerden Kalıp Molekülünün Uzaklaştırılması

Sentezlenen molekül baskılı polimerin yapısında bulunan THI'nin polimerik yapıdan uzaklaştırılması için soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Soxhlet haznesine selülozdan yapılmış bir kartuşun içerisine konulan polimer, metanol-asetik asit (9:1) karışımında en az 1 gün süren yıkama işlemi yapıldı. Bu aşamadan sonra, kalıp molekülü uzaklaştırılmış polimer, en az 1 gün olacak şekilde 40 °C'lik vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması başlığı altında anlatıldığı gibi elektrotlar hazırlandı ve polimer yapısındaki kalıp molekülün varlığının tespiti için diferansiyel puls voltametrisinden (DPV) yararlanıldı. Aynı işlemler kontrol polimer ve yalın karbon pasta elektrotlar için de yapıldı.

Thiuram baskılı polimer sentezi ve thiuram molekülünün yapıdan uzaklaştırılmasının şematik gösterimi aşağıda Şekil 1'de gösterilmiştir.



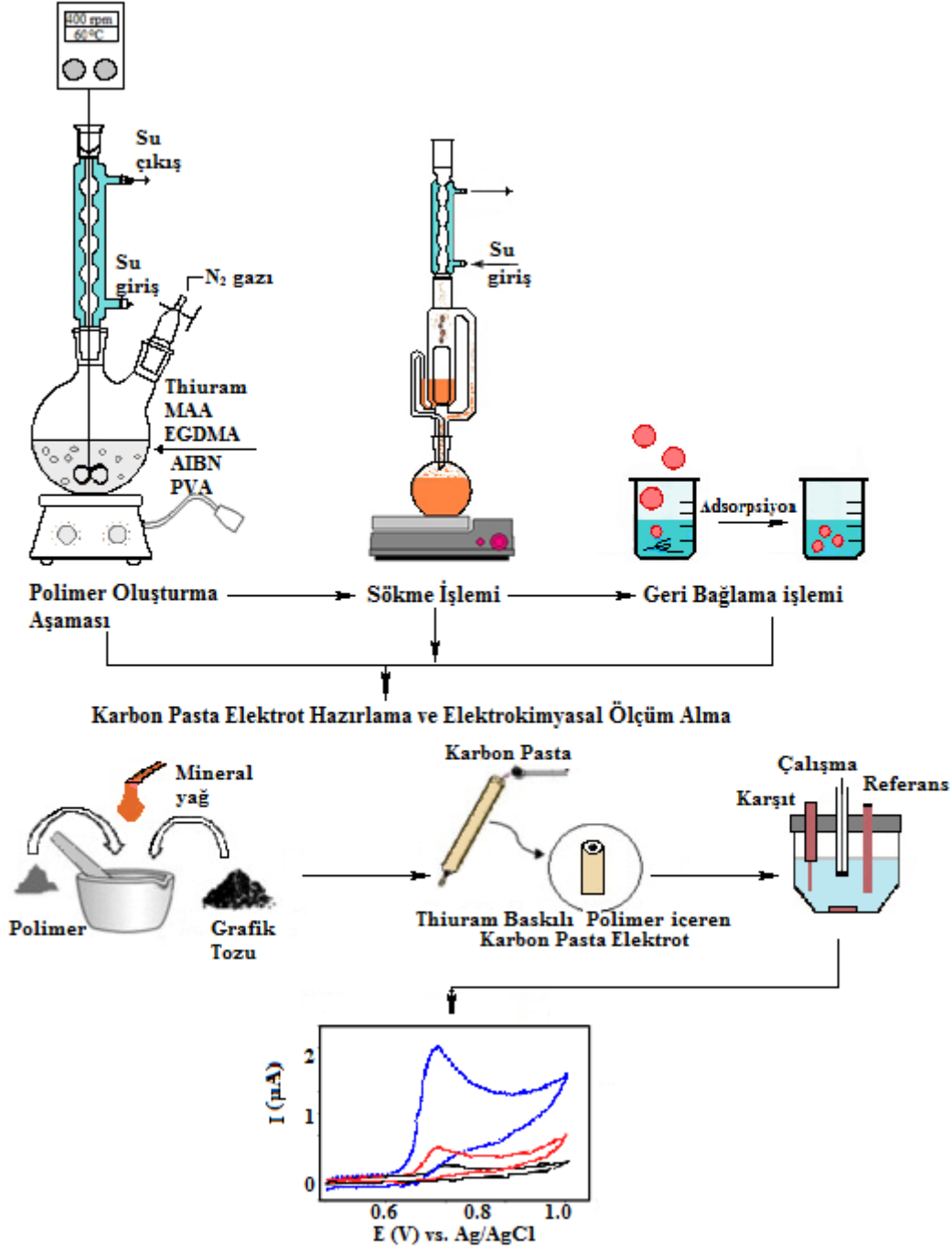
Şekil 1. Thiuram baskılı mikroküreler hazırlanırken meydana gelen olası tepkimelerin şematik gösterimi

2.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Karbon pasta elektrotların hazırlanması başlığında anlatıldığı gibi hazırlanan karbon pasta elektrotlar ile 0.5 M pH 4.8 asetat tampon çözeltisi (ABS) içerisinde

(+0.5 V) - (+1.4 V) potansiyel aralığında tarama hızı 10 mV s⁻¹ olacak şekilde DPV kullanılarak elektrokimyasal ölçümler yapıldı.

Deneyde yapılan işlemlerin şeması Şekil 2'de gösterilmiştir.



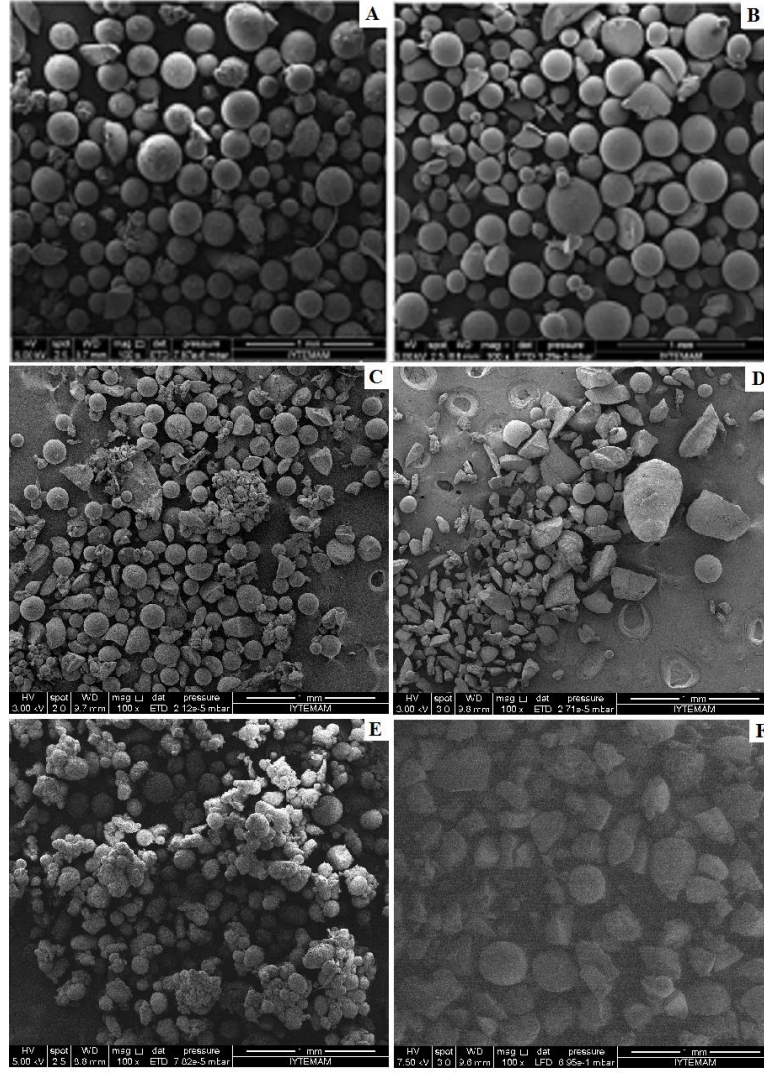
Şekil 2. Thiuram baskılı polimer sentezi aşamalarında yapılan işlemlerin şematik gösterimi

3. Bulgular ve Tartışma

Literatürde MIP ile yapılmış çalışmalar gözönüne alınarak (Alizadeh, 2008; Alizadeh ve ark., 2012; Alizadeh, 2010; Kang ve ark., 2012; Muti ve ark., 2015); 0.5:4:20, 1:4:20 ve 2:4:20 (sırasıyla kalıp molekül:monomer:çapraz bağlayıcı) mol oranlarında olmak üzere üç farklı polimer sentezi yapıldı. 0.5:4:20 mol oranında sentezlenen polimerin yüzey morfolojisinin diğer mol oranında sentezlenen polimerin yüzey morfolojisi ile kıyaslandığında, elde edilen polimerlerin tam bir küre olduğu ayrıca boyutlarının da mikrometre çapında olduğu

sonucuna varılmıştır. Diğer mol oranlarında sentezlenen polimerlerin agregasyon halinde olduğu Şekil 3'de görülmektedir. Ayrıca, 0.5:4:20 mol oranında sentezlenen polimerlerle hazırlanan karbon pasta elektrotlar (CPE) ile elde edilen THI'e ait yükseltgenme pik sinyalinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ve SEM görüntüleri gözönüne alındığında baskılı polimer sentezinin bu mol oranında (0.5:4:20) yapılmasının doğru olacağı sonucuna varıldı.

Şekil 3'de farklı mol oranlarına göre sentezlenen MIP ve NIP polimerlerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir.

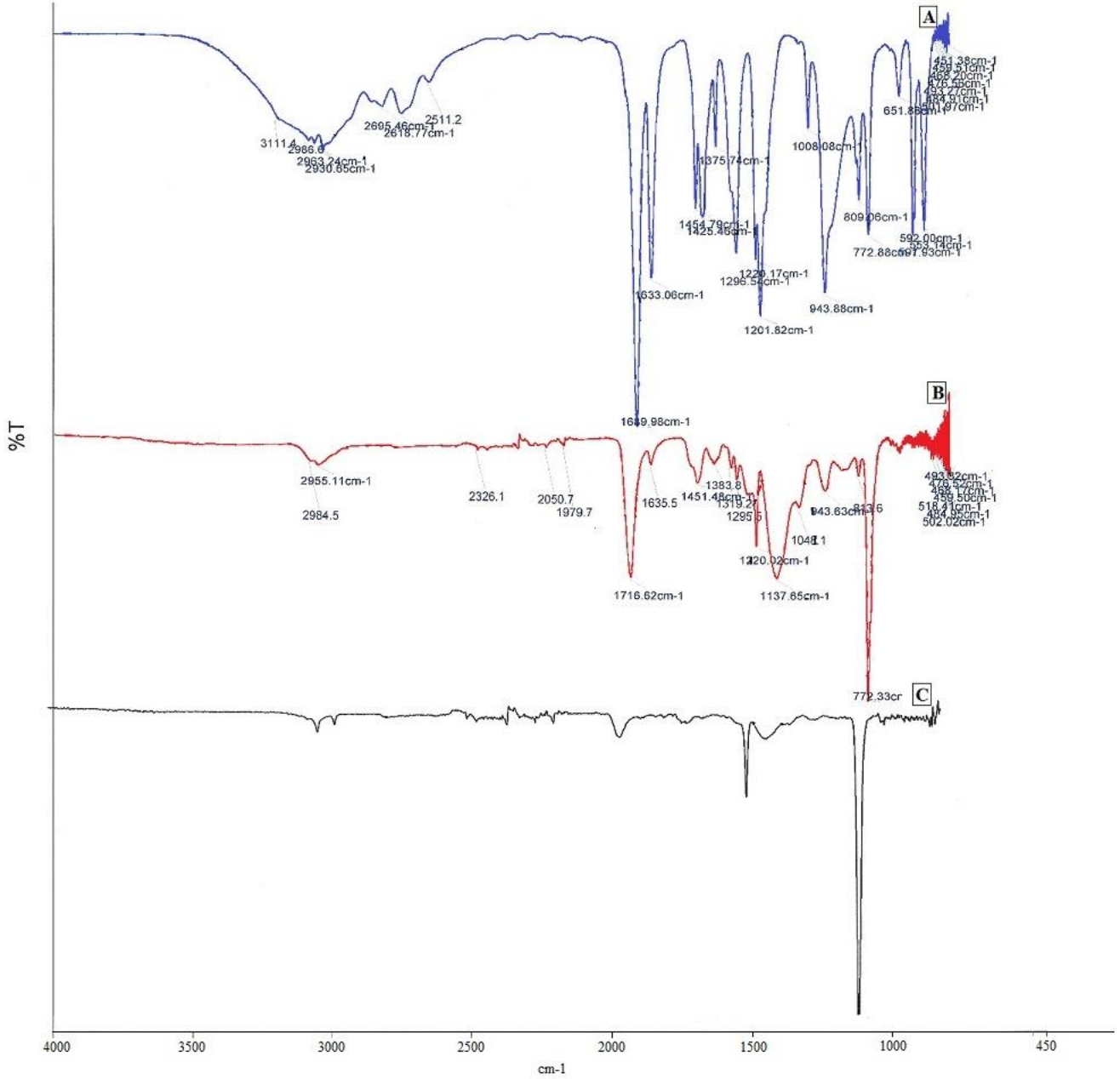


Şekil 3. Farklı mol oranları kullanılarak elde edilmiş polimerlerin SEM görüntüleri (1 mm); 0.5:4:20 mol oranı ile yapılmış polimerin A) MIP, B) NIP ; 1:4:20 mol oranı ile yapılmış polimerin C) MIP, D) NIP polimeri ; 2:4:20 mol oranı ile yapılmış polimerin E) MIP, F) NIP

Şekil 3'e göre, elde edilen MIP ve NIP'ların şekillerinin tam bir küre olduğu ayrıca, boyutlarında istenen şekilde mikro büyüklüğünde olduğu görülmektedir.

Şekil 4'de görülen FT-IR spektrumuna göre, metakrilik asidin karboksil grubuna kalıp molekülünün bağlanması

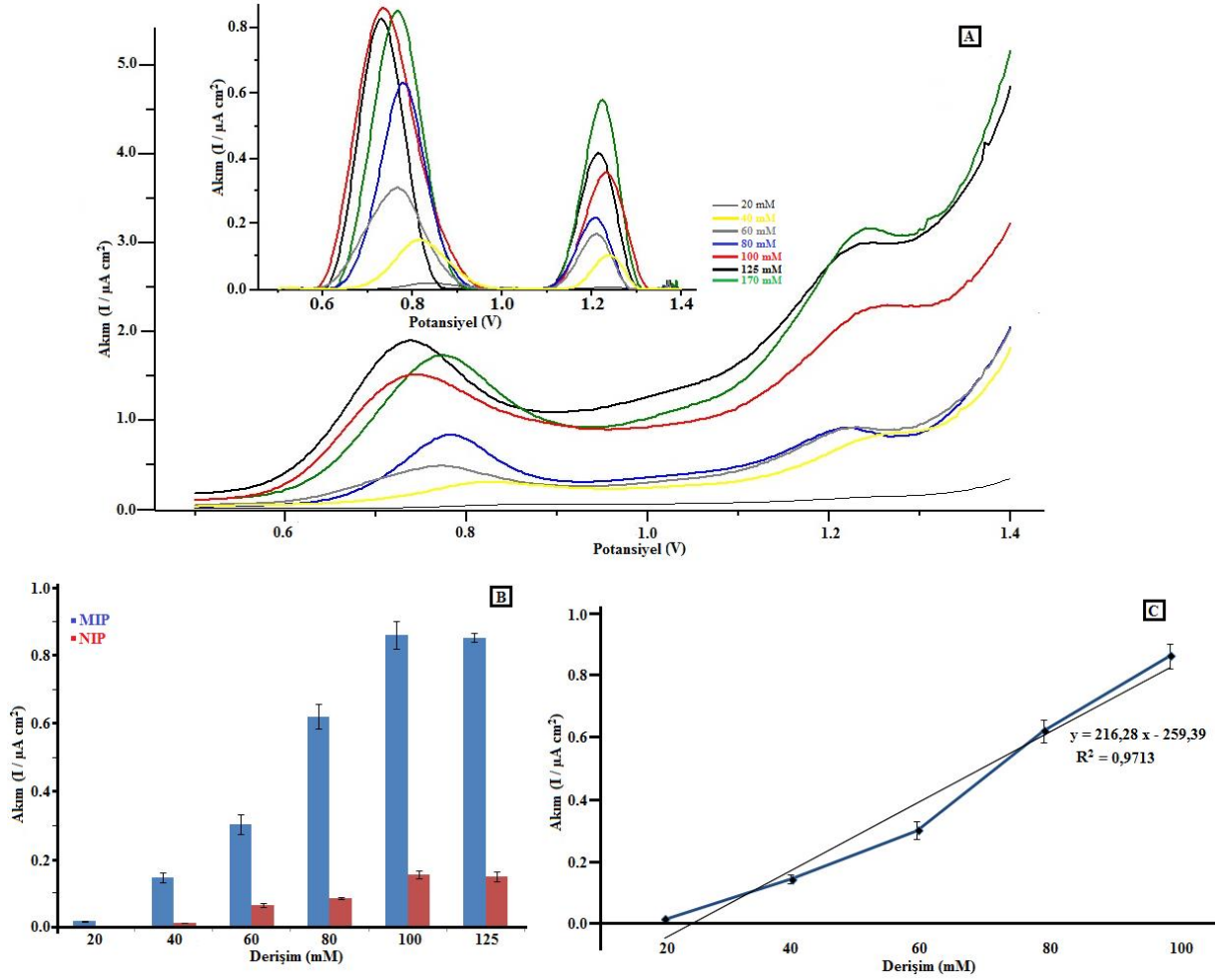
sonucunda, metakrilik asitteki C=O, C=C ve C-O gerilme piklerinin 1639.98, 1633.06, 1201.82 cm^{-1} 'den 1721.88, 1637.06 ve 1137 cm^{-1} 'e kaymıştır. MIP ve NIP spektrumlarında 1137 cm^{-1} dalga boyunda görülen C-O piki çapraz bağlayıcının yapısında bulunduğundan pik şiddeti artmıştır.



Şekil 4. A) MAA, B) MIP ve C) NIP'in FT-IR spektrumları

Bu aşamadan sonra, THI-MIP ve NIP polimerlerinin en fazla ve kararlılıkta absorplayacağı thiuram molekülünün derişiminin belirlenmesi amacıyla 20 mM ile 170 mM derişim aralığında yedi farklı derişimde THI çözeltisi hazırlandı. Her bir derişimden 5 mL bir behere alınarak içerisine 50 mg polimer

(MIP ve NIP) ilave edilerek 1 saat boyunca polimerlere kalıp molekülünün geri bağlanması sağlandı. Bu süre sonunda, polimerler çözelti ortamından süzülerek alınıp kurutuldu. Kurutulan polimerler ile karbon pasta elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan CP elektrotlar ile DPV tekniği kullanılarak thiurama ait yükseltgenme pikleri ölçüldü. Elde edilen voltamogramlar ve kalibrasyon eğrisi Şekil 5'de gösterilmektedir.

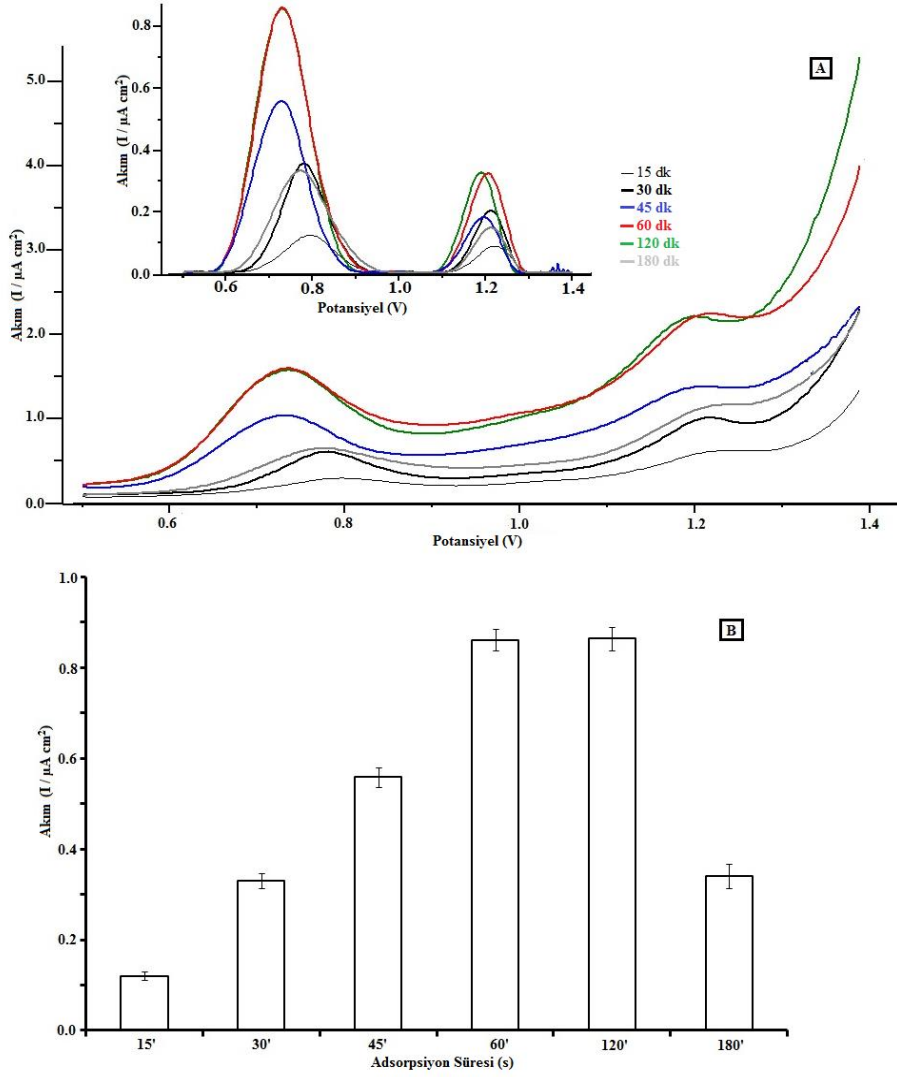


Şekil 5. Farklı derişimlerde THI çözeltileri ile THI adsorplanmış polimerler kullanılarak hazırlanmış CPE'ler ile elde edilmiş THI yükseltgenme sinyallerinin karşılaştırılması A) DP voltamogram B)Histogram C) Kalibrasyon eğrisi (n:10)

Şekil 5A incelendiğinde, 100 mM THI çözeltileri kullanılarak hazırlanmış CP elektrotlar ile THI' ait en yüksek yükseltgenme sinyalinin meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu derişimden sonra diğer iki derişimde (125 ve 170 mM) kalıp molekülünün geri bağlanması sonucunda elde edilen pik akım değerleri, 100mM ile elde edilen pik akım değerlerine oldukça yakın olduğu Şekil 5A'da görülmektedir. Şekil 5A'da elde edilen pik akım değerlerine göre 20-100 mM derişim aralığındaki veriler kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 5C). Şekil 5C'e göre, THI derişimi ile yükseltgenme akım şiddetleri arasında bir korelasyon olduğu

($R^2 : 0.9713$) ayrıca, Miller ve Miller (2010)'deki yöntemle göre tayin sınırının 1.7 mM (%97.5) olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

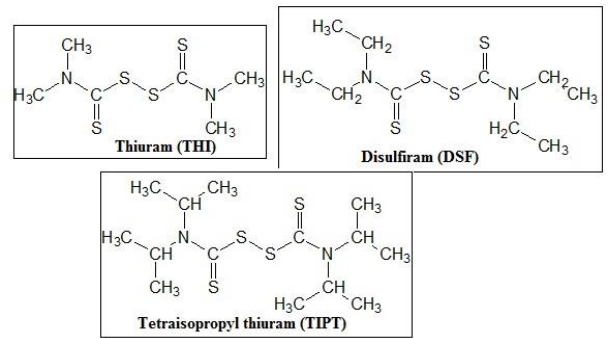
Bir başka optimize edilmesi gereken faktör ise, adsorplanma süresidir. Bu çalışma için, derişim çalışması sonucunda belirlenen 100 mM THI çözeltileri içerisinde 50 mg polimer konularak farklı sürelerde (15-180 dk aralığında) adsorpsiyon yapması sağlandı. Hazırlanan CP elektrotlarla DPV tekniği kullanılarak ölçümler alındı. Elde edilen voltamogramlar ve histogram Şekil 6'da gösterilmektedir.



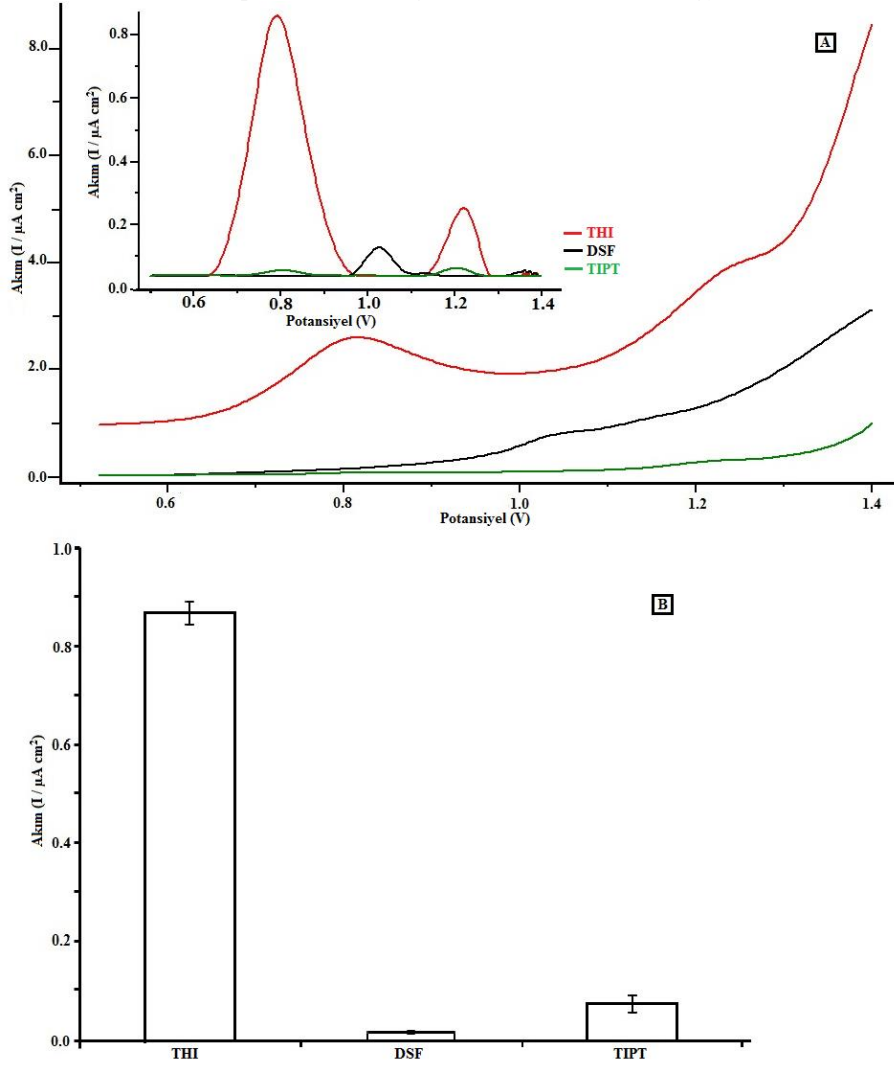
Şekil 6. Farklı sürelerde 0.1 M THI çözeltisi kullanılarak hazırlanmış CPE'ler ile elde edilmiş THI yükseltgenme sinyallerinin karşılaştırılması A) DP voltamogram B) Histogram (n:10)

Şekil 6 incelendiğinde, adsorpsiyon süresi 60 dk (864 nA, RSD (n:10) %2.9) oluncaya kadar giderek artan bir geri bağlanmanın gerçekleştiği, bu süreden sonra baskılı polimerin doygunluğa ulaştıktan sonra kalıp molekülünün seçici yuvadan tekrar ayrıldığı sonucunu düşündürmektedir. Bu süre optimal geri bağlanma süresi olarak seçilmiş olup bu aşamadan sonra yapılacak tüm deneylerde kullanıldı.

Kimyasal yapısı kalıp moleküle (thiuram) ile benzer yapıya sahip, açık yapıları Şekil 7'de gösterilen analog moleküller ile seçicilik çalışması yapıldı. 50 mg polimer, 100 mM kalıp molekül veya analog çözeltileri içeren farklı beherlerin içerisine konularak 1 saat boyunca adsorpsiyon yapması sağlandı. Bu sürenin sonunda polimerler süzülerek kurutuldu. Kurutulan polimerler ile CP elektrotlar hazırlanarak DPV tekniği uygulandı. Elde edilen voltamogramlar Şekil 8'de gösterilmektedir.



Şekil 7. THI-MIP'in seçicilik deneylerinde kullanılan moleküllerin açık yapıları

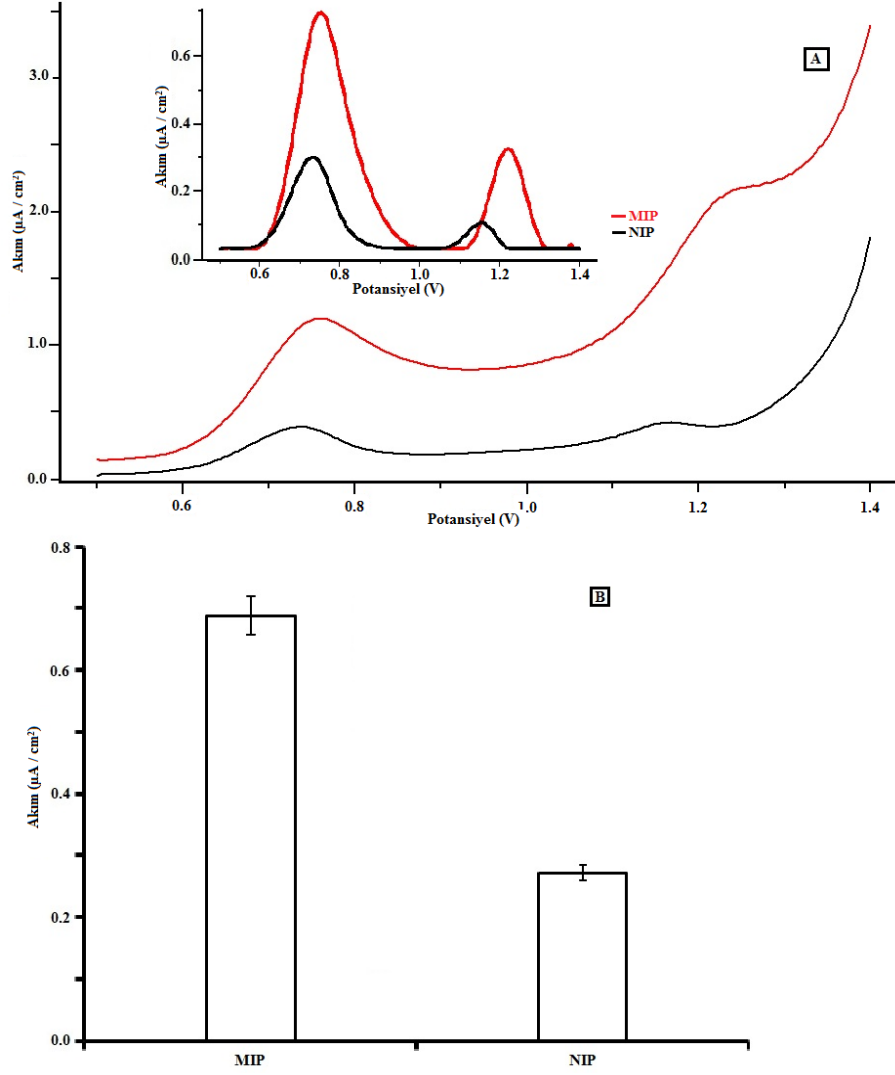


Şekil 8. Kalıp molekül ve analogların MIP-CPE'lerle elde edilmiş A) DP voltamogram B) Histogram (n:10)

Şekil 8'e göre, thiuram baskılı polimerlerin thiuram molekülüne oldukça seçimli olduğu ayrıca, kimyasal yapı bakımından kalıp moleküle benzeyen moleküllerin baskılanmış polimerlere bağlanmasının çok düşük olduğu görülmektedir.

Etken maddesi thiuram olan ve % 80 (a/a) thiuram içeren toz halindeki zirai ilaç kloroform içerisinde çözülerek önceki

çalışmalarda belirlenmiş olan derişimde hazırlandı. Hazırlanan bu pestisit çözeltisi içerisine MIP ve NIP eklenerek önceki çalışmada belirlenen adsorbsiyon süresince karıştırılarak bekletildi. Böylece, MIP ve NIP'ın gerçek pestisit matrisinden thiuramı geri bağlama kapasitesi incelendi.



Şekil 9. Optimal koşulları belirlenmiş MIP ve NIP'ların gerçek numunede uygulanması ile elde edilmiş olan A) DP voltamogram B) Histogram (n:10)

Şekil 9 incelendiğinde, MIP ile yapılan adsorpsiyon işlemi sonunda thiamin molekülü baskılanmış polimer yüzeyinde bulunan seçici yuvalara (bölgelere) NIP'a oranla yaklaşık 2.5 kat daha fazla bağlandığı görülmektedir.

4. Sonuç

Thiamin baskılı polimer sentezinin istenilen biçimde, mikropartikül boyutunda sentezlenmiştir. Elde edilen polimerin matrisinde polimere herhangi bir zarar vermeden kalıp molekülünün uzaklaştırılarak thiamin için seçici bölgeler meydana geldiği geri bağlanma çalışmaları ile tespit edildi. Elde edilen bu baskılanmış polimerin optimal koşulları belirlenerek thiamin molekülüne oldukça seçimli olduğu tespit edildi. Elde edilen mikroküre formundaki polimerlerin gerçek numunelere uygulanarak başarılı bir sonuç edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, FEF-11015 nolu doktora projesi olarak Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Alizadeh, T. 2008. Development of a molecularly imprinted polymer for pyridoxine using an ion-pair as template. *Analytica Chimica Acta* 623, 101-108.
- Alizadeh, T. 2010. Preparation of molecularly imprinted polymer containing selective cavities for urea molecules and its application for urea extraction. *Analytica Chimica Acta* 669, 94-101.
- Alizadeh, T., Memarabashi, N. 2012. Evaluation of the facilitated transport capabilities of nano- and micro-sized molecularly imprinted polymers (MIPs) in bulk liquid membrane system. *Separation and Purification Technology* 90, 83-91.
- Alizadeh, N., Kalhor, H., Karimi, A. 2015. Determination of thiamin residues in carola seeds, water and soil samples using solid-phase microextraction with polypyrrole film followed by ion mobility spectrometer. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 95, 57-66.
- Bayram, E., Yılmaz, E., Uzun, L., Say, R., Denizli, A. 2017. Multiclonal plastic antibodies for selective aflatoxin extraction from food samples. *Food Chemistry* 221, 829-837.
- Demirkurt, M., Olcer, Y. A., Demir, M. M., Eroğlu, A. E. 2018. Electrospun polystyrene fibers knitted around imprinted acrylate microspheres as sorbent for paraben derivatives. *Analytica Chimica Acta* 1014, 1-9.

- Eddleston, M., Buckley, N. A., Eyer, P., Dawson, A. H. 2008. Management of acute organophosphorous pesticide poisoning. *Lancet* 371, 597-607.
- Gao, S., Zhang, Z., He, L. 2016. Filter-based surface-enhanced Raman spectroscopy for rapid and sensitive detection of the fungicide ferbam in water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 96, 1495-1506.
- Garcia, R., Carreiro, E. P., Ramalho, J. P. P., Mirao, J., Burke, A. J., Gomes da Silva, M. D. R., Freitas, A. M. C., Cabrita, M. J. 2018. A magnetic controllable tool for the selective enrichment of dimethoate from olive oil samples: A responsive molecular imprinting-based approach. *Food Chemistry* 254, 309-316.
- Kang, S., Xu, Y., Zhou, L., Pan, C. 2012. Preparation of molecularly imprinted polymers: diethyl(3-methylureido)(phenyl)methylphosphonate as a dummy template for the recognition of its organophosphate pesticide analogs. *Journal of Applied Polymer Science* 124, 3737-3743.
- Kitagawa, E., Takahashi, J., Momose, Y., Iwahashi, H. 2002. Effects of the pesticide thiuram: genome-wide screening of indicator genes by yeast DNA microarray. *Environmental Science and Technology* 36, 3908-3915.
- Kumar, P., Kim, K. H., Deep, A. 2015. Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides. *Biosensors Bioelectronics* 70, 469-481.
- Li, Y., Liu, J., Zhang, Y., Gu, M., Wang, D., Dang, Y. Y., Ye, B. C., Li, Y. 2018. A robust electrochemical sensing platform using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted microsphere and its application on methyl parathion detection. *Biosensors and Bioelectronics* 106, 71-77.
- Long, E. Y., Krupke, C. H. 2016. Non-cultivated plants present a season-long route of pesticide exposure for honey bees. *Nature Communications* 7, 11629.
- Miller, J. N., Miller, J. C., 2010. *Statistic and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson Education Limited, (6th edition) 278s, England.
- Muti, M., Soysal, M., Nacak, F. M., Gençdağ, K., Karagözler, A. E. 2015. A novel DNA probe based on molecularly imprinted polymer modified electrode for the electrochemical monitoring of DNA. *Electroanalysis* 27, 1368-1377.
- Orozco, J., Cortes, A., Cheng, G., Sattayasamitsathit, S., Gao, W., Feng, X., Shen, Y., Wang, J. 2013. Molecularly imprinted polymer-based catalytic micromotors for selective protein transport. *Journal of the American Chemistry Society* 135(14), 5336-5339.
- Ou, S. H., Pan, L. S., Jow, J. J., Chen, H. R., Ling, T. R. 2018. Molecularly imprinted electrochemical sensor, formed on Ag screen-printed electrodes, for the enantioselective recognition of D and L phenylalanine. *Biosensors and Bioelectronics* 105, 143-150.
- Pundir, C. S., Chauhan, N. 2012. Acetylcholinesterase inhibition-based biosensors for pesticide determination: A review. *Analytical Biochemistry* 429:19-31.
- Songa, E. A., Okonkwo, J. O. 2016. Recent approaches to improving selectivity and sensitivity of enzyme-based biosensors for organophosphorous pesticides: A review. *Talanta* 155:289-304.
- Soysal, M., Muti, M., Esen, C., Gençdağ, K., Aslan, A., Erdem, K. A., Karagözler, A. E. 2013. A novel and selective methylene blue imprinted polymer modified carbon paste electrode. *Electroanalysis* 25(5), 1278-1285.
- Stankovic, D. M., Kalcher, K. 2016. Amperometric quantification of the pesticide ziram at boron doped diamond electrodes using flow injection analysis. *Sensors and Actuators B:Chemical* 233, 144-147.
- Szabela, D. A., Duda, Z. R., Lisowska, Z., Wolf, W. M. 2017. Heavy metal uptake by Herbs. V. metal accumulation and physiological effects induced by thiuram in *Ocimum basilicum* L. *Water, Air, Soil Pollution* 228, 334-348.
- Tang, Z. G., Liu, C. B., Wang, J., Li, H. M., Ji, Y., Wang, G. H., Lu, C. 2016. Preparation and characterization of monodisperse molecularly imprinted polymers for the recognition and enrichment of oleanolic acid. *Journal of Separation Science* 39, 1592-1602.
- Xia, N., Wang, Q. L., Liu, L. 2018. Nanomaterials-based optical techniques for the detection of acetylcholinesterase and pesticides. *Sensors* 15, 499-514.
- Xu, Y., Tang, Y., Zhao, Y., Gao, R., Zhang, J., Fu, D., Li, Z., Li, H., Tang, X. 2018. Bifunctional monomer magnetic imprinted nanomaterials for selective separation of tetracyclines directly from milk samples. *Journal of Colloid and Interface Science* 515, 18-26.
- Yan, X., Li, H., Su, X. 2018. Review of Optical Sensors for Pesticides. *Trends in Analytical Chemistry* 103, 1-20.
- Zhang, W. Y., Asiri, A. M., Liu, D. L., Du, D., Lin, Y. H. 2017. Nanomaterial-based biosensors for environmental and biological monitoring of organophosphorous pesticides and nerve agents. *Trends in Analytical Chemistry* 54, 1-10.
- Zhang, X., Yarman, A., Erdossy, J., Katz, S., Zebger, I., Jetzschmann, K. J., Altıntaş, Z., Wollenberger, U., Gyurcsanyi, R. E., Scheller, F. W. 2018. Electrosynthesized MIPs for transferrin: Plastibodies or nao-filters?. *Biosensors and Bioelectronics* 105, 29-35.



The Knapsack Cryptography with Bell Number using Python Programming

Setenay Doğan^{1*}, Nilgun DEMİR², Furkan TOKAÇ³

¹Bursa Uludag University, Science and Arts Faculty, Mathematics Department,16059, Bursa-Turkey

²Bursa Uludag University, Science and Arts Faculty, Physics Department,16059, Bursa-Turkey

³Bursa Uludag University, Science and Arts Faculty, Physics Department, 16059, Bursa-Turkey

(First received 26 November 2018 and in final form 10 December 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.487931)

Abstract

The cryptology is consisted of Kryptos (hidden) and logos (word) terms in the Greek. It also means that “secrecy science” at the communication. In the present days, the expansion of the electronic communication network has more increased the importance of cryptology. In this work, we have focused on Knapsack cryptosystem. In this purpose, the Bell numbers in the form of ‘super-increasing sequence’, which constitute the hypotenuse of the Bell triangle, are generated in the Python programming. The Knapsack encryption and decryption of these numbers are modeled using the Python program. As an example, “ULUDAG UNIVERSITY” was considered, a 12-bit encryption was performed. It was observed that the Bell numbers are suitable for Knapsack encryption.

Key words: Bell number, Knapsack encryption, Python

1. Introduction

Cryptology is a mathematical science based on number theory. It consist of Krypto’s and Logo’s words in the Greek. Cryptology examine in two main branches as cryptography and cryptanalysis. While cryptography is used to provide security and privacy in cyber systems and electronic communications, cryptanalysis reveals the weak and strong aspects of cryptographic systems. Cryptology is important in many areas such as health services, banking, communications, governmental secrecy, military security and security of the large companies.

The Knapsack cryptosystem which was one of the public key cryptosystem, was formulated by Ralph Merkle and Martin Hellmann in 1978 [1].The most important feature of this cryptosystem is to encrypt with a public key and decrypt with a private key. Nowadays, the public key cryptosystem techniques are used especially as a lot of areas the marketing, banking security, dijital signiture and authentication control at the electronic media. The studies on the development of Knapsack public key cryptosystem are available in the literature [2-5].

In this work, it was shown that the super-increasing sequence which is consisting of numbers on the hypotenuse of the bell triangle, is appropriate to the Knapsack encryption. At this purpose, Bell number sequence was generated using the Python program. The text of ‘ULUDAG UNIVERSITY’ was encrypted using these numbers. In order to test the encryption process, decryption was performed with the Python program.

2. Materials and Methods

2.1 Bell Number

The Bell numbers, which were come into use in the 19th century and based on mediaeval Japan, have been used scientifically by Eric Temple Bell in 1930. The number of partitions of a set with n elements is called n. Bell number and

$$B_n = \sum_{k=0}^n S(n, k) \quad (1)$$

where S (n,k) is Stirling number of second kind. It was given,

$$S(n,k) = \left\{ \begin{matrix} n \\ k \end{matrix} \right\}. \quad (2)$$

Thus,

$$B_n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k}. \quad (3)$$

B_0 is defined as one. There is a possible partition of a set with one element, so $B_1 = 1$. There is not a simple formula that gives a B_n , but we can calculate from the recurrence relation ($\binom{n}{k}$ is binomial coefficient),

$$B_{n+1} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} B_k \quad (4)$$

First a few Bell number are,

¹ Corresponding Author: Bursa Uludag University, Science and Arts Faculty, Mathematics Department,16059, Bursa-Turkey, setenay@uludag.edu.tr

1,1, 2, 5, 15, 52, 203, 877, 4140, 21147, ... or we can find it simply using a Bell Triangle. Its construction is similar to the Pascal's triangle [6,7],

```

1
1 2
2 3 5
5 7 10 15
15 20 27 37 52
52 67 87 114 151 203
    
```

2.2 Knapsack Cryptology Method

Merkle-Hellman is a public key encryption method. There is a public key and private key at this method. This encryption operation runs to one-way different from RSA encryption method. While the public key is used only encryption, the private key is used only decryption. The procedure of Knapsack encryption method is;

- 1- We need to super-increasing sequence. Let

$$s_i = (s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) \quad (5)$$

is non-empty sequence of positive integers. If each s_i is greater than the sum of all previous elements, S is called to a super-increasing sequence. In this case, the S must satisfy,

$$s_i > \sum_{j=1}^{i-1} s_j \quad (6)$$

for each $s_i \in S$.

- 2- We choose modulus; it is satisfy,
- $$m > \sum_{i=1}^n s_i \quad (7)$$
- 3- A random t number is choosing. It is invertible modulo m, t and m must be relatively prime ($\text{gcd}(t,m)=1$).
 - 4- A new set of numbers to use as a public key, is calculated from;
- $$n_i = s_i \times t \pmod{m} \quad (8)$$
- 5- Every elements $n_1, n_2, n_3, \dots, n_n$ of the n_i sequence are multiplied with the corresponding elements of the binary set b. The generated numbers are added and then the encrypted message is created.

For n-bit message, $m_i = \{m_1, m_2, m_3, \dots, m_n\}$

Public key, $n_i = \{n_1, n_2, n_3, \dots, n_n\}$

$$\text{Encrypted message, } C = \sum m_i \cdot n_i \quad (9)$$

for $1 \leq i \leq n$, with $0 \leq C < q$

Decryption is also;

- 6- Private key is (s_i, m, t) .
- 7- We compute $C' = Ct^{-1} \pmod{m}$ (10)
- 8- The binary numbers of corresponding to the sequence of C' are obtained and the message is decrypted.

3. The Results of Encryption with Python Program

The Python program is an object-oriented program. It was created by Guido van Rossum in the late 1980s [8]. Python programming language struggles to provide a simple but powerful syntax contrary to the other popular languages such as C, C++, Java, and C#.

In the present work, the Bell numbers were used which form the hypotenuse of the Bell triangle. These numbers were generated from the Stirling numbers with the Python 3.5 version. As an example, 'ULUDAG UNIVERSITY' was chosen as the text to be encrypted. The computes were performed for n=12 bits. The generated Bell number sequence is,

$$s_i = (1,2,5,15,52,203,877,4140,21147,115975,678570,4213597).$$

The sequence is satisfying the condition (6). Thus it is a super-increasing sequence.

The m modulo was chosen which satisfy to (7) condition,

$$m=5034591.$$

$$t=91 \text{ was taken and } \text{gcd}(91, 503459)=1.$$

The n_i number sequence was computed using the equation (8),

$$n_i = (91,182,455,1365,4732,18473,79807,376740,1924377,484543,1334778,808411).$$

The ASCII codes corresponding to each element of the text to be encrypted are matched with the sequence of n_i as can be seen below;

$$U=000001010101 \rightarrow$$

$$C_1 = \sum U_i \ n_i = 18473+376740+484543+808411$$

$$L = 000001001100 \rightarrow C_2 = \sum L_i \ n_i = 18473+1924377+484543$$

$$D = 000001000100 \rightarrow C_3 = \sum D_i \ n_i = 18473+484543 \text{ etc.}$$

$$C_1 = 1688167$$

$$C_2 = 2427393$$

⋮
⋮
⋮

$$C_{17} = 3128001$$

numbers were obtained for 17-character 'ULUDAG UNIVERSITY' including space. Then the encrypted text is

$$C = (1688167, 2427393, 1688167, 503016, 826884, 2646205, 79807, 1688167, 3762171, 2751261, 2214534, 1311427, 1729991, 2538402, 2751261, 879756, 3128001).$$

In order to test the accuracy of the encryption process, decryption was done with the Python program. The inverse of t number was computed that,

$$t^{-1} = 940528.$$

Then C' values were obtained from equation (10);

$$C' = (4333915, 137325, 4333915, 116178, 4213800, 5008345, 877, 4333915, 815895, 4234947, 798888, 4329775, 682913, 4896510, 4234947, 120318, 4239087).$$

$$C_1' = 1688167 \cdot 940528 \pmod{503459} = 4333915$$

$$s_i = (1,2,5,15,52,203,877,4140,21147,115975,678570,4213597)$$

The largest element of $s_i \leq C_1'$ is $4213597 \rightarrow U_{12} = 1$

$$C_U' = 4333915 - 4213597 = 120318 \rightarrow U_{10} = 1$$



***Micromeria dolichodontha* P.H. Davis 'nın *In vitro* Aksiller Sürgün Yoluyla Çoğaltımı**

Yelda Emek^{1*}

¹ Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 09010 Kepez- Aydın, Türkiye, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 5 Aralık 2018 ve Kabul Tarihi 12 Aralık 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.492321)

Öz

Bu çalışmanın amacı endemik, nesli kritik tehlikede olan ve tıbbi *Micromeria dolichodontha* P.H. Davis türünün *in vitro* aksiller sürgün yoluyla çoğaltma protokolünü belirlemektir. *In vitro* şartlar altında tohumların çimlendirilmesi ile elde edilen bitkicikler aksiller sürgün çoğaltımı için eksplant olarak kullanılmışlardır. Bitkicikler köklerinden ayrılarak farklı tip ve konsantrasyonda sitokinin (BA, KIN veya TDZ) içeren ve kontrol olarak herhangi bir bitki büyüme düzenleyicisi içermeyen Murashige & Skoog (MS) besin ortamlarında kültüre alınmışlardır. En yüksek sürgün sayısı 0.1 mgL⁻¹ benziladenine (BA) içeren MS ortamında ve en uzun sürgünler 0.01 mgL⁻¹ BA içeren MS ortamında oluşmuştur. Sürgünlerin köklendirilmesi için farklı tip ve konsantrasyonda oksin (IBA veya IAA) içeren ve herhangi bir bitki büyüme düzenleyicisi içermeyen ½ MS ortamı kullanılmıştır. En yüksek kök oluşumu (% 75) 0.5 mgL⁻¹ IBA içeren ½ MS ortamında gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Endemik, *Micromeria dolichodontha*, *in vitro*, aksiller sürgünler

***In vitro* Propagation of *Micromeria dolichodontha* P.H. Davis via Axillary Shoot Proliferation**

Abstract

The goal of this paper was to determine the protocol for *in vitro* axillary shoot propagation of *Micromeria dolichodontha* P.H. Davis, an endemic endangered and medicinal plant. Plantlets obtained from *in vitro* germinated seeds were used as explants for axillary shoot propagation. The plantlets were separated from their roots and cultured on Murashige & Skoog (MS) media without and with different types and concentrations of cytokinins (BA, KIN or TDZ). The maximum number of shoots was formed on MS medium with 0.1 mgL⁻¹ benzyladenine (BA), and the highest seedling length was formed on MS medium with 0.01 mgL⁻¹ BA. ½ MS medium without and with different types and concentrations of auxin (IBA or IAA) were used for rooting of shoots. The maximum root formation (75 %) were observed on ½ MS medium with 0.5 mgL⁻¹ IBA.

Key words: Endemic, *Micromeria dolichodontha*, *in vitro*, axillary shoots

Abbreviations:

BA – 6-benzyladenine

IAA- indole-3-acetic acid

IBA – indole-3-butyric acid

KIN-kinetin

MS –Murashige and Skoog medium

TDZ- Thidiazuron

¹ Sorumlu Yazar: Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 09010 Kepez- Aydın, Türkiye, emekyelda@gmail.com

1. Giriş

Günümüzde bitkisel gen kaynaklarını tehdit eden birçok unsur bulunmaktadır. Bu durum gen kaynaklarının kaybedilmesi ile ilgili endişelerin artmasına yol açmıştır. Bu yüzden de koruma çalışmaları daha fazla önem kazanır olmuştur. Bitki gen kaynakları yönünden zengin olan ülkemiz endemizm yönünden de oldukça yüksek bir değere sahiptir (% 34.5) (Güner ve ark., 2000). Birçok aromatik ve tıbbi bitkiyi içeren *Lamiaceae* familyası da % 44.2 oranında endemik bitki içermektedir (Arslan ve ark., 2002). *Lamiaceae* familyasına ait olan *Micromeria* cinsi Türkiye florasında 12'si endemik olan 14 tür ve 22 takson ile temsil edilmektedir (Davis, 1982). *Micromeria* genusuna ait türler güzel aromaları ve tıbbi özelliklerinden dolayı geniş kullanıma sahiptirler. Türler, antioksidan (Güllüce ve ark., 2004; Stojanović ve Palić, 2008; Vladimir-Knežević ve ark., 2011), antibakteriyel (Tabanca ve ark., 2001; Duru ve ark., 2004; Sarac ve Ugur, 2007; Stojanović ve Palić, 2008), antifungal (Abou-Jawdah ve ark., 2004; Özcan, 1999), insektisidal (Arslan ve ark., 2005), biyoherbisidal (Dudai ve ark., 1999) ve allopatik (Dudai ve ark., 2009) biyolojik aktivite göstermektedir. Bazı *Micromeria* türleri, hem bitki çayı hem de yemeklerde çeşni olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca, kalp hastalıkları, baş ağrısı, yara ve deri enfeksiyonlarında en çokta soğuk algınlıklarına karşı alternatif tıpta yaygın kullanıma sahiptirler (Baytop, 1984; Ali-Shtayeh ve ark., 1998). *Micromeria* türlerinde en çok bulunan etken bileşenler: Pulegone, isomenthone, *p-menthone*, *limonene*, *linalol*, *pinene*, *p-cymene*, *terpinene*, *terpineol*, *camphene*, *bourbonene* ve *borneol* (Duru ve ark., 2004).

Mikroçoğaltım, birçok tıbbi ve aromatik bitkinin *in vitro* üretiminde yüksek rejenerasyon potansiyelini sağlaması nedeni ile seçilmiş genotip ve kemotiplerin çoğaltımı için oldukça değerli bir yöntemdir (Rout ve ark., 2000). Aksiller sürgün yoluyla çoğaltım, mikroçoğaltım yöntemlerinden biridir. Bu teknik, 6 aylık gibi kısa bir sürede, tek bir bitkiden başlayarak 1000.000 kadar bitki elde etme imkânı sunmaktadır (Philips ve Hubstenbenger, 1995).

Micromeria dolichodontha P.H. Davis CR 'kritik tehlike' kategorisinde yer alan endemik bir bitkidir (Ekim ve ark., 2000). Tür ile ilgili yapılan bir çalışmada izomenton (%23), cts-piperiton oksit (%17), pulegon (%15), piperiton (%10) içerdiği saptanmıştır (Başer ve ark., 1997). Bu şekilde tıbbi öneme sahip bitkiler doğada aşırı toplamlara maruz kalmaktadır. Doğal populasyon üzerindeki baskıyı azaltmak ve kısa sürede çok fazla bitki elde edebilmek *in vitro* doku kültürü yöntemleri ile mümkündür.

Bu çalışmada tıbbi öneme sahip endemik *M.dolichodontha* türününün *in vitro* aksiller sürgün teşviki yoluyla çoğaltılması için uygun prosedürün belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada başlangıç materyali olarak *M.dolichodontha* tohumları kullanılmıştır. Tohumların yüzey sterilizasyonu için; tohumlar akan çeşme suyu altında bir saat yıkandı. Daha sonra, sırasıyla %50'lik Etil Alkol'de 1 dakika, % 2.5'lik sodyum hipokloritte (NaOCl, 3-4 damla tween-20 içeren)

5 dakika tutuldu ve bunu takiben her biri 5 dakika süreyle üç kez steril distile su ile durulandı.

Steril edilen tohumlar distile su içeren 190 cc'lik kavanozlara aktarılmışlardır. Tohumlara fiziksel destek sağlamak amacı ile cam bilyeli kâğıt köprü içeren kavanozlar kullanılmıştır. *In vitro* şartlarda çimlendirilen tohumlardan elde edilen bitkicikler gelişimleri için Murashige and Skoog, 1962-MS ortamına aktarılmışlardır. MS basal ortamı, MS mineral tuzları, 100 mgL⁻¹ myo-inositol, 2 mgL⁻¹ glisin, 0.5 mgL⁻¹ nikotinic asit, 0.5 mgL⁻¹ piridoksin-HCl, 0.1 mgL⁻¹ tiamin-HCL, %3 sukroz (w/v), % 0.8 agar-agar (w/v) içermektedir. Ortamın pH'sı 121°C'ta 15 dakika süreyle otoklavda steril edilmeden önce 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri ile 5.8'e ayarlanmıştır. Hazırlanan besi ortamı kavanozlara 50 mL olarak paylaştırılmıştır. Bitkicikler MS besi ortamında 4 hafta boyunca geliştirildikten sonra aksiller sürgün teşviki çalışmaları için başlangıç materyali olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, bitkicikler köklerinden ayrılarak kontrol olarak hiçbir büyüme düzenleyicisi içermeyen ve farklı konsantrasyonda sitokinin N⁶-benzyladenine (BA), Thidiazuron (TDZ) veya Kinetin (KIN) (0.01 0.1, 1 ve 2 mgL⁻¹) içeren MS ortamlarına aktarılmıştır. Aksiller sürgün çoğaltımı denemelerinin sonuçları eksplant başına sürgün sayısı ve ortalama sürgün uzunlukları göz önüne alınarak 2. alt kültür sonunda değerlendirilmiştir. Her deneme bir kavonoza 3 eksplant gelecek şekilde 10 tekrarludur ve tüm denemeler 2 kez tekrar edilmiştir.

Aksiller sürgün çoğaltımı ile elde edilen sürgünler köklenme teşviki için stok kültürlerden ayrılarak IAA ve IBA'nın farklı konsantrasyonlarını (0.1, 0.5 ve 5 mgL⁻¹) içeren ve kontrol olarak herhangi bir bitki büyüme düzenleyicisi içermeyen ½ MS ortamlarında kültüre edilmişlerdir. Her deneme bir kavonoza 5 eksplant gelecek şekilde 6 tekrarludur ve tüm denemeler 2 kez tekrar edilmiştir. Sonuçlar, kültür başlangıcından 6 hafta sonra % olarak değerlendirilmiştir.

Tüm kültürler soğuk beyaz floresan lambalar ile sağlanan 16/8 fotoperiyot ve 25±2°C'ta tutulmuşlardır. Kültürler 4 haftalık aralıklarla alt kültür edilmiştir. Eksplant başına sürgün sayısı ve ortalama sürgün uzunlukları verilerinin ortalamaları ve standart hatalar SPSS 9 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Farklılıklar tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiş 0.05 önem düzeyinde Duncan Çoklu Oran Testi ile karşılaştırılmıştır. Köklenme ile ilgili sonuçlar % olarak değerlendirilmiştir.

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Tohum sterilizasyonu prosedürü ile % 100 steril kültürler elde edildi. Tohumların çimlendirilmesi ile elde edilen bitkicikler MS ortamına aktarılarak 4 hafta boyunca gelişimleri sağlandıktan sonra, bitkicikler aksiller sürgün teşviki için köklerinden ayrılarak sitokinin içeren ve hiçbir bitki büyüme maddesi içermeyen MS ortamlarına aktarılmıştır. Aksiller sürgün çoğaltımı, bitki büyüme düzenleyicisi içermeyen kontrol ortamı dahil tüm ortamlarda gerçekleşmiştir (Tablo 1). En yüksek sürgün oluşumu 0.1 mg/L BA ilaveli MS ortamında elde edilmiştir (10.20 sürgün/eksplant) (Şekil 1). BA ve KIN ilaveli ortamlarda sağlıklı sürgün oluşurken, TDZ ilaveli ortamlarda hiperhidrik sürgünler oluşmuştur (Şekil 2).

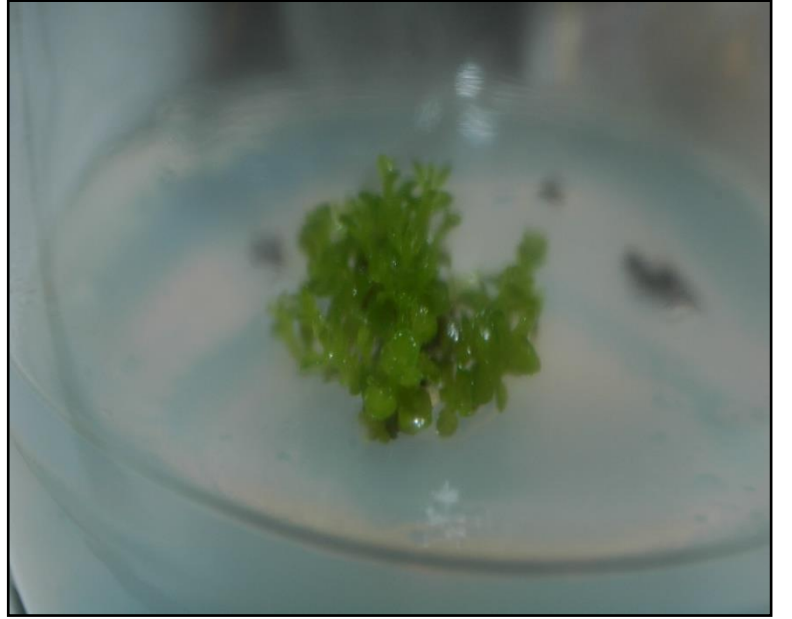
Tablo 1. *M. dolichodontha*'nın aksiller sürgün çoğaltımı üzerine sitokininlerin etkisi

BA (mgL ⁻¹)	TDZ (mgL ⁻¹)	KIN (mgL ⁻¹)	Sürgün Sayısı /Eksplant Mean ± S.E	Sürgün uzunluğu (mm) Mean ± S.E
-	-	-	04.20 ± 0.40 fgh	32 ± 0.19 bc
0.01	-	-	08.10 ± 0.72 b	41 ± 0.40 a
0.1	-	-	10.20 ± 0.93 a	34 ± 0.22 ab
1.0	-	-	06.50 ± 0.28 bcd	26 ± 0.28 cd
2.0	-	-	04.50 ± 0.25 fg	21 ± 0.29 d
-	0.01	-	04.65 ± 0.64 efg	25 ± 0.20 cd
-	0.1	-	06.70 ± 0.85 bcd	19 ± 0.21 de
-	1.0	-	03.35 ± 0.54 gh	13 ± 0.19 ef
-	2.0	-	02.80 ± 0.21 h	08 ± 0.15 f
-	-	0.01	06.20 ± 0.29 cde	38 ± 0.28 ab
-	-	0.1	07.30 ± 0.34 bc	32 ± 0.19 bc
-	-	1.0	05.50 ± 0.52 def	22 ± 0.29 d
-	-	2.0	03.80 ± 0.30 gh	19 ± 0.29 de

Aynı grafikte benzer harfle gösterilen ortalamalar Duncan Çoklu Oran Testine göre $p < 0.05$ hata sınırları içinde istatistiksel olarak farklı değildir.



Şekil 1. 0.1 mgL⁻¹ BA içeren MS ortamında oluşan aksiller sürgünler



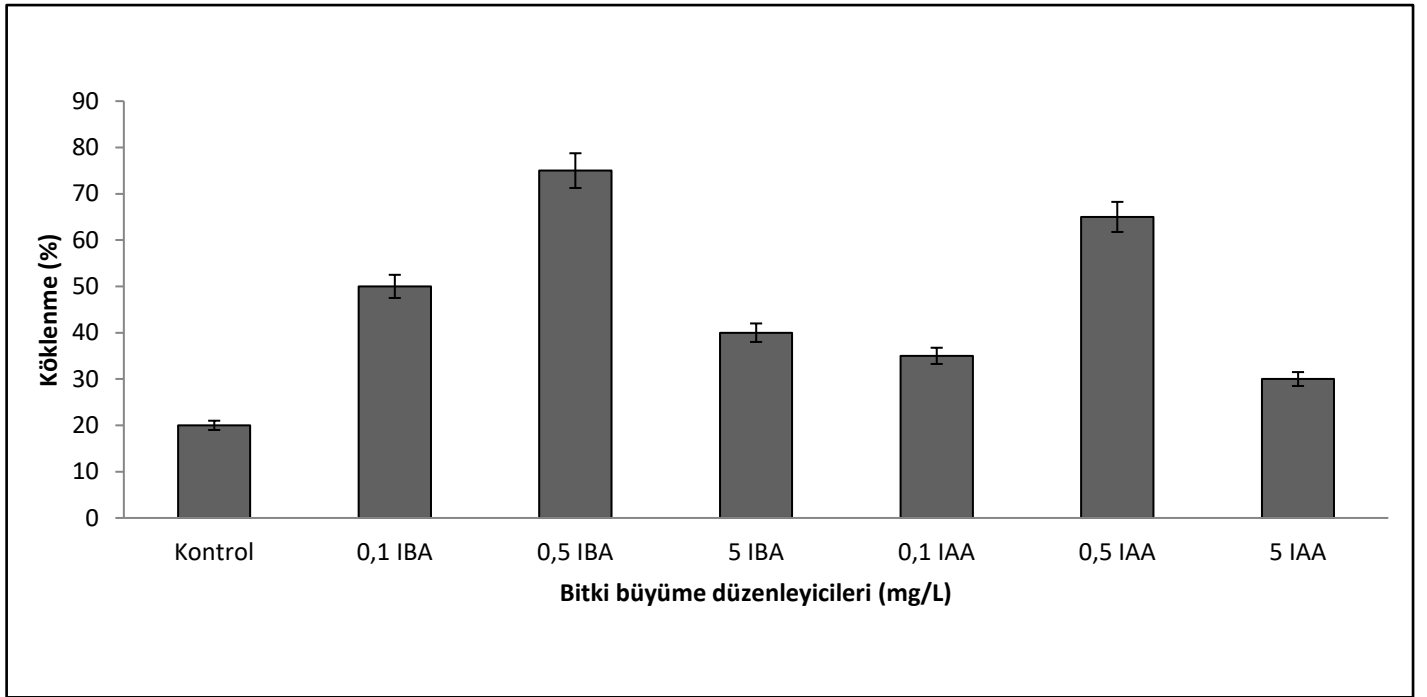
Şekil 2. 1.0 mgL⁻¹ TDZ içeren MS ortamında hiperhidrik sürgünler

In vitro kültür sırasında yüksek oranda sitokinin konsantrasyonları hiperhidrik sürgün oluşumuna neden olabilmektedir (Ziv, 1991; Kadota ve Niimi, 2003). Bu durum mikroçoğaltımı sınırlayan bir durumdur ve *Cunila incisa* (Agostini ve Echeverrigaray, 2006), *Lavandula dentata* (Echeverrigaray ve ark., 2005), *Salvia miltiorrhiza* (Chen ve ark., 2005), *Salvia guaranitica* Benth (Echeverrigaray ve ark., 2010) gibi birçok *Lamiaceae* familyası üyelerinin *in vitro* kültürü sırasında sınırlayıcı faktör olarak ortaya çıkmıştır.

Sürgün uzunluğu bakımından değerlendirilme yapıldığında en uzun sürgünlerin 0.01 mgL⁻¹ BA içeren MS ortamında elde edildiği görülmektedir (Tablo 1). Sitokinin konsantrasyonu arttıkça sürgün boyunda düşüş gözlenmiştir. *M. dolichodontha*'nın aksiller sürgün çoğaltımında BA, hem sürgün sayısı hem de sürgün uzunluğu bakımından diğer sitokininlere göre daha etkili bir sitokininidir. Tošić ve ark., (2015) *Micromeria juliana* (L.) Benth. ex Rchb. ile yaptıkları bir çalışmada aksiller sürgün çoğaltımında BA'nın etkili bir sitokinin olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek aksiller tomucuk oluşumunu (9.39 sürgün/eksplant) 3µM BA ve 0.57 µM IAA ilaveli MS ortamında elde etmişlerdir.

Agostini ve Echeverrigaray (2006) *Cunila incisa* Benth. 'nın mikroçoğaltımında BA'nın sürgün çoğaltımını teşvik edici olduğunu belirtmişlerdir. Benzer sonuçlar *Lamiaceae* familyasına ait birçok tür içinde rapor edilmiştir (Elangomathavan ve ark., 2003; Lai-Keng, C., Leng, W., 2004; Sunandakumari ve ark., 2004; Erdağ ve ark., 2010; Echeverrigaray ve ark., 2010).

Aksiller sürgün çoğaltımı denemeleri sonucunda elde edilen sürgünler köklendirilmek için birbirlerinden ayrılarak farklı tip ve konsantrasyonda bitki büyüme düzenleyicisi içermeyen ve oksin içeren ½ MS ortamlarında aktarılmışlardır. TDZ ortamlarında oluşan sürgünler hiperhidrik olduğu için köklendirilme denemelerinde kullanılmamıştır. *M. dolichodontha* sürgünleri tüm ortamlarda köklenmiştir (Şekil 3). En yüksek köklenme oranı (% 75) 0.5 mgL⁻¹ IBA'da elde edilmiştir. IBA *Lamiaceae* üyelerinin köklendirilmesi için etkili bir bitki büyüme düzenleyicisidir (Agostini ve Echeverrigaray, 2006; Erdağ ve ark., 2010; Fracaro and Echeverrigaray, 2001). Sürgünler, oksin içermeyen ortamda da köklenmiştir. Aksiller sürgün teşviki sırasında da düşük oranda spontane kök oluşumu gözlenmiştir. Bu durum birçok *Lamiaceae* türünde de rapor edilmiştir (Zuzarte ve ark., 2010; Bassolino ve ark., 2015).



Şekil 3. *M. dolichodontha* 'nın aksiller sürgün çoğaltımı yolu ile elde edilen sürgünlerinin köklenmesi üzerine IBA ve IAA'nın etkisi.

5. Sonuç

Micromeria dolichodontha P.H. Davis tıbbi öneme sahip endemik bir türdür. Tür aksiller sürgün çoğaltımı yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu çalışmada belirlenen protokol ile, türün doğal populasyonuna zarar vermeden kısa sürede çok sayıda bitki elde etmek mümkündür. Böylece bu çalışma, istenilen sekonder metabolitlerin eldesi ile ilgili olarak ileride yapılacak olan çalışmalara ışık tutacaktır.

Teşekkür

Yazar, tohum temininden dolayı Doç.Dr. Tuncay Dirmenci'ye teşekkür eder.

Kaynaklar

- Abou-Jawdah, Y., Wardan, R., Sobh, H., Salameh, A. 2004. Antifungal activities of extracts from selected Lebanese wild plants against plant pathogenic fungi. *Phytopathologia Mediterranea* 43, 377–386.
- Agostini, G., Echeverrigaray, S. 2006. Micropropagation of *Cunila incisa* Benth., a potential source of 1,8-cineole. *Rev. Bras. Pl. Med., Botucatu* 8, 186-189.
- Ali-Shtayeh, M.S., Yaghmour, R.M.R., Faidi, Y.R., Khalid, S., Al-Nuri, M.A., 1998. Antimicrobial activity of 20 plants used in folkloric medicine in the Palestinian area. *Journal of Ethnopharmacology* 60, 265–271.
- Arslan, N., Gürbüz, B., Gümüşçü, A., Sarıhan, E.O., İpek, A., Özcan, S., Mirici, S. 2002. Researches on cultivation of

- Sternbergia candida* Mathew et. Baytop. Proceedings of 14th Meeting of Plant Originated Drugs Eskişehir, Turkey
- Aslan, I., Calmasur, O., Sahon, F., Çağlar, O. 2005. Insecticidal effects of essential plant oils against *Ephestia kuehniella* (Zell.), *Lasioderma serricorne* (F.) and *Sitophilus granarius* (L.). Journal of Plant Diseases and Protection 112 (3), 257–267.
- Bassolino, L., Giacomelli, E., Giovanelli, S., Pistelli, L., Casseti, A., Damonte, G., Bisio, A., Ruffoni, B. 2015. Tissue culture and aromatic profile in *Salvia dolomitica* Codd. Plant Cell, Tissue and Organ Culture 121 (1), 83–95.
- Başer, K.H.C., Kırmıner, N., Duman H. 1997. Composition of the essential oil of *Micromeria dolichodontha* P. H. Davis. Flavour and Fragrance Journal, 12, 289-291
- Baytop, T. 1984. Therapy with Plants in Turkey, Istanbul University Publication (No. 2355) 520p, Istanbul, Turkey.
- Bezić, N., Dunkić, V., Vuko, E. 2013. Antiphytoviral Activity of Essential Oils of Some Lamiaceae Species and Their Most Important Compounds on CMV and TMV. In: Méndez-Vilas, A. (ed.), Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education 2, 982-988. Formatex Research Center, Spain.
- Chen, U.C., Shiau, Y.J., Tsay, H.S., Hsia, C.N. 2005. Influence of cytokinin and ventilating container closure on shoot proliferation and hyperhydricity of *in vitro* *Salvia miltiorriza* culture. J. Taiwan Agric. Res. 54, 93-102.
- Davis, P. H. 1982. Flora of Turkey and the East Aegean Islands . Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Dudai, N., Poljakoff-Mayber, A., Mayer, A.M., Putievsky, E., Lerner, H.R. 1999. Essential oils as allelochemicals and their potential use as bioherbicides. Journal of Chemical Ecology 25(5), 1079-1089.
- Dudai, N., Chaimovitsh, D., Larkov, O., Fischer, R., Blaicher, Y., Mayer, A.M. 2009. Allelochemicals released by leaf residues of *Micromeria fruticosa* in soils, their uptake and metabolism by inhibited wheat seed. Plant Soil 314, 311–317.
- Duru, M.E., Öztürk, M., Ugur, A., Ceylan, O. 2004. The constituents of essential oil and *in vitro* antimicrobial activity of *Micromeria cilicica* from Turkey. Journal of Ethnopharmacology 94, 43–48.
- Echeverrigaray, S., Basso, R., Andrade, L.B. 2005. Micropropagation of *Lavandula dentata* from axillary buds of field-grown adult plants. Biol. Plant. 49, 439-442.
- Echeverrigaray, S. Carrer, R.S., Andrade, L.B. 2010. Micropropagation of *Salvia guaranitica* Benth. through axillary shoot proliferation. Brazilian Archives of Biology and Technology 53(4), 883-888.
- Ekim, T., Koyuncu, M., Vural, M., Duman, H., Aytaç, Z., Adıgüzel, N., 2000. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı (Red Data Book of Turkish Plants), Pteridophyta and Spermatophyta. Türkiye Tabiatını Koruma Derneği, Ankara.
- Elangomathavan, R., Prakash, S., Kathiravan, K., Seshadri, S., Ignacimuthu, S. 2003. High frequency *in vitro* propagation of Kidney Tea Plant. Plant Cell Tiss Org 72, 83-86.
- Erdağ, B., Emek, Y., Kurt, S. 2010. Clonal propagation of *Dorystoechas hastata* via axillary shoot proliferation. Turkish Journal of Botany 34, 233-240.
- Fracaro, F., Echeverrigaray, S. 2001. Micropropagation of *Cunila galioides*, a popular medicinal plant of south Brazil. Plant Cell, Tissue and Organ Culture 64, 1-4.
- Güllüce, M., Sökmen, M., Şahin, F., Sökmen, A., Adıgüzel, A., Özer, H. 2004. Biological activities of the essential oil and methanolic extract of *Micromeria fruticosa* (L.) Druce ssp. *serpyllifolia* (Bieb.) P.H. Davis plants from the eastern Anatolia region of Turkey. Journal of the Science of Food and Agriculture 84(7), 735–741.
- Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., Başer, C., 2000. “Flora of Turkey and the East Aegean Islands (Supplement 2)” Vol. 11. University Press, Edinburgh.
- Kadota, M., Niimi, Y. 2003. Effect of cytokinin types and their concentration on shoot proliferation and hyperhydricity in *in vitro* pear cultivar shoots. Plant Cell Tiss. Org. Cult. 72, 261-265.
- Lai-Keng, C., Leng, W. 2004. Plant regeneration from stem nodal segments of *Orthosiphon stamineus* Benth., a medicinal plant with diuretic activity. *In vitro* Cell Dev Biol Plant 40,115-118.
- Murashige, T., Skoog, F. 1962. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures. Plant Physiology 15, 473-497.
- Özcan, M. 1999. Antifungal effects of *Micromeria myrtifolia* Boiss. and Hohen in Boiss. and *Prangos uechtritzi* (Boiss.) Hawsskn decoctions. Acta Alimentaria 28, 355–360.
- Philips, C.G., Hubstenbenger, J.F. 1995. Micropropagation by proliferation of axillary buds In: Plant Cell, Tissue and Organ Culture Fundamental Methods. Gamborg, O. L. and Philips, G. C. (eds), 45-47, Germany.
- Rout, G.R., Samantaray, S., Das, P. 2000. *In vitro* manipulation and propagation of medicinal plants. Biotechnol Adv 18, 91–120
- Sarac, N., Ugur, A. 2007 Antimicrobial activities and usage in folkloric medicine of some *Lamiaceae* species growing in Muğla Turkey. EurAsian Journal of BioSciences 4, 28-37.
- Stojanovic, G., Palic, I. 2008. Antimicrobial and antioxidant activity of *Micromeria* Bentham Species. Current Pharmaceutical Design 14 (29), 3196-3202.
- Sunandakumari, C., Martin, K.P., Chithra, M., Sini, S., Madhusoodanan, P.V. 2004. Rapid axillary bud proliferation and *ex vitro* rooting of herbal spice, *Mentha piperita* L. Indian J Biotechnol 3, 108-112.
- Tabanca, N., Kırmıner, N., Demirci, B., Demirci, F., Başer, K.H.C. 2001. Composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Micromeria cristata* subsp. *phrygia* and the enantiomeric distribution of borneol. Journal of Agricultural and Food Chemistry 49, 4300-4303.
- Tošić, S., Nikolić, S., Jovanović, M., Zlatković, B., Stojičić, D. 2015. Micropropagation of *Micromeria juliana* (L.) Benth. ex Rchb. (Lamiaceae). Biologica Nyssana 6(1), 17-23
- Vladimir-Knežević, S., Blažeković, B., Bival Štefan, M., Alegro, A., Köszegy, T., Petrik, J. 2011. Antioxidant

activities and polyphenolic contents of three selected *Micromeria* species from Croatia. *Molecules* 16, 1454-1470.

Ziv, M., 1991. Vitrification: morphological and physiological disorders of *in vitro* plants. In: Debergh, P. C.; Zimmerman, R. H. (eds). *Micropropagation– Technology and application*. Dordrecht 45-69, Kluwer Academic Publish.

Zuzarte, M.R., Dinis, A.M., Cavaleiro, C., Salgueiro, L. R., Canhoto, J. M. 2010. Trichomes, essential oils and *in vitro* propagation of *Lavandula pedunculata* (Lamiaceae). *Industrial Crops and Products* 32,580–587.



Deposition and Structural Characterization of Sn-Se-Te Thin Films

Özge Bayraklı Sürücü^{1, 2*}

¹ Department of Physics, Kirsehir Ahi Evran University, 40200, Kirsehir, Turkey

² Center for Solar Energy Research and Applications (GÜNAM), Middle East Technical University (METU), 06800 Ankara, Turkey

(First received 29 November 2018 and in final form 12 December 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.489491)

Abstract

In this study, the effects of Se and Te substitution on structural and morphological properties of SnSeTe (TSeTe) thin films are studied. TSeTe thin films are fabricated by using the thermal evaporation technique. In order to determine the structural and morphological properties of these films, XRD (X-ray diffraction), SEM (Scanning electron microscopy), EDXA (Energy dispersive X-Ray analysis), Raman Analysis, and AFM (Atomic Force Microscopy) measurements are carried out. Then, the effects of post-annealing on properties of thin films are investigated.

Key words: Thin Film, Structural Characterization, XRD, SEM, Raman Analysis

1. Introduction

In recent years, semiconductor thin films have drawn worldwide attention in present photovoltaic applications [1-3]. Since photovoltaic electricity is one of the best choices for sustainable energy requirements, there are studies on developing thin-film PV which reduces the cost of solar cells. Remarkable progress has been obtained in this field recently. [4-6]. The binary IV-VI compounds are getting more important in the pursuit of new semiconductor thin film materials production for solar energy. Besides their appropriate physical properties, the abundance of their component elements and their low cost are other advantages for large scale applications in this area [7].

Cadmium telluride (CdTe) is one of the most promising polycrystalline materials for thin film solar cell applications because of its physical properties [8]. High absorption coefficient (10^5 cm^{-1} at visible region) and direct band gap (about 1.5 eV at room temperature) of this material make it suitable so that thin film layers which have a few microns thickness are required for the photon absorption in which photons have higher energy than the band gap energy, and it can be obtained as p-type. In addition to laboratory studies, the efficiency of the CdTe thin films have recorded as 22.1% [9]. On the other hand, the high photosensitivity and high absorption coefficient of CdSe make it suitable for absorber layer in order to be used in photovoltaic applications [10]. However, since cadmium (Cd) is one of the heavy metals, and it is harmful to the environment, these problems

cause limitations in the use of cadmium in photovoltaic industry [11].

On the researches of the IV-VI semiconductor compounds, the studies have been conducted to have eco-friendly absorber layers for photovoltaic devices by replacing Cd with Sn which is the element commonly used in the binary III-VI compounds [12]. In addition to the alternative material SnTe [13], SnSe, p-type semiconductor material as an Se-based compound, has been investigated as another alternative absorber layer for the heterojunction solar cells due to its forbidden gap energy in the range of 0.9-1.5 eV and its high absorption coefficient [12]. $\text{SnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ structure, which is the combination of SnSe and SnTe binary compounds that contains Se ve Te elements, is showing improvement in terms of high photosensitivity, crystalline structure, and strength [14].

In this study, the Sn-Se-Te (TSeTe) thin films have been deposited onto soda lime glass substrates where the sequential deposition of Sn, Se, and Te elements by thermal evaporation method have been used. These production parameters have been determined by analyzing systematic optimization of SnSe and SnTe thin films and their structural properties. First of all, the crystalline structure properties of TSeTe thin films and the evolution of different phases of structure will be determined by using X-ray diffraction (XRD) analysis. Then, the morphological and the chemical composition of the films will be investigated by using scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements, respectively. In addition, the structural changes will be observed

¹ Corresponding Author: Department of Physics, Kirsehir Ahi Evran University, 40200, Kirsehir, Turkey, ozgebayrakli@gmail.com

by thermal processing at different temperatures. According to the obtained results of these processes, structural modification will be studied by altering the temperature of the substrate. Finally, surface topography of the optimized TSeTe thin films will be examined by atomic force microscopy (AFM), and the elemental composition will be analyzed by EDS measurements.

2. Experimental Details

TSeTe thin films deposited onto soda lime glass substrate using sequential stacked layer growth technique by using thermal evaporation method. Firstly, the stacked layers were deposited as Sn (50 nm)/Te(50nm)/Se(50nm)/Sn(30nm)/Te(50nm). The evaporation temperatures are measured as 1400 °C, 200°C and 180 °C under the vacuum ($\approx 10^{-6}$ Torr) for the powder of Sn, Te and Se, respectively. During the deposition of these layers, substrate temperature was kept constant at about room temperature and the vacuum pressure was controlled at about 10^{-6} Torr. After deposition of precursor layers, thin films annealed at 200°C under vacuum during Se evaporation for half an hour. These films are labeled as asgrown sample. After deposition of $\text{SnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ thin films, post-annealing processes were applied. Post-annealing processes were applied at 250 °C and 300 °C under nitrogen (N_2) atmosphere for half an hour to study the effects of post-annealing on properties of thin films. The morphological and compositional properties of the deposited films were investigated by Quanta 400 FEG model scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDXA) system. The X-ray diffraction (XRD) measurements were performed by using a Rigaku Miniflex XRD system equipped with a $\text{CuK}\alpha$ radiation source with average wavelength of 1.54 Å. Raman scattering measurements were also carried out by using Renishaw inVia confocal Raman microscope and a laser with the wavelength of 532 nm used as an excitation source. In addition, the surface morphology of the thin films was investigated in detail by using Veeco Multimode.V model atomic force microscope (AFM).

3. Results and Discussions

In this part of the analysis, ICDD (International Centre for Diffraction Data) cards were used to determine the structure, degree of crystallinity and phase compositions of the films. XRD patterns for asgrown TSeTe thin films are given in Figure 1. As can be seen from the figure, film has the polycrystalline structure. According to ICDD cards, preferred orientation is along (200) direction at $2\theta=29^\circ$ which belongs to SnTeSe phase (Card no: 65-7394). Also, the peak from (220) plane detected at $2\theta=40.9^\circ$ belongs to SnTeSe phase (Card no: 65-7151). In addition, secondary phases are also observed such as Se along (202) (at $2\theta=24.3^\circ$, Card no: 24-0714) direction, SnTe along (200) (at $2\theta=28.2^\circ$, Card no: 65-7162) direction and SnSe along (111) ($2\theta=30.4^\circ$, Card no: 89-0247) direction.

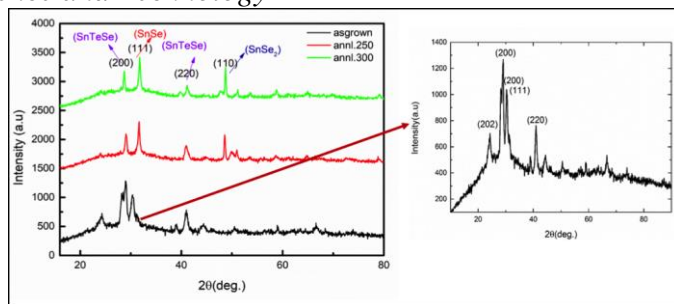


Figure 1: XRD patterns of asgrown and TSeTe thin films annealed at 250 °C and 300 °C.

when the post-annealing processes were applied, the secondary phases such as Se along (202) (at $2\theta=24.3^\circ$, Card no: 24-0714) direction that were observed in asgrown are lost at the thin films annealed at 250 °C and 300 °C. Also, the peak from (220) plane detected at $2\theta=40.9^\circ$ belongs to SnTeSe phase (Card no: 65-7151) showed a decrease in intensity with increasing annealing temperature. In addition, after the annealing temperature 250 °C, the formation of SnSe_2 phase occurred.

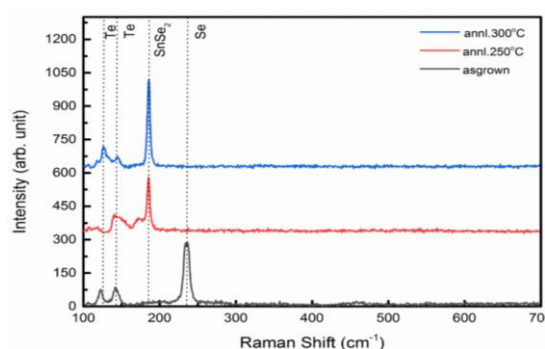
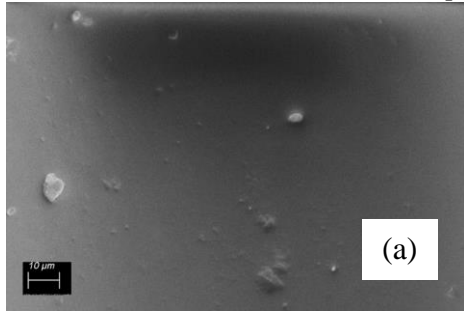


Figure 2: Raman spectra of asgrown and TSeTe thin films annealed at 250 °C and 300 °C.

Raman analysis showed that asgrown sample has their peaks which indicate two Te peaks and one Se peak [15-16]. After the post-annealing process, the Se peak disappeared. This may be due to the re-evaporation of Se with the thermal process. Also, after the annealing, the peak belongs to SnSe_2 phase was observed which has an increasing intensity with increasing annealing temperature [17]. However, the peak belongs to Te phase could not be dispelled which will be seen clearly on the following section.

The surface morphology of thin films was observed by examining micrographs obtained from scanning electron microscope (SEM). The micrographs recorded for as-grown thin films, and thin films annealed at 250 °C and 300 °C are given Figure 3.

The surface morphology of thin films was observed by examining micrographs obtained from scanning electron microscope (SEM). The micrographs recorded for as-grown thin films, and thin films annealed at 250 °C and 300 °C are given in Figure 3.

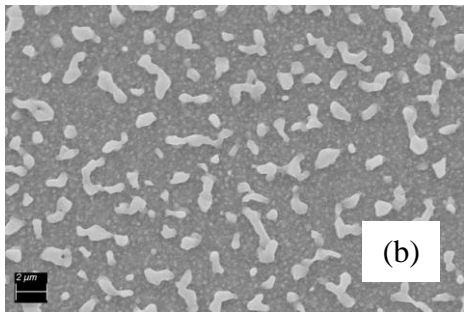


As can be seen from micrographs of asgrown sample, there are agglomerations over the surface. After the annealing process, it could be said that those agglomerations started to disappear slowly and get smaller as the annealing temperature increases. Since the grain sizes change, it could be deduced that post-annealing process has an effect on the morphology of the deposited thin films.

EDXA is a well-known technique to learn the chemical composition of materials. In this experiment, SEM with EDXA provided information about elemental analysis and morphology of surface. In order to investigate the effect of post- annealing on the chemical composition, EDXA measurements were carried out for as-grown thin films and thin films annealed at 250 °C and 300 °C which are listed in the Table 1.

Table 1: EDXA measurement results obtained for as-grown and annealed thin films at 250 °C and 300 °C TSeTe thin films.

	<u>Sn(at%)</u>	<u>Se(at%)</u>	<u>Te(at%)</u>
<u>asgrown</u>	9.3	54.0	36.7
<u>annl. 250°C</u>	19.3	45.7	35.0
<u>annl. 300°C</u>	19.2	49.5	31.3



As seen from the table, the EDXA results show that as-grown films are tin(Sn) deficient, and selenium (Se) and tellurium (Te) rich. A decrease in Te is observed with the post-annealing procedure. The fluctuations with annealing in Sn and Se could be caused by the segregation of the elements during the structure transformation from amorphous to polycrystalline.

The Figure 4 shows EDXA mapping of the thin film annealed at 300 °C. As seen from the figure that the large agglomerations seen on the SEM micrographs are caused by Te which has a high percentage. The disappearance of these agglomerations (spots) with annealing process can be the result of diffusion of Te atoms from surface to bulk.

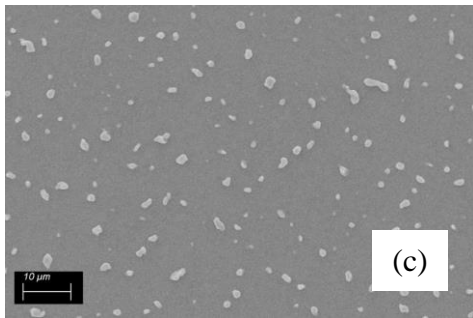
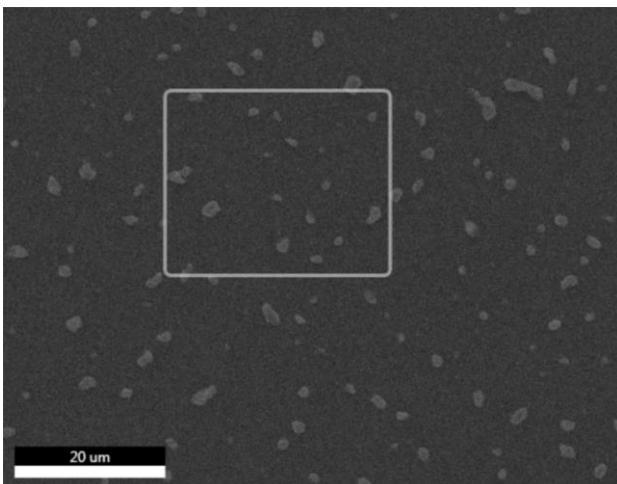


Figure 3: SEM images for for (a) agrown, (b) annealed at 250 °C (c) annealed at 300°C TSeTe thin films



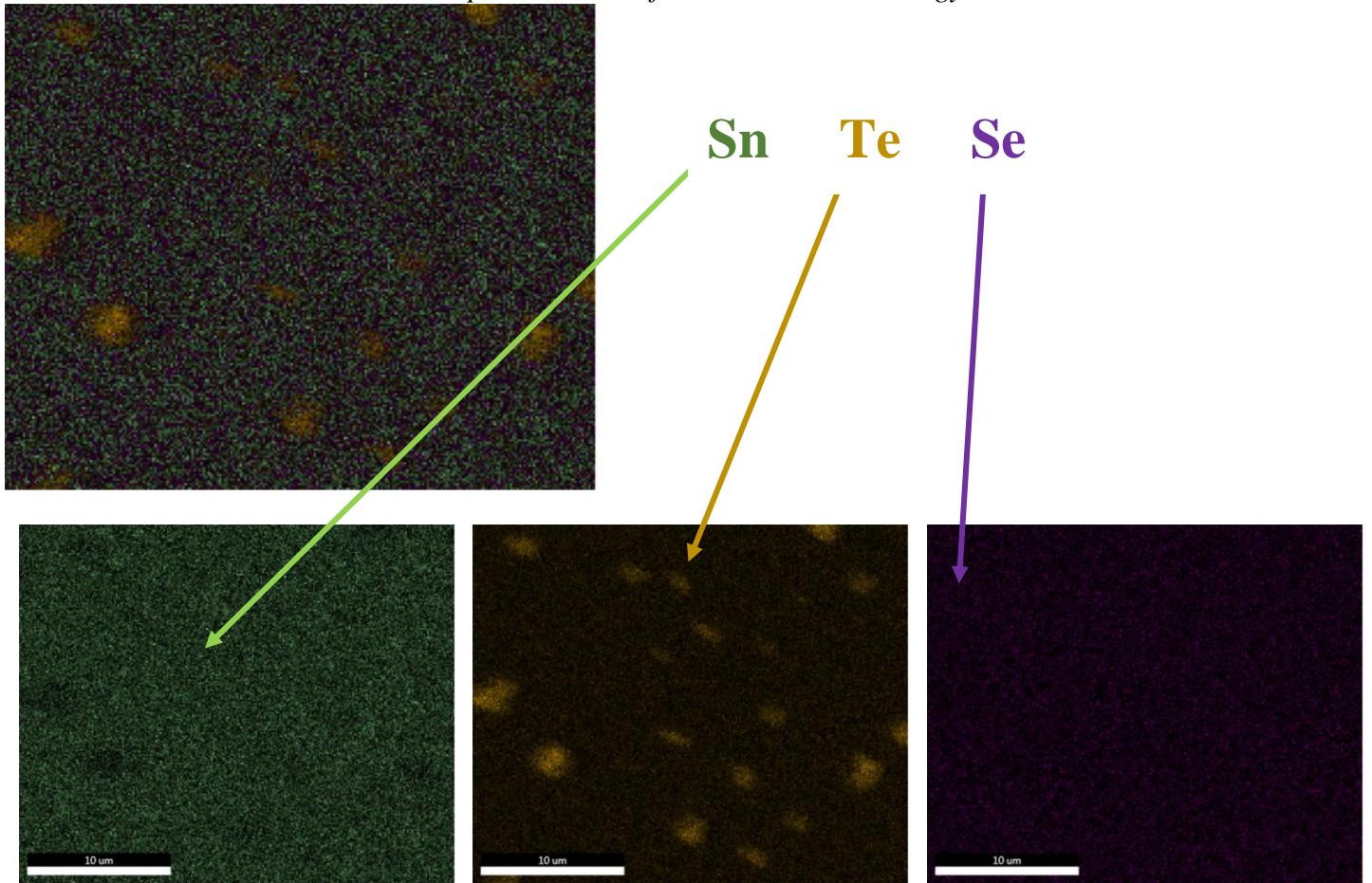
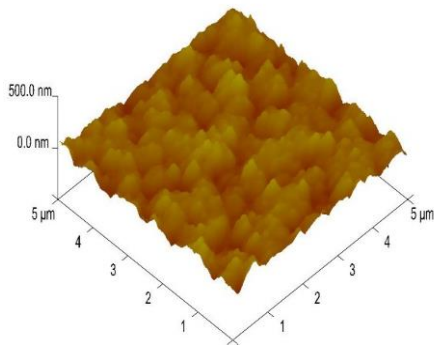
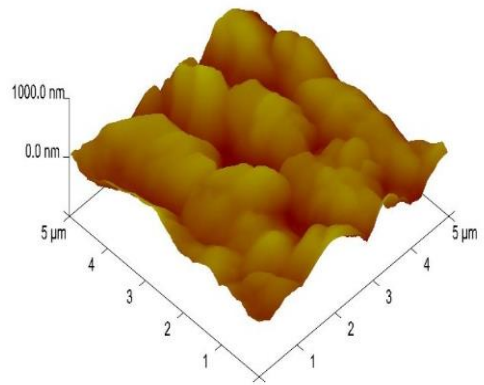


Figure 4: EDXA mapping for annealed at 300⁰C TSeTe thin films

The topographic properties of the deposited TSeTe thin film samples were investigated by using AFM measurements and the observed topographic images are shown in Figure 5. As seen from the figure, there were an effect of the annealing process on both the grain size and the roughness of the films. This result is also good agreement with the SEM and EDS results. The diffusion of Te atoms from surface as mentioned above could lead to change in the topology of the films.



(a)



(b)

(c)

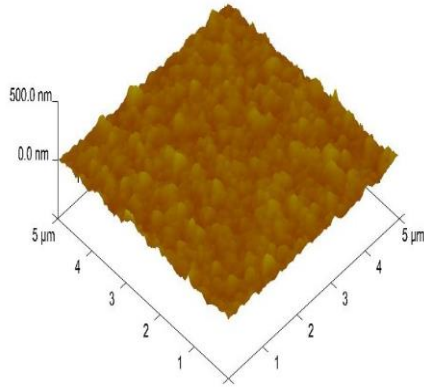


Figure 5: AFM results for as-grown and thin films annealed at 250 °C and 300 °C TSeTe thin films.

4. Conclusion

In summary, the aim of this study was to obtain pure form of SnSeTe (TSeTe) thin films and to investigate the effect of post-annealing on the structural and morphological properties of thin films. For this purpose, as-grown samples were annealed at 250°C and 300°C under N₂ atmosphere. XRD results indicates that TSeTe thin film has polycrystalline structure. X-rays scattering measurements confirm the presence of SnSeTe structure and undesired secondary phases such as Se, SnSe and SnTe. In order to get rid of the secondary phases, heat treatment or etching processes has been applied to the films. In addition, Raman scattering measurements indicate the secondary phases, which agree with EDS mapping. SEM results show the agglomeration of Te on the surface of the films and it was observed that post-annealing process has positive effect on the elimination of Te agglomeration. AFM results also indicate that post-annealing process has an effect on the topology of the films.

References

- [1] M. V. Reddy, G. Sreedevi, P. Chinho, R. W. Miler, K. T. Ramakrihna Reddy, "Development of sulphurized SnS thin film solar cells", *Curr. Appl. Phys.* **15** (2015) 588-598
- [2] N. R. Paudel, J. D. Poplawsky, K. L. Moore, Y. Yan, "Current enhancement of CdTe-based solar cells", *IEEE J. Photovolt.* **5** (2015) 1492
- [3] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, "Device Characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency" *Adv. Energy Mater.* **4** (2014) 1301465
- [4] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, H. M. Upadhyaya, "Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects" *Sol. Energy* **85** (2011) 1580-1608
- [5] V. Fthenakis, "Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells", *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13** (2009) 2746
- [6] N.S. Lewis, "Toward cost-effective solar energy use", *Science* **315** (2007) 798
- [7] C. Gullien, J. Montero, J. Herrero, "Characteristics of SnSe and SnSe₂ thin films grown onto polycrystalline SnO₂-coated glass substrates", *Phys. Status Solidi A* **208** (2011) 679-683.
- [8] E. Bacaksız, M. Altunbaş, S. Yılmaz, M. Tomakin, M. Parlak, "Effects of CdCl₂ treatment on properties of CdTe thin films grown by evaporation at low substrate temperatures", *Cryst. Res. Technol.* **42** (2007) 890-894.
- [9] A. Munshi, W. Sampath, "CdTe photovoltaics for sustainable electricity generation", *J. Electron. Mater.* **45** (2016) 4612-4619.
- [10] S. Mathuri, K. Ramamurthi, R. Ramesh Babu, "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of CdSe thin film deposited by electron beam evaporation technique", *J. Mater. Sci: Mater Electron* **27** (2016) 2582-7588.
- [11] R. M. Geisthardt, M. Topic, J. R. Sites, "Status and potential of CdTe solar-cell efficiency", *IEEE J. Photovolt.* **5** (2015) 1217-1221
- [12] V. R. M. Reddy, S. Gedi, B. Pejjai, C. Park, "Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review", *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **27** (2016) 5491-5508.
- [13] S. Rabii, "Energy-band structure and electronic properties of SnTe", *Phys. Rev.* **182** (1969) 821-828.
- [14] R. Kumar, P. Sharma, P. B. Barman, V. Sharma, S. C. Katyal, V. S. Rangra, "Thermal stability and crystallization kinetics of Se-Te-Sn alloys using differential scanning calorimetry", *J. Therm. Anal. Calorim.* **110** (2012) 1053-1060.
- [15] R.R. Silva, H. A. G. Mejia, S. J. L. Ribeiro, L. K. Shrestha, K. A. Osvaldo, N. O. Jr., V. R. Camargo, L. J. Q. Maiaie and C. B. Araújo, "Facile Synthesis of Tellurium Nanowires and Study of Their Third-Order Nonlinear Optical Properties", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. **00**, No. 00, 1-10, 2016.
- [16] A. H. Pinto, E. R. Leite, E. Longo, E. R. Camargo, "Crystallization at room temperature from amorphous to trigonal selenium as a byproduct of the synthesis of water dispersible zinc selenide", *Materials Letters* **87** (2012) 62-65.
- [17] M. Kang, S. Rathi, I. Lee, L. Li, M. A. Khan, D. Lim, Y. Lee, J. Park, A. T. Pham, A. T. Duong, S. Cho, S. J. Yun, and G. Kim, "Photodetector Based on Multilayer SnSe₂ Field Effect Transistor", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. **18**, 4243-4247, 2018



Genotoxic and Antigenotoxic Effects of Some Plant Species of Lamiaceae Family¹

Arif Ayar¹, Duygu Dereli Kilic³, Ceren Baskan⁴, Tuba Yildirim^{2*}

¹Sabuncuoğlu Şerefeddin Health Services Vocational School, Amasya University, Amasya, Turkey

²Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Amasya University, Amasya, Turkey

³Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Amasya University, Amasya, Turkey

⁴Sabuncuoğlu Şerefeddin Health Services Vocational School, Amasya University, Amasya, Turkey

(First received 6 June 2018 and in final form 19 December 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.430874)

Abstract

Lamiaceae family is one of the members of important plants, using as a agents for alternative medicine treatments. Our aim was to investigate both antigenotoxic and genotoxic effects three different plants species belonging to Lamiaceae family: *Stachys annua*, *Scutellaria salviifolia*, *Nepeta nuda* in Amasya, using SMART (*Drosophila melanogaster* somatic mutation and recombination test) and also plasmid DNA interaction method, respectively. SMART analyses revealed that genotoxic effect of ethyl methanesulfonate (EMS) was eliminated by plant extract of *S. salviifolia*, indicating antigenotoxic effects. Different extract concentrations [(0.1, 0.25, 0.50 and 1 % (v/v))] of other plants species decreased the flecks number on *D. melanogaster* but the results did not show any statistical significance ($p>0.05$). In addition to SMART, interaction with pUC18 plasmid DNA was also analysed by using all concentrations (50 µg/mL-3.125 µg/mL) of plant extracts *N. nuda* and *S. annua*. The extracts did not cause changed in Form I DNA (supercoil) but trasferred from Form II DNA (open circular) to Form III DNA. Moreover, there was no effect of *S. salviifolia* plant extracts on DNA and band density. SMART results were supported by DNA interaction analyses, cocncluding that *S. salviifolia* plants indicated the high-impact antigenotoxic effect, but not genotoxic effects.

Key words: Lamiaceae, *Drosophila melanogaster*, plasmid DNA

1. Introduction

Biologically active extracts and compounds from medicinal and aromatic plants have commonly been studied to discover new sources to treat various animal and human diseases (Essawi and Srour, 2000; Kianbakht and Jahaniani, 2003; Chung et al., 2004; Ünal et al., 2008; Kunduhoglu et al., 2011). Lamiaceae also called as the mint family is a family of flowering plants with more than 3000 species, spreading in the warm and temperate region all over the world. Turkey is one of the important gene centers for Lamiaceae family (Baser, 1993; Sarac and Ugur, 2007). *Stachys annua*, *Scutellaria salviifolia* and *Nepeta nuda* species belonging to Lamiaceae family which is one of the largest families of flowering plants are widely used in folk medicine of many nations (Si et al., 2006; Nemeth and Bernath, 2008).

Different inhibitos and also supsressors used as a mutagens and carcinogens have been commonly investigaed in plants (Bhattacharya, 2011) and even plant extracts (Skandrani et al.,

2007; Boubaker et al., 2010; Donya and Nancy, 2012). For this purpose, different methods have also been developed. One of them, SMART (somatic mutation and recombination test), uses *Drosophila melanogaster* with experimental accessible model organism to examine toxicity and genotoxicity *in vivo* because of extensive knowledge on its genetics and genomics, high homology to human genes and its short lifespan (Ong et al., 2014).

Another method used in toxicity studies is DNA interaction. In this procedure, the interaction of a compound with DNA might depend on the binding/cleavage properties with the nucleobases of DNA, resulting in changes to the DNA conformation. These changes in DNA conformation can play an important role in the rate of migration of DNA in an electric field (Legin et al., 2014). Agarose gel electrophoresis has been commonly to show the conformational change and damage caused to plasmid DNA. The plasmid DNA is found in three different forms: supercoiled circular form I, singly nicked relaxed circular form II, and doubly nicked linear form III. Untreated plasmid DNA migrates on the gel with two DNA

¹ This study was supported by the Amasya University Research Foundation (Project Code: FMB-BAP-14-080).

* Corresponding Author: Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Amasya University, Amasya, Turkey, yildirimt55@gmail.com, Phone: 0358 242 16 13, Fax: 0358 242 16 16

bands, which form I migrating faster and form II migrating slower. Form III takes place in the middle when plasmid DNA restricted with the enzyme or damage. Interactions with compounds may cause conformational changes on the plasmid DNA, and in mobility of DNA through gel (Mitchell and Teh, 2005; Enjun et al., 2009).

In this study, aim was to screen selected Turkish medicinal plants for their biological activity. Extracts were obtained from the flowers, leaves and stems of three different plant species (*Stachys annua*, *Scutellaria salviifolia*, *Nepeta nuda*) distributed to different ecological conditions in Amasya to analyse biological effects via two different test: SMART and DNA interaction properties using pUC18 plasmid DNA interaction method.

2. MATERIAL and METHOD

2.1. Plants material

The plant species were selected based on their traditional uses reported in available literature (Baytop, 1999). *Stachys annua*, *Scutellaria salviifolia* and *Nepeta nuda* of Lamiaceae family were collected (between April and May 2015) from the Amasya region of Turkey and leaves, stems and flowers were used for further studies.

2.2. Plants Extract

200 mg of dried and pulverized each plants were extracted with 30 mL of the extraction solvent mixture. After filtration through a 0.45 µm membrane filter and washing of the residue with 20 mL 80% methanol each extract was evaporated under reduced pressure (Salem et al., 2013). The evaporated extract was dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) (Sigma, Steinheim, Germany) to a final concentration of 50 mg/mL for each plant extract.

2.3. SMART Analyses

Drosophila somatic mutation and recombination test (SMART) was used for analysing the antagonistic effects. This test is based on the investigations of *Drosophila* wing spot (Graf et al., 1984). For this purpose, *flr*³ virgin females were crossed with *mwh* males to generate transheterozygous larvae. Then, eggs were collected optimally at 8-h periods, storing in culture bottles containing *Drosophila* Instant Medium (DIM). After 72 + 4 h, they were placed into a glass tube containing 1.5 g dry DIM prepared with 5 mL of the test solutions (1 ppm EMS, EMS + plant extracts) at different concentrations (0.1, 0.25, 0.50 and 1%), distilled water and 1% DMSO for the negative controls. The larvae were fed on this medium for the rest of their development. All the experiments were conducted at a temperature of 25 + 1°C and at a relative humidity of 60–70%.

The hatching adult flies were collected from vials containing 70% ethanol. The wings were removed and mounted in Faure's solution on microscope slides and inspected under 400X magnification for the presence of spots. On marker-heterozygous wings (*mwh/flr*³), it is possible to record three different categories of spots: (i) small single spots (SSSs, 1–two cells in size), (ii) large single spots (LSSs, more than two cells), expressing either the multiple wing hairs (*mwh*) or the flare (*flr*³) phenotype and (iii) twin spots (TSs), consisting of both *mwh* and *flr*³ subclones. On balancer heterozygous wings (*mwh/TM3*), only *mwh* single spots can be observed, as the

inverted *TM3* balancer chromosome does not carry *flr*³ or any other suitable marker mutation. In the *mwh/flr*³ flies, mutant clones can be originated by somatic point mutation, chromosome aberration and/or mitotic recombination, whereas in the *mwh/TM3* genotype, these last recombinogenic events are suppressed due to the presence of multiple inversions in the *TM3* balancer chromosome (Frei et al., 1992; Amkiss et al., 2013; Uysal et al., 2015). All the experiments have been repeated three times and the averages of the the three data points obtained have been reported.

2.4. DNA interaction analysis

DNA interaction analysis were performed by using pUC18 plasmid DNA and plant extracts. Firstly, plants extracts were dissolved in DMSO (final concentration % 0.1) and then diluted with TE (Tris-EDTA) buffer (50 µg/mL-3.125 µg/mL). Later, samples were immediately mixed with 0.03 µg/µL pUC18 plasmid DNA (Thermo Scientific) and 2 µL loading buffer (0.1 % bromophenol blue and 0.1 % xylene cyanol) in 10 µL total volume. After incubating 37 °C for 24 hours, samples and 0.05 µg/µL marker DNA were loaded onto the 1 % agarose gel. Untreated and 0.1 % DMSO treated plasmid DNAs were used as control. Electrophoresis was carried out for 1 hours at 100 V with 1 x TBE (Tris-Boric acid-EDTA) buffer. After running the gel, it was stained with 0.5 µg/L ethidium bromide. Gel was viewed using imaging system (Vilber Lourmat Fusion FX5).

3. Results and Discussion

We analysed the genotoxic and antigenotoxic effects of *Stachys annua*, *Scutellaria salviifolia*, *Nepeta nuda* plants by using SMART and DNA interaction methods. When SMART data was investigated with *D. melanogaster*, genotoxic effect of ethyl methanesulfonate (EMS) was largely eliminated especially by plant extract of *S. salviifolia* and indicated antigenotoxic effects. Although different concentration [(0.1, 0.25, 0.50 and 1 % (v/v)] other plants species reduces flecks number on *Drosophila* but no statistical significance was determined ($p > 0.05$) (Table 1-3).

SMART methods have been widely used for antigenotoxicity effects. In these studies, they revealed different results, depending on the concentrations, plants, and even plant parts. Furthermore, different plants (*Foeniculum vulgare* and *Echium amoenum*) were also analysed in terms of genotoxic effects via SMART (Amkiss et al., 2013). In addition to plants, antigenotoxicity of different compounds have been also studied (Ayar and Uysal, 2013; Avalos et al., 2015; Orsolin et al., 2015).

In addition to SMART analysis, we also investigated DNA interactions. According to the results of method, the extracts have resulted in the cleavage of the plasmid DNA hence converting the plasmid form I to either form II and/or form III. From this assay, it has been found that at higher concentrations (50 µg/ml-3.125 µg/ml) extracts partially binds to the plasmid DNA. Interaction with pUC18 plasmid DNA was determined with all concentrations (50 µg/mL-3.125 µg/mL) of plant extracts *N. nuda* and *S. annua* (Figure 1). The extracts did not cause changed in Form I DNA (supercoil) but transferred from Form II DNA (open circular) to Form III DNA. Moreover, there was no effect of *S. salviifolia* plant extracts on DNA and band density (data not shown).

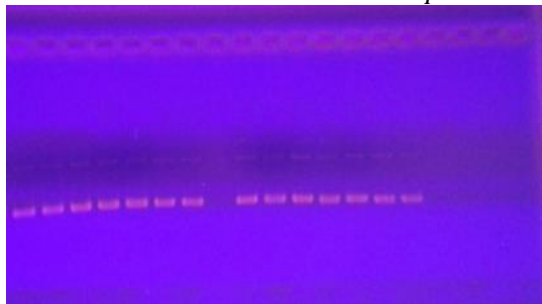


Figure 1. Gel image of extracts of *Nepata nuda* and *Stachys annua*.

1. Lane: DMSO control, 2. Lane: TE control, 3-7. Lane: 1-5: 50 µg/mL-3.125 µg/mL extracts added plasmid, 9. Lane:

DMSO control, 10. Lane: TE control, 11-15. Lane: 50 µg/mL-3.125 µg/mL extracts added plasmid, respectively.

Similar to SMART analyses, genotoxic potential of plants could be different because of *in vivo* and *in vitro* environmental factors. In addition, the concentration of plant extracts might be also an important parameter (Soares et al., 2014). DNA interaction methods has been commonly used for different plant extracts to protect supercoiled plasmid DNA against the deleterious effects of hydroxyl radicals, by using the structural conformation of plasmids (De Mattos et al., 2000; Lee et al., 2002; Kumar et al., 2010). In addition to plants, other compounds have also been tested to investigate genotoxicity via this method (Asmafiliz et al., 2013; Mutlu et al., 2015).

Table 1. SMART results of different concentrations of *S.annua* plant extracts + EMS application

Treatments	Number of wings	Small single spot (1-2 cells) (m = 2)			Large single spots (>2 cells) (m = 5)			Twin spots (m = 5)			Total mwh spots (m = 2)			Total spots (m = 2)		
		No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D
Control (water)	80	12	(0.15)		2	(0.03)		1	(0.01)		14	(0.18)		15	(0.19)	
1mM EMS	80	108	(1.35)	+	31	(0.39)	+	17	(0.21)	+	149	(1.86)	+	156	(1.95)	+
Stachys annua (%)																
0,10	80	10	(0.13)	-	2	(0.03)	i	0	(0.00)	i	12	(0.15)	-	12	(0.15)	-
0,25	80	11	(0.14)	-	2	(0.03)	i	2	(0.03)	i	15	(0.19)	i	15	(0.19)	i
0,50	80	14	(0.18)	i	4	(0.05)	i	2	(0.03)	i	18	(0.23)	i	20	(0.25)	i
1	80	14	(0.18)	i	6	(0.08)	i	1	(0.01)	i	20	(0.25)	i	21	(0.26)	i
0,10SA+EMS	80	98	(1.23)	+	26	(0.33)	+	15	(0.19)	+	120	(1.50)	+	129	(1.61)	+
0,25SA+EMS	80	90	(1.13)	+	20	(0.25)	+	11	(0.14)	+	118	(1.48)	+	121	(1.51)	+
0,50SA+EMS	80	50	(0.63)	+	11	(0.14)	i	4	(0.05)	i	60	(0.75)	+	65	(0.81)	+
1SA+EMS	80	45	(0.56)	+	9	(0.11)	i	4	(0.05)	i	50	(0.63)	+	58	(0.72)	+

EMS: Ethyl methanesulfonate; SA: *Stachys annua*, No: number of clones; Fr: frequency; D: statistical diagnosis according to Frei and Wurgler (1995); +: positive; -: negative; i: insignificant difference; m: multiplication factor. *p*=0.05

Table 2. SMART results of different concentrations of *S. salviifolia* plant extracts + EMS application

Treatments	Number of wings	Small single spot (1-2 cells) (m = 2)			Large single spots (>2 cells) (m = 5)			Twin spots (m = 5)			Total mwh spots (m = 2)			Total spots (m = 2)		
		No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D
Control (water)	80	12	(0.15)		2	(0.03)		1	(0.01)		14	(0.18)		15	(0.19)	
1mM EMS	80	108	(1.35)	+	31	(0.39)	+	17	(0.21)	+	149	(1.86)	+	156	(1.95)	+
Scutellaria salviifolia (%)																
0,10	80	9	(0.11)	-	1	(0.01)	i	0	(0.00)	i	10	(0.13)	-	10	(0.13)	-
0,25	80	8	(0.10)	-	1	(0.01)	i	1	(0.01)	i	10	(0.13)	-	10	(0.13)	-
0,50	80	12	(0.15)	i	2	(0.03)	i	1	(0.01)	i	15	(0.19)	i	15	(0.19)	i
1	80	11	(0.14)	i	3	(0.04)	i	0	(0.00)	i	14	(0.18)	i	14	(0.18)	i
0,10SS+EMS	80	91	(1.14)	+	18	(0.23)	+	9	(0.11)	i	110	(1.38)	+	118	(1.48)	+
0,25SS+EMS	80	51	(0.64)	+	9	(0.11)	i	3	(0.05)	i	60	(0.75)	+	63	(0.79)	+
0,50SS+EMS	80	47	(0.59)	+	6	(0.08)	i	4	(0.05)	i	50	(0.63)	+	57	(0.71)	+
1SS+EMS	80	16	(0.20)	i	4	(0.05)	i	2	(0.03)	i	22	(0.28)	i	22	(0.28)	i

EMS: Ethyl methanesulfonate; SA: *Stachys annua*, No: number of clones; Fr: frequency; D: statistical diagnosis according to Frei and Wurgler (1995); +: positive; -: negative; i: insignificant difference; m: multiplication factor. *p*=0.05

Table 3. SMART results of different concentrations of *Nepeta nuda* plant extracts + EMS application

Treatments	Number of wings	Small single spot (1–2 cells) (m = 2)			Large single spots (>2 cells) (m = 5)			Twin spots (m = 5)			Total mwh spots (m = 2)			Total spots (m = 2)		
		No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D
Control (water)	80	12	(0.15)		2	(0.03)		1	(0.01)		14	(0.18)		15	(0.19)	
1mM EMS	80	108	(1.35)	+	31	(0.39)	+	17	(0.21)	+	149	(1.86)	+	156	(1.95)	+
<i>Nepeta nuda</i> (%)																
0,10	80	9	(0.11)	-	2	(0.03)	i	1	(0.01)	i	12	(0.15)	-	12	(0.15)	-
0,25	80	13	(0.16)	i	0	(0.00)	-	1	(0.01)	i	14	(0.18)	i	14	(0.18)	i
0,50	80	18	(0.23)	i	4	(0.05)	i	2	(0.03)	i	20	(0.25)	i	24	(0.30)	i
1	80	20	(0.25)	i	3	(0.04)	i	2	(0.03)	i	23	(0.29)	i	25	(0.31)	i
0,10NN+EMS	80	100	(1.25)	+	29	(0.36)	+	18	(0.22)	+	140	(1.75)	+	147	(1.84)	+
0,25NN+EMS	80	98	(1.22)	+	27	(0.34)	+	15	(0.19)	+	135	(1.69)	+	140	(1.75)	+
0,50NN+EMS	80	91	(1.14)	+	27	(0.34)	+	17	(0.21)	+	129	(1.61)	+	135	(1.69)	+
1NN+EMS	80	88	(1.10)	+	20	(0.25)	+	10	(0.12)	i	110	(1.38)	+	118	(1.48)	+

EMS: Ethyl methanesulfonate; NN: *Nepeta nuda*, No: number of clones; Fr: frequency; D: statistical diagnosis according to Frei and Wurgler (1995); +: positive; -: negative; i: insignificant difference; m: multiplication factor. $p=0.05$

4. Conclusions

This study showed that *Scutellaria salviifolia*, *Stachys annua* and *Nepeta nuda* species belonging to the Lamiaceae family have *in vitro* biological activities. Especially *S. salviifolia* plants showed the high-impact antigenotoxic effect on *D. melanogaster*. Moreover, only *N. nuda* and *S. annua* had genotoxic effects on plasmid DNA. After additional studies should be performed to analyse toxicological and pharmacological properties.

References

- Amkiss, S., Dallouh, A., Idaomar, M., Amkiss, B. 2013. Genotoxicity and anti-genotoxicity of fennel plant (*Foeniculum vulgare* Mill) fruit extracts using the somatic mutation and recombination test (SMART). *African Journal of Food Science* 7(8), 193-197.
- Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Süzen, Y., Hökelek, T., Açıık, L., Çelik, Z.B., Koç, L. Y., Yola, M.L., Üstündağ, Z. 2013. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Part 25. Syntheses, Spectroscopic, Structural and Electrochemical Investigations, Antimicrobial Activities, and DNA Interactions of Ferrocenyl di amino cyclotri phosphazenes. *Journal Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 188, 1723-1742.
- Avalos, A., Haza, A.I., Drosopoulou, E., Mavragani-Tsipidou, P., Morales, P. 2015. *In vivo* genotoxicity assesment of silver nanoparticles of different sizes by the Somatic Mutation and Recombination Test (SMART) on *Drosophila*. *Food and Chemical Toxicology* 85, 114-119.
- Ayar, A., Uysal, H. 2013. Genotoxic and safety assesment of 2 parabens in somatic cells of *in vivo Drosophila melanogaster*. *Turk Journal of Biology* 37, 683-688.
- Baser, K.H.C. 1993. Essential Oils of Anatolian Lamiaceae: A Profile. *Acta Horticulturae* 333, 217-238.
- Baytop, T. 1999. *Therapy with Plants in Turkey; Past and Present*. Nobel Tıp Press, (2nd ed), Istanbul (in Turkish).
- Bhattacharya, S. 2011. Natural antimutagens: a review. *Research Journal of Medical Plant* 5, 116-126.
- Boubaker, J., Skandrani, I., Bouhleb, I. 2010. Mutagenic, antimutagenic and antioxidant potency of leaf extracts from *Nitraria retusa*. *Food and Chemical Toxicology* 48, 2283-2290.
- Chung, P.Y., Chung, L.Y., Ngeow, Y.F., Goh, S.H., Imiyabir, Z. 2004. Antimicrobial activities of Malaysian plant species. *Pharmaceutical Biology* 42, 292-300.
- De Mattos, J.C.P., Dantas, F.J.S., Bezerra, R.J.A.C., Bernardo-Filho, M., Cabral-Neto, J.B., Lage, C.A.S., Leitao, A.C., Caldeira-de-Araujo, A. 2000. Damage induced by stannous chloride in plasmid DNA. *Toxicology Letter* 116, 159-163.
- Donya, S.M., Nancy, H.I. 2012. Antimutagenic potential of *Cynara scolymus*, *Cupressus sempervirens* and *Eugenia jambolana* against paracetamol-induced liver cytotoxicity. *Journal of American Science* 8, 61-67.
- Essawi, T., Srour, M. 2000. Screening of some Palestinian medicinal plants for antibacterial activity. *Journal of Ethnopharmacology* 70, 343-349.
- Enjun, G., Lei, L., Mingchang, Z., Qiong, W. 2009. Synthesis, characterization and Biological Activity an Intramolecular Stacking Zinc (II) Complex. *Chiniese Journal of Chemical Engineering* 27, 1285-1290.
- Frei, H., Clements, J., Howe, D. 1992. The genotoxicity of anticancer drug mitoxantrone in somatic and germ cells. *Mutation Research* 279, 21-33.
- Graf, U., Würgler, F.E., Katz, A.J. 1984. Somatic mutation and recombination test in *Drosophila melanogaster*. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 6, 153-188.

- Kianbakht, S., Jahaniani, F. 2003. Evaluation of antibacterial activity of *Tribulus terrestris* L. growing in Iran. Iranian Journal of Pharmacology and Therapeutics 2, 22-24.
- Kumar, A., Kaur, R., Arora, S. 2010. Free radical scavenging potential of some Indian medicinal plants. Journal Medical Plants Research 4, 2034-2042.
- Kunduhoglu, B., Pilatin, S., Caliskan, F. 2011. Antimicrobial screening of some medicinal plants collected from Eskisehir. Turkey Fresenius Environmental Bulletin 20(4), 945-952.
- Lee, J., Kim, H., Jang, Y. 2002. Antioxidant property of an ethanol extract of the stem of *Opuntia ficus-indica* var. Saboten. Journal Agriculture Food Chemistry 50, 6490-6496.
- Legin, A.A., Jakupec, M.A., Bokach, N.A., Tyan, M.R., Kukushkin, V.Y., Keppler, B.K. 2014. Guanidine platinum (II) complexes: synthesis, in vitro antitumor activity, and DNA interactions. Journal Inorganik Biochemical 133, 33-39.
- Mitchell, R.E., Teh, K.L. 2005. Antibacterial iminopyrrolidines from *Burkholderia plantarii*, a bacterial pathogen of rice. Organic & Biomolecular Chemistry 3, 3540-3543.
- Mutlu, G., Elmas, G., Kılıç, Z., Hokelek, T., Koç, L.Y., Türk, M., Açık, L., Aydın, B., Dal H. 2015. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 31. Syntheses, structural and stereogenic properties, in vitro cytotoxic and antimicrobial activities, and DNA interactions of bicyclo tetra phosphazenes containing bulky side group. Inorganica Chimica Acta 436, 69–81.
- Nemeth, E., Bernath J. 2008. Biological activities of yarrow species (*Achillea spp*). Current Pharmaceutical Design 14, 3151-3167.
- Ong, C., Yung, L.L., Cai, Y., Bay, B., Baeg, G. 2014. *Drosophila melanogaster* as a model organism to study nanotoxicity. Nanotoxicology 9(3), 396-403.
- Orsolin, P.C., Silva-Oliveira, R.G., Nepomuceno, J.C. 2015. Modulating effect of synthetic statins against damage induced by doxorubicin in somatic cells of *Drosophila melanogaster*. Food and Chemical Toxicology 81, 111-119.
- Salem, M.Z.M., Ali, H.M., El-Shanhorey, N.A., Ahmed, A.M. 2013. Evaluation of extracts and essential oil from *Callistemon viminalis* leaves: Antibacterial and antioxidant activities, total phenolic and flavonoid contents. Asian Pacific Journal of Tropical 6, 785-791.
- Sarac, N., Ugur, A. 2007. Antimicrobial activities and usage in folkloric medicine of some Lamiaceae species growing in Mugla. Turkey EurAsian Journal of BioSciences (EurAsia J BioSci) 4, 28-37.
- Si, X.T., Zhang, M.L., Shi, Q.W., Kiyota, H. 2006. Chemical constituents of the plants in the genus *Achillea*. Chemical Biodiversity 3, 1163-1180.
- Skandrani, I., Ben Sghaier, M., Neffati, A. 2007. Antigenotoxic and free radical scavenging activities of extracts from *Moricandia arvensis*. Drug and Chemical Toxicology 30, 361-382.
- Soares, B.O., Oliveira, M.B.N., Mansur, E., Dantas, F.J.S., De Mattos, J.C.P., Caldeira-de-Araujo, A., Gagliardi, R.F. 2014. Effect of extracts from field and in vitro plants of *Petiveria alliacea* L. On plasmidial DNA. Journal of Medicinal Plant Research 8(35), 1101-1109.
- Unal, E.L., Mavi, A., Kara, A.A., Cakir, A., Şengül, M., Yildirim, A. 2008. Antimicrobial and antioxidant activities of some plants used as remedies in Turkish traditional medicine. Pharmaceutical Biology 46, 207-224.
- Uysal, H., Kızılet, H., Ayar, A., Taheri, A. 2015. The use of endemic Iranian plant, *Echium amoenum*, against the ethyl methanesulfonate and the recovery of mutagenic effects. Toxicology and Industrial Health 31(1), 44-51.



154 kV İletim Hatlarındaki Akım Transformatörlerinde Simülasyon Modeli ile Harmonik Bozulmaya Dayalı Doygunluk Algılama Yöntemi

Ozan Akdağ^{1*}, Celaledin Yeroğlu¹

¹ İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Merkez, 44100, Malatya

(İlk Geliş Tarihi 23 Ekim 2018 ve Kabul Tarihi 20 Aralık 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.473773)

Öz

Akım transformatörlerinin doyması ile sekonder akımlarında bozulmalar başlar. Doyma anına kadar, akım transformatörünün primer ve sekonder akımları doğru orantılı olarak değişir. Doyma anından sonra ise bu orantı bozulur. Bu durum koruma rölelerinin doğru çalışmamasına ve diğer arıza durumlarına neden olur. Bu çalışmada Hızlı Fourier Dönüşümü (Fast Fourier Transform- FFT) ile harmonik tabanlı doyum belirleme, yöntemi örnek bir güç sistemi modeli ile birlikte kullanılarak 154 kV Doğu Anadolu güç sisteminin bir kesitinde oluşturulan çeşitli durum senaryoları analiz edilerek yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akım transformatörü, Doyum, Harmonik analiz, FFT.

Harmonic Distortion Based Saturation Detection Method via Simulation Model in Current Transformers of 154 kV Transmission Lines

Abstract

Distortions start in the secondary currents when the saturation occurs at the current transformers. The primary and secondary currents of the current transformer change proportionally, until the saturation. After saturation, this proportion is degraded. This causes the protection relays to malfunction and other fault conditions. In this study, the harmonic based saturation detection method with Fast Fourier Transform (FFT) was used in conjunction with an example power system model to analyze various scenarios generated in a section of the 154 kV Eastern Anatolian power system.

Keywords: Current Transformers, Saturation, Harmonic analysis, FFT.

1. Giriş

Güç sistemlerinde koruma ve ölçü elemanlarının doğru çalışarak, işlevlerini yerine getirebilmesi için akım transformatörleri/trafoları önemli bir teçhizattır. Koruma ve ölçü ekipmanları akım trafolarının büyük akımları, düşük akımlara dönüştürdüğü akım oranlarını baz alarak çalışır [1]. Akım trafoları manyetik nüveleri

üzerinde primer/sekonder olarak bilinen iki sargıya sahiptir. Akım trafolar ölçümünü yapacağı devreye seri bağlanan, primer sargısından geçen yüksek akım ile manyetik alan oluşturur. Bu manyetik alan ise manyetik akıyı oluşturur. Bu akı ile sekonder sargıda gerilim indüklenir. Bu manyetik akının azalmaması ve akım trafosunun korumayı/ölçmeyi doğru yapabilmesi için sekonder tarafı kısa devre yapılır [2]. Akım

¹ Sorumlu Yazar: İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Merkez, 44100, Malatya, ozanakdag@live.com

trafolarının güç sistemlerinde bağlı olduğu noktada herhangi bir arıza olması durumunda, primer tarafından çok yüksek oranda arıza akımı geçer. Sekonder tarafında ise aynı oranda bu arıza akımının geçmesi istenmeyen bir durumdur. Şayet sekonder tarafına bu arıza akımları yansır ise ölçü ve koruma ekipmanları doğru çalışmaz hatta arızalanabilir. Bu yüzden akım trafolarının manyetik nüveleri uygun aralıklarda doyurularak, sekonder akımları sınırlandırılır. Akım trafolarında istenmeyen doygunluk şu durumlarda oluşabilir [3];

- Primer taraftaki yüksek bozulma yapan DC bileşen ile birlikte akım trafosunun çekirdeğindeki akı yoğunluğunun artmasına bağlı olarak oluşan arıza akımı doygunluğu artırır,

- Yüksek arıza akımı oluşması durumunda akım trafoları doyuma gidebilir,

- Primer akımı kesildiğinde çekirdekte kalan artık akı polariteye bağlı olarak akım trafolarında doyuma neden olabilir,

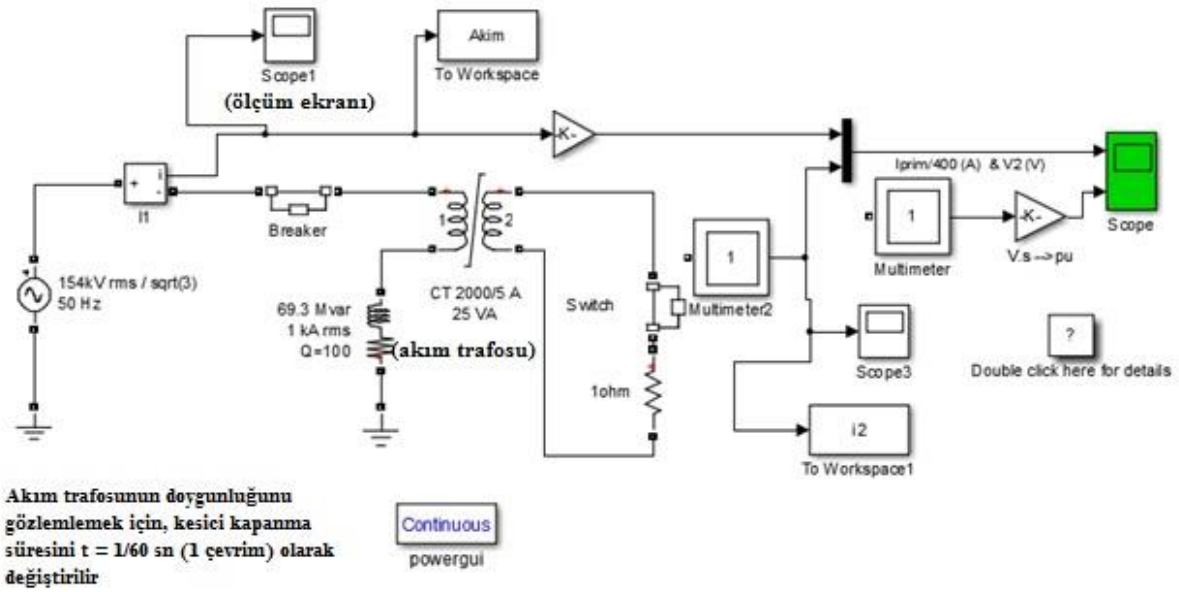
- Akım trafosunun sekonder tarafındaki empedans değişimleri doygunluğunu etkileyerek, akım trafosunu doyuma götürebilir.

Literatürde Akım trafolarının doygunluğunun incelenip/belirlenmesinde akım trafolarındaki bozulmaların ölçü ve koruma ekipmanlarına etkilerinin analiz edildiği birçok çalışma bulunmaktadır. Ajaei ve arkadaşları akım trafolarının doyumunun, dijital röleler üzerine etkilerini analiz etmişlerdir [4]. Pan ve arkadaşları akım trafolarının doygunluğa gitmesi ile hatalı ölçüm yapacakları bir durum üzerine çalışma yapmışlardır [5]. Rebizant ve Bejment akım trafolarının doygunluğunun saptanmasında genetik optimize edilmiş sinir ağları metodunu sunmuşlardır [6]. Dommel ve arkadaşları güç sistemlerinde harmoniklerin akım trafolarına etkilerini analiz etmişlerdir [7]. Pandey ve Patel akım trafolarının doygunluğunu belirlemek için doğrusal öngörülen kodlama yöntemi sunmuşlardır [8]. Akım transformatörlerinin doygunluğu ölçülen akım dalga formunda, koruyucu rölelerin hatalı çalışmasına yol açabilecek şiddetli bozulmaya neden olur. Hajipour ve arkadaşları [9] akım transformatörlerinin doygunluktan korumak için bir güç-elektronik cihazı geliştirmişlerdir. Bu cihaz akım transformatörünün sekonder devresindeki koruma röleleri ile seri olarak devreye sokulur. Cihaz kontrollü bir voltaj kaynağı olarak düşünülmüştür. Bu cihaz arıza akımını, ani akımı ve diğer olası geçici akımları tam olarak karşılayabilmektedir. Önerilen cihaz, dijital olmayan ve dijital rölelere bağlı akım transformatörlerini dengelemede kullanılır. Macieira ve Coelho [10] yaptıkları çalışmada akım transformatörlerinin

doygunluğundan kaynaklanan etkilerin en aza indirilmesi için fiziksel rölelerde ikincil testlerin yapılmasına izin veren bir ortam hazırlamışlardır. Bu sanal ortamı Matlab'da CT modeli kullanarak yapmışlardır. Bu modelde akım transformatörlerinin doygunluğuna aşırı akım rölelerinin performansı analiz ederek yorumlamışlardır. Liu ve arkadaşları [11] akım transformatörlerinde mıknatıslanma akımından kaynaklanan doygunluğu ortadan kaldırmak için, bloklayıcı teknikleri yerine bir dijital dalga biçimini yeniden dalga formunu yapılandırarak, önermişlerdir. Bu yayında ise, akım trafolarının doymasının sekonder akımına ve koruma/ölçüm ekipmanlarına etkileri Gysbille [12] tarafından geliştirilmiş olan akım trafo modeli modifiye edilip, kullanılarak 154 kV Doğu Anadolu güç sisteminin 5 barlık enerji kesitinde, analiz edilmiştir. Bu çalışmada farklı olarak, gerçek güç sistemlerinde oluşan çeşitli arıza durumlarına akım transformatörlerinin, harmonik bozulmaya dayalı algılama yöntemi kullanılarak, akım transformatörlerinde doymanın belirlenmesidir. Böylece güç sistemlerinde oluşabilecek sorunlar önceden belirlenerek gerekli önlemler alınabilir. Bu şekilde güç sistemlerinde enerjinin sürekliliğine katkı sağlanabilir.

2. Akım Trafosunun Simulasyon Modeli

Bu çalışmada güç sistemi teçhizatlarının modellenmesinde kullanılan Matlab ortamında geliştirilmiş SimPowerSystem adlı paket program kullanılmıştır. Bu paket, güç sistemlerinde modelleme, harmonik analiz, yük akışı gibi çeşitli işlemlerin gerçekleştirilmesine olanak sağlar. Çalışmada akım trafosu modeli olarak, Matlab SimPowerSystem kütüphanesinde bulunan G.Sybille [12] tarafından geliştirilen akım trafo modeli, modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu model ile akım trafolarının doygunluğu çeşitli durumlar altında analiz edilebilir. Akım trafosu doyum modeli Şekil 1'de görüldüğü gibidir. Bu modelde şönt bir indikatöre bağlı 154 kV 50 Hz tek hat güç sisteminde, akım trafosunun her iki tarafında bulunan akımlar ölçülmektedir. Akım trafosunun gücü 25 VA iken dönüştürme oranı 2000/5 A'dir. Akım trafosunun sargı dirençleri 0.0001pu olup endüktansı $L=0.04$ pu'dir. Şekil 1'de yer alan akım trafosunun primer tarafına 69.3 MVAR, 1 kA anma akımına sahip bir şöntindükatör bağlanmıştır. Sekonder tarafına ise 1 ohm'luk bir yük direnci bağlanmıştır. Modelde akım trafosunun primer ve sekonder tarafındaki akım değerlerini ve akım trafosunun manyetik akı verilerini ölçmek için multimetreler bağlanarak sonuçlar görüntülenmiştir.

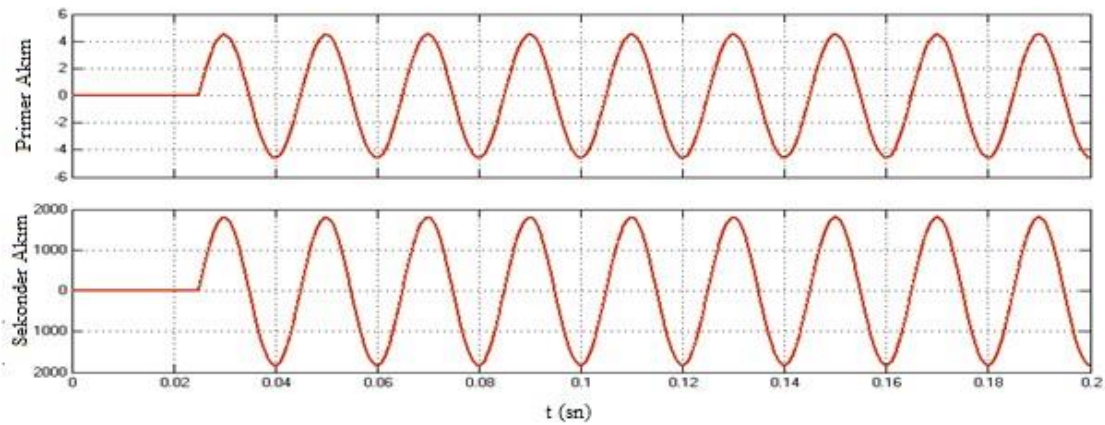


Şekil 1. Akım Trafosu Doyum modeli (Current transformer saturation model)

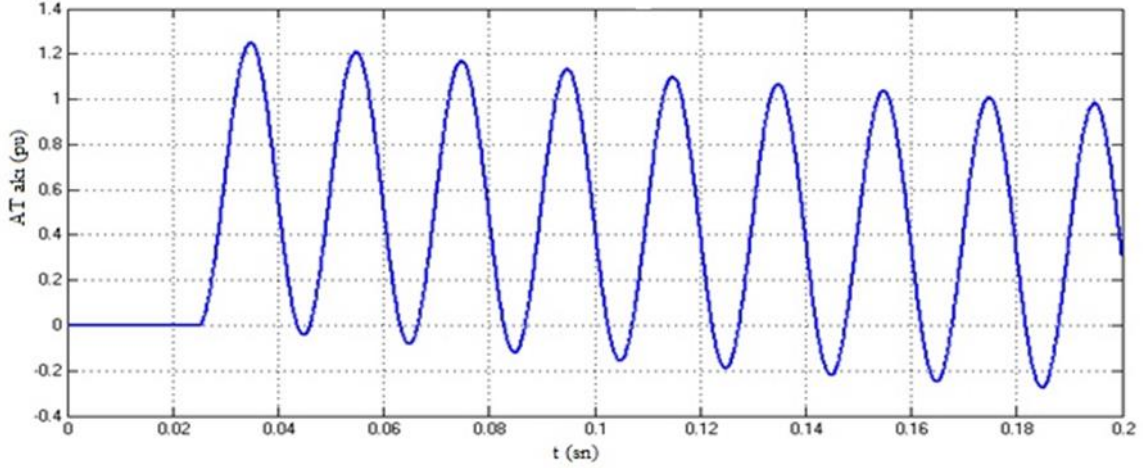
Şekil 1'deki akım trafosu doyum modelinde, ölçüm ekranları (scope) ile her bir değişkene ait sonuçlar dalga formunda görüntülenebilir. Akım trafosuna ait akı multimetre-2'de $0.0125V \cdot 1.41 / (2 \cdot \pi \cdot 50)$ oranında bölünerek ölçüm ekranında görüntülenmiştir. Ayrıca akım trafosunun primer tarafındaki kesiciye ait anahtarlama süresi periyodik olmayan genliğin büyüklüğünü belirler. Şekil 1'de verilen akım trafosu modelinde farklı test

koşullarında akım trafosunun doyum karakteristiği inceleyecek olursak;

Test 1: Akım trafosunun nominal çalışma şartlarındaki durumu; Bu test durumunda kesici tepe voltajına kapalıdır $t=1.25$ çevrim (cycle)'dir. Bu durumda akım trafosunun her iki tarafındaki akım Şekil 2'de görüldüğü gibidir. Bu şartlarda akım trafosu doyuma gitmeyecektir. Bu durum Şekil 3'de görülmektedir.



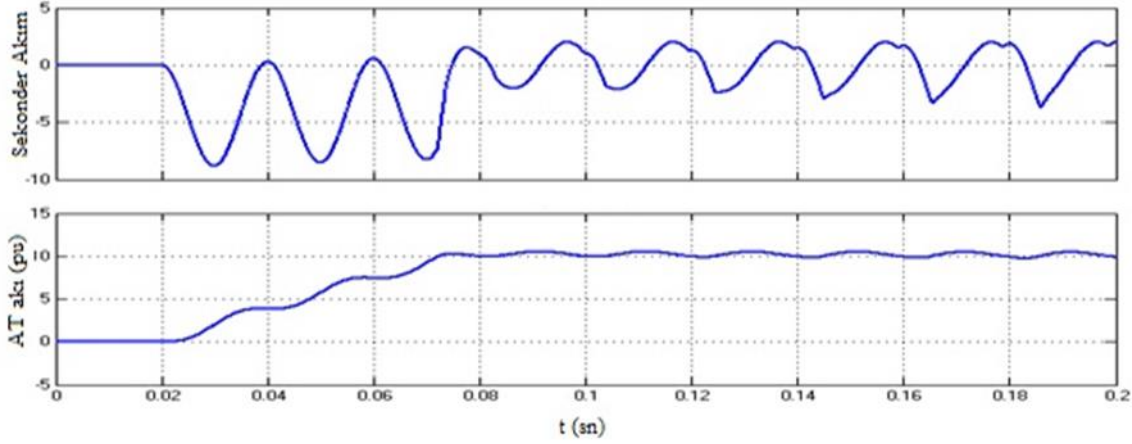
Şekil 2. Akım trafosunun primer ve sekonder tarafındaki akımları (Secondary side current vs Primary side current)



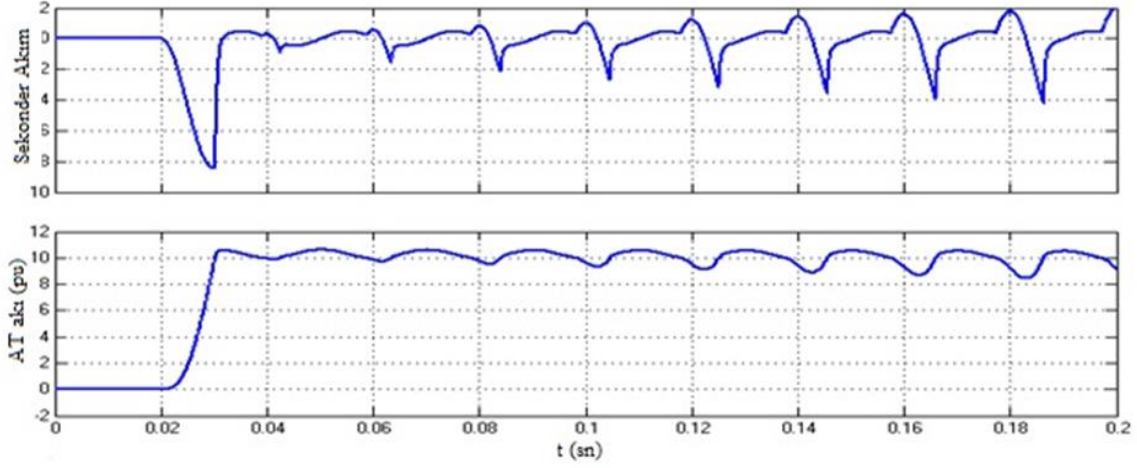
Şekil 3. Akım trafosunda akı (Current Transformer flux)

Test 2: Bu test koşulunda gerilimi sıfır geçiş noktasında kapatmak için kesicinin anahtarlama zamanı 1/60 s yapılır. Bu durumda voltaj kaynağının anlık gerilimi 0 olur ve şönt reaktör anahtarlama ile asimetrik akım üretmeye başlar. Sekonder akımı Şekil 4'de görüldüğü gibi bozulmaya başlar ve aynı zamanda Şekil 4'deki gibi yaklaşık 10 katında doyuma gider.

Test 3: Bu testte ise akım trafosunun sekonder empedansı artırılarak ($R=0.01$ 'den $R=4$ 'e çıkarılmıştır), akım trafosu hızlı bir şekilde doyurulmuştur. Bu durumda akım trafosunun akım ve doyma karakteristiğindeki değişimi Şekil 5'de görüldüğü gibi olur.



Şekil 4. Sekonder Akım ve Akım Trafosunun Akısı ($t=1/60$ sn)(Secondary side current and Current transformer flux $t=1/60$)

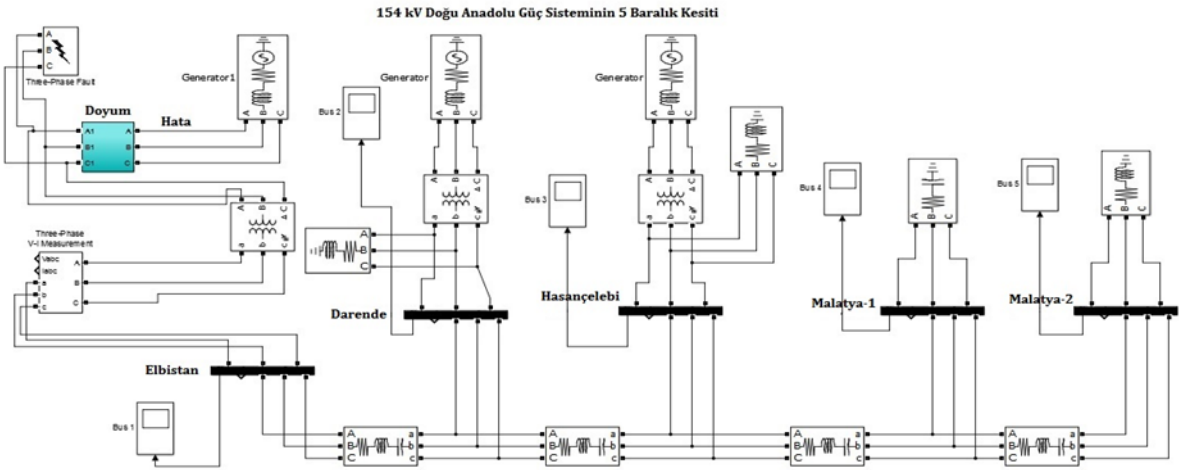


Şekil 5. Akım trafosunun sekonder empedansı 4 ohm olduğu durum (Secondary current with 4 ohm burden)

3. Örnek Güç Sistemi Modeli

Bu çalışmada akım trafoları, 154 kV Doğu Anadolu güç sisteminin bir kesitinin modelinde kullanılarak performansı test edilmiştir. Bu iletim sisteminde akım trafosunun güç sisteminde oluşturulan

arıza durumlarına tepkisi analiz edilmiştir. Bir sonraki bölümde ise 154 kV güç sisteminde akım trafolarının doyumunun belirlenmesinde harmonik tabanlı bir metod kullanılmıştır. 154 kV gerçek zamanlı 5 baralılık güç sisteminin kesiti Şekil 6'da verilmiştir. Bu güç sistemine ait gerçek zamanlı hat parametreleri ise Tablo 1'deki gibidir.



Şekil 6. 154 kV Doğu Anadolu güç sisteminin 5 baralılık enerji kesiti (5 bus-bar energy section of 154 kV Eastern Anatolian power system)

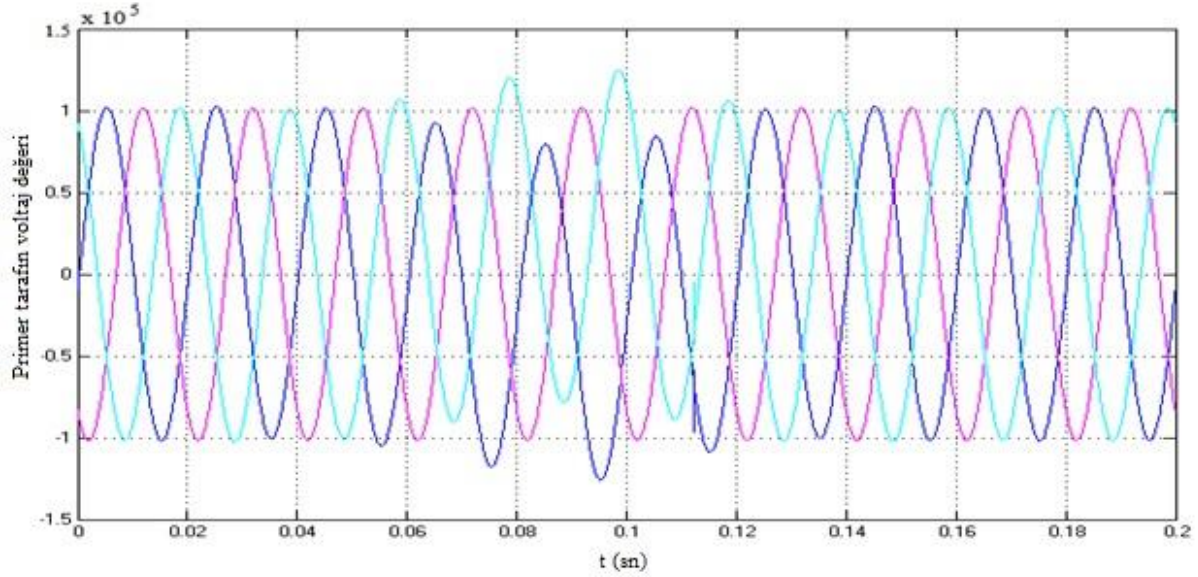
Şekil 6'da güç sisteminde 1 nolu baraya bağlı generator ve güç transformatörü arasındaki doyum adlı blok içerisinde yer alan her bir faza akım trafosu eklenerek bu akım trafolarının performansı çeşitli durumlara göre analiz edilmiştir (Elbistan 1 nolu bara, Darende 2, Hasançelebi 3, Malatya 1 4, Malatya 2 5 nolu baradır).

Tablo 1. 154 kV Doğu Anadolu güç sisteminin 5 baralık enerji kesitine ait hat verileri (Line data for 5 bus-bar energy section of 154 kV Eastern Anatolian power system)

nl	nr	R pu	X pu	0.5 B pu
1	2	0.01938	0.05917	0.0528
2	3	0.04699	0.19797	0.0438
3	4	0.06701	0.17103	0.0346
4	5	0.01335	0.04211	0.0128

Örnek güç sistemi modelinde, Şekil 6'da hata yazısı ile belirtilen noktada A faz-toprak arızası 1/60 sn başlatılıp 5/60 sn sonlandırılacak şekilde benzetimi yapılırsa; test sonuçları Şekil 7 ve Şekil 8'deki gibi

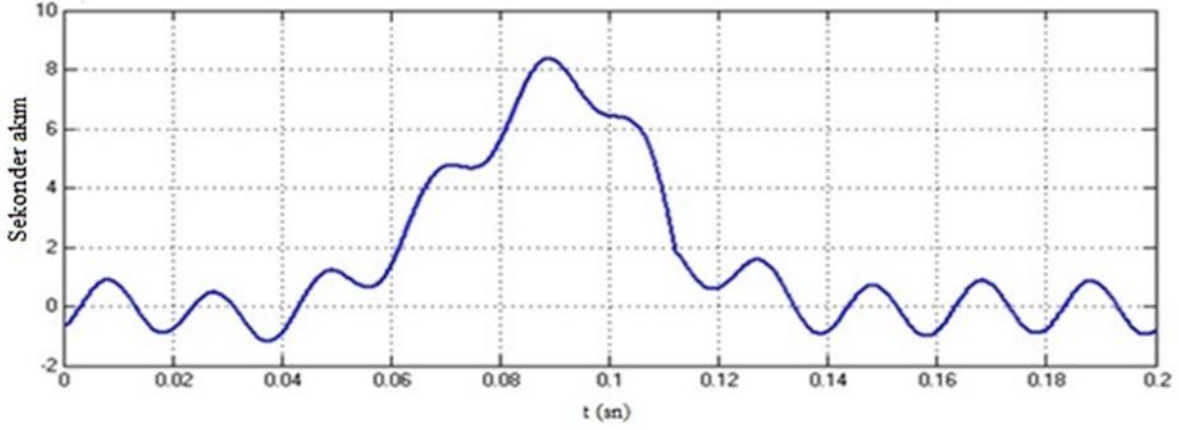
olur. Şekil 8' de A fazına ait akım trafosunun sekonder kısmının arızanın olduğu zaman aralığında, bu faza ait akımın anlık artış gösterip daha sonra normal seyrine döndüğü görülmektedir.



Şekil 7. A-faz toprak arızası durumunda 1. Baraya ait voltaj değerleri (Voltage values of the first bus-bar in case of A-phase earth fault)

Şekil 7 incelendiğinde A faz-toprak arızasının oluştuğu anda (1/60 sn) gerilim bozulmaları

görülmektedir. Daha sonra 5/60 sn arıza bitmesi ile sistem gerilimi normal seyrine dönmüştür.



Şekil 8. Akım Trafosunun Sekonder kısmının A faz-toprak arızasına tepkisi (A-phase-earth fault reaction of the secondary part of the current transformer)

4. Akım Trafosunda Doym Belirleme

Güç sistemlerinde akım trafolarında, doyma olayı gerçekleştiğinde primer akıma bağlı olarak sekonder akımda bozulmalar oluşur. Sekonder akımdaki bozulmalar ile güç sisteminde koruma ve ölçü ekipmanları doğru çalışmaz. Bu durumda güç sistemlerinde enerjinin sürekliliğinin sağlanmasında zorluklar çıkar [13]. Bu yüzden akım trafolarında etkili doym ölçüm metodları gerçekleştirilmelidir. Literatürde birçok etkili doym metodu üzerine çalışmalar yapılmıştır [14-16]. Bu yayında ise örnek bir güç sistemi (154 kV Doğu Anadolu Güç Sisteminin 5 baralılık kesiti) modelinde bir akım trafosunda harmonik bozulmayı temel alan bir uygulama ile doygunluğu belirleme çalışması yapılmıştır. Çalışmada FFT ile harmonik bozulmayı belirleyen bir yöntem kullanılmıştır.

4.1. Harmonik Bozulma (Harmonic Distortion)

Harmonikler güç sistemlerinde enerjinin kalitesini, verimliliğini önemli miktarda etkilemektedir. İdeal bir güç sisteminde gerilim ve akım arasında ideal sinus dalga şekli görülmektedir. Eğer güç sisteminde harmonik bozulmalar başlarsa bu görünüm giderek bozulur [17]. Bu durum güç sisteminde kayıpların artması, verimin düşmesi ve ölçü aletlerinin yanlış ölçüm yapmasına neden olur. Harmonikler güç sistemlerinde aşağıda sıralanan bazı etkilere sahiptirler.

- Güç transformatörlerinin aşırı ısınması
- Güç sistemlerinde yer alan motorların aşırı ısınarak bozulması
- Gerilim düşümünün artması
- Ölçü sayaçlarında yanlış ölçümler

- Koruma ekipmanlarının yanlış çalışması
- Güç faktörünün standartların altına inmesi vb.

4.2. Harmonik Tabanlı Doym Belirleme Yöntemi

4.2.1. Hızlı Fourier Dönüşümü

FFT zaman alanı dalgasının frekans biçimine dönüştürmede kullanılır. Ayrık zaman Fourier Dönüşümü (Discrete time Fourier Transform –DFT) ayrık periyodik işaretleri ayrık periyodik spektrumlara dönüştürür [17]. Ayrık frekans dönüşümünün N adet ayrık frekans değişimi için hesaplanması Eş. 1’ de verilmiştir [17].

$$x(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x[n] \cdot e^{-2\pi jnk} \quad (1)$$

N noktalı Fourier dönüşümü N^2 ile orantılı bir hesaplama anlamına gelmektedir. Ayrık Fourier dönüşümünde faz faktörü (twiddle faktörü) şöyle hesaplanır;

$$W_n^{kn} = e^{-2\pi jnk/N} \quad (2)$$

Eş. 2’yi denklem 1 de yerine yazarsak, giriş işareti Eş. 3’teki gibi çift ve tek sayılı örnekleme ayrılır.

$$x[k] = \sum_{n=0}^{N-1} x[n] w_N^{kn} \quad (3)$$

$$= (\text{even } n) \sum_{n=0}^{N-1} x[n] w_N^{kn}$$

$$- (\text{odd } n) \sum_{n=0}^{N-1} x[n] w_N^{kn}$$

$$THD_v = \sqrt{\sum_{n=2}^{\infty} V_n^2} / V_1 \quad (8)$$

$$THD_I = \sqrt{\sum_{n=2}^{\infty} I_n^2} / I_1 \quad (9)$$

4.2.2. Güç Sistemlerinde Harmonik Büyüklüklere Ait Temel Kavramlar

Güç sistemlerinde gerilim ve akım, harmonik bileşenlere sahiptir. Gerilim ve akımın ani değerlerinin Fourier dönüşümü ile ifadesi Eş. 4 ve 5’de görüldüğü gibidir.

$$u(t) = \sum_{n=0}^{N-1} \sqrt{2} U_n \sin(n \omega_1 t + a_n) \quad (4)$$

$$i(t) = \sum_{n=0}^{N-1} \sqrt{2} I_n \sin(n \omega_1 t + \beta_n) \quad (5)$$

Daha sonra gerilim ve akımın efektif değerleri sırasıyla Eş. 6 ve 7’de gösterildiği gibi hesaplanır;

$$V = \sqrt{(I/T) \int_0^T v^2(t) dt} = \sqrt{\sum_{n=1}^{\infty} V_n^2} \quad (6)$$

$$I = \sqrt{(I/T) \int_0^T i^2(t) dt} = \sqrt{\sum_{n=1}^{\infty} I_n^2} \quad (7)$$

Harmonik büyükleri belirlemede kullanılan standartlaştırılmış toplam harmonik gerilim ve akım bozunumu sırasıyla Eş. 8 ve 9 ile hesaplanabilir.

4.3. Test Sonuçları

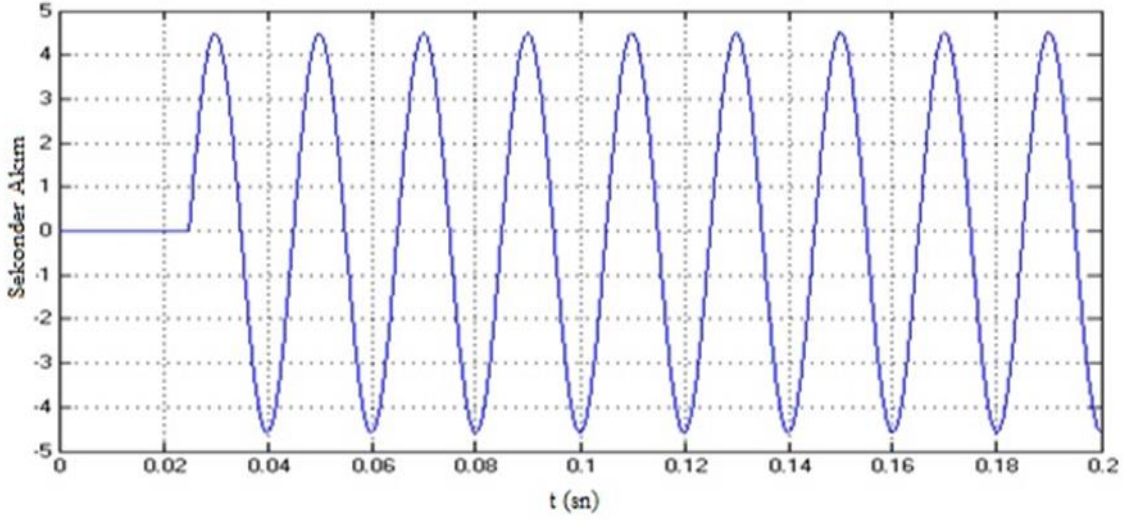
Bu çalışmada güç sistemlerinde akım trafolarında doyunluğu belirleme FFT tabanlı bir çalışma ile yapılmıştır. Akım trafolarında doyunluğu belirlemede Türkiye elektrik şebekeleri yönetmeliğinde [18] belirtilen akım trafolarının kabul edilebilir harmonik limitleri dikkate alınmıştır. 154 kV Doğu Anadolu güç sisteminin ortalama gerilimi baz alınarak, 34.5 kV - 154 kV arasında güç sistemlerinde THD ortalaması %5 alınmıştır. Doygunlukta kalıcı ve geçici durum olmak üzere 2 durum vardır. Kalıcı durumda genelde akım trafosunu direk doyuma götürecek yük orandaki arıza primer akımlarıdır. Kalıcı durum 2. Harmoniğin %15’i geçtiği durumda oluşur [18]. Geçici durum ise akım trafosunda periyodik olmayan çok sayıda bileşen barındırmasından kaynaklanır.

154 kV Doğu Anadolu güç sisteminin kesitinde Şekil 6’da bulunan doyum bloğunda A fazında yer alan akım trafosunun çeşitli durumları analiz edilerek yorumlanmıştır.

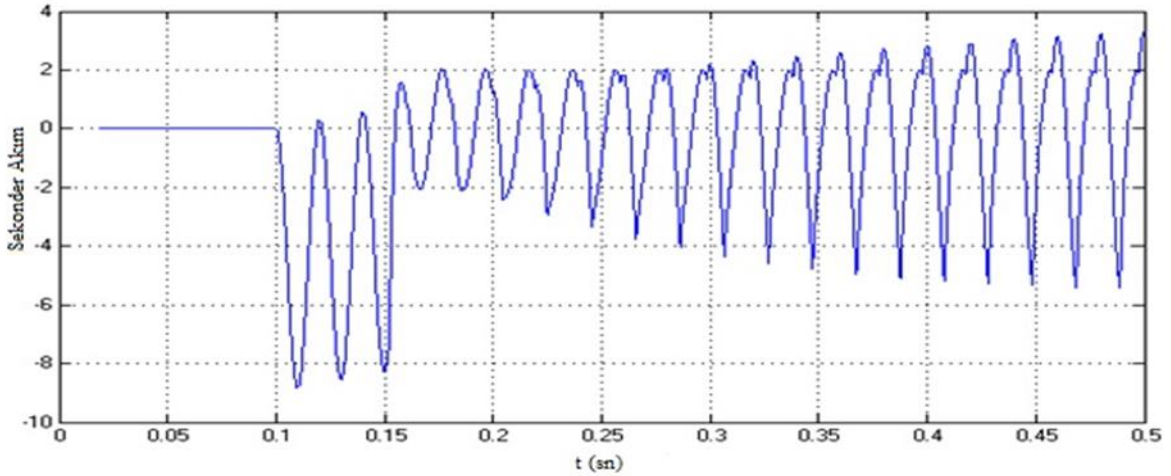
Durum1: Güç sisteminin nominal koşullarda çalıştığı durumda, Şekil 6’da doyum bloğunda bulunan A fazına ait akım trafosunun sekonder akımının dalga formudur. Bu durum Şekil 9’da görüldüğü gibidir.

Durum2: Bu durumda Şekil 6’da doyum bloğunda bulunan A fazına ait Akım trafosunun asimetrik akımlara bağlı olarak, akım trafosunun kalıcı doyurulduğu durum baz alınmıştır. Bu durum ise Şekil 10’da görüldüğü gibidir. t=3/60 sn olduğu andan sonra akım trafosu doyuma gitmiştir.

Durum3: Şekil 6’de güç sisteminde hata yazılı noktada belli süre aralığında devam eden A-faz toprak arızasının (1/60-5/60 sn), A faz akım trafosu üzerindeki etkisi incelenmiştir. A faz akım trafosunun bu arızaya tepkisi Şekil 8’de gösterildiği gibi olmuştur.



Şekil 9. A fazına ait akım trafosunun durum-1 'de belirtilen duruma göre dalga formu (The waveform of the A-phase current transformer, according to the state indicated in case-1)



Şekil 10. A fazına ait akım trafosunun durum-2 'de belirtilen duruma göre dalga formu (The waveform of the A-phase current transformer, according to the state indicated in case-2)

Bu 3 durum, Matlab'da powergui bloğunda FFT aracı seçilerek, analiz edilir. Bu analizlere ait sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2 incelendiğinde Durum 1'de akım trafolarının THD'leri %5'in altında kaldığı görülmektedir. Böylece akım trafosu Durum 1'de düzgün çalışmıştır. Durum 2 incelendiğinde ise akım trafosunun THD'si %23.16 olduğu görülmektedir. Bu durumda akım trafosu doyuma gitmiştir. Bu doyuma gitme olayının kalıcı olup olmadığı ise 2. Harmoniğin %15 'i geçip geçmediği ile anlaşılır [18]. Tablo 2 incelendiğinde 2. harmoniğin %20.53 çıktığı için, bu

doyum durumu kalıcı bir hal almıştır. Durum 3'te ise THD %11.34 çıkmıştır. Akım trafosu ikinci harmoniğinin %15 'in altında olmasından dolayı geçici bir doyumluk durumu yaşamıştır. Bu üç durum ile birlikte bu çalışmadaki yöntemin etkin olduğu görülmektedir. Böylece gerçek zamanlı çalışan güç sistemlerinde oluşan arıza akımlarına, akım trafolarının tepkisi doyuma gitme karakteristiğinde olup olmadığı bu yayındaki gibi çalışmalar yapılarak öngörülebilir.

Tablo 2. Her test durumu için sonuçlar (Results for each test case)

Durum	Durum1	Durum2	Durum3
Başlama Zamanı	1.25/60 sn	3/60 sn	1/60 sn-5/60 sn
THD	0.19%	23.16%	11.34%
0Hz DC	0.12%	57.7%	214.29%
50Hz (FND)	100%	100%	100%
100Hz h2	0.14%	20.53%	2.75%
150Hz h3	0.07%	8.44%	0.98%
200Hz h4	0.05%	4.47%	0.69%
250Hz h5	0.04%	3.63%	0.36%
300Hz h6	0.03%	1.79%	0.31%
350Hz h7	0.03%	1.88%	0.18%
400Hz h8	0.02%	1.28%	0.17%
450Hz h9	0.02%	0.85%	0.11%
500Hz h10	0.02%	1.04%	0.08%
Doyum	yok	var	var

5. Sonuçlar

Bu çalışmada akım trafolarında doyma konusu incelenmiştir. Akım trafolarının doyuma gitmesi ile sekonder akımda bozulmalar başlar. Bu durum güç sistemlerinde çeşitli teçhizatların arızalanarak, enerjinin sürekliliğinin sağlanamadığı durumların oluşmasına neden olur. Bu durumların önüne geçmek için bu yayında, FFT tabanlı bir algılama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem gerçek bir güç sisteminin modellemesi ile yapılan örnek bir güç sisteminde uygulanmıştır. Güç sistemlerinde akım transformatörlerinin, çeşitli arıza durumlarına veya nominal işletme koşullarının dışına çıkan durumlara tepkisi bu çalışmadaki gibi doyma belirleme metotları uygulanarak yorumlanabilir. Bu metotlar ile güç sisteminde ilgili akım transformatörü hakkında detaylı bilgiler elde edilebilir. Böylece akım transformatöründe kalıcı bir doyma durumu olup olmadığı anlaşılabilir, daha büyük arızalara sebebiyet vermeden önceden önlem alınması sağlanabilir. Bu durumda, koruma ekipmanları akım transformatöründen doğru bilgi alarak, enerjinin sürekliliğine katkı sağlayabilir.

Kaynaklar

1. Yildirim A., Analysis of nearby phase current effects on current transformer errors in three phase systems, Master's Thesis. Istanbul Teknik University, İstanbul, Turkey, 2011.
2. Cinar H., Operating zone and stability analysis in current transformers based on measurement, Master's Thesis. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Karabük, Turkey, 2016.
3. Guzman, A., Zocholl, Z., Benmouyal, G., Altuve, H. J. A., current-based solution for transformer differential protection. I. Problem statement. IEEE Transactions on power delivery, 16(4), 485-491, 2001.
4. Ajaei, F. B., Sanaye-Pasand, M., Davarpanah, M., Rezaei-Zare, A., Iravani, R., Compensation of the current-transformer saturation effects for digital relays. IEEE Transactions on Power Delivery, 26(4), 2531-2540, 2011.
5. Pan, J., Vu, K., & Hu, Y., An efficient compensation algorithm for current transformer

- saturation effects. IEEE Transactions on Power delivery, 19(4), 1623-1628, 2004
6. Rebizant, W., & Bejmert, D., Current transformer saturation detection with genetically optimized neural networks. In PowerTech, 2005 IEEE Russia (pp. 1-6). IEEE, 2005.
 7. Dommel, H. W., Yan, A., Wei, S., Harmonics from transformer saturation. IEEE transactions on power delivery, 1(2), 209-215, 1986.
 8. Pandey, R. P., Patel, R. N., An efficient Detection Algorithm for CT Saturation using linear predictive coding. International Journal of Engineering Development and Research, 2(2), 1648-1652, 2014.
 9. Hajipour, E., Vakilian, M., & Sanaye-Pasand, M. Current-Transformer Saturation Prevention Using a Controlled Voltage-Source Compensator. IEEE Transactions on Power Delivery, 32(2), 1039-1048, 2017.
 10. Macieira, G. L., Coelho, A. L. M. Evaluation of numerical time overcurrent relay performance for current transformer saturation compensation methods. Electric Power Systems Research, 149, 55-64, 2017.
 11. Liu, P., Huang, C., Jiang, Y., & Yang, Y. A digital scheme to minimize the influence of transformer magnetizing inrush on CT saturation on line protection. International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 101, 394-402, 2018.
 12. G. Sybille, Current Transformer Saturation. Mathworks. Hydro-Quebec. Web. 22
 13. Li, X., Mathematical Model for Current Transformer Based On Jiles-Atherton Theory and Saturation Detection Method, Master's Thesis. University of Kentucky, Lexington, Kentucky, 2016.
 14. Yang, L., Dolloff, P. A., Phadke, A. G., A micro processor based bus relay using a current transformer saturation detector. In Power Symposium, Proceedings of the Twenty-Second Annual North American 193-202, IEEE, 1990
 15. Zheng, E., Liu, Z., & Ma, L., Study on harmonic detection method based on FFT and wavelet transform. In Signal Processing Systems (ICSPS), 2010 2nd International Conference on (Vol. 3, pp. V3-413). IEEE, 2010.
 16. Yu, D. C., Cummins, J. C., Wang, Z., Yoon, H. J., Kojovic, L. A., Stone, D., Neural network for current transformer saturation correction. In Transmission and Distribution Conference, 1999 IEEE (Vol. 1, pp. 441-446). IEEE, 1999.
 17. Senyurt Ö., Harmonic Analysis Determined With Fast Fourier Transform On Electric Networks, Analysis of nearby phase current effects on current transformer errors in three phase systems, Master's Thesis. Gazi University, Ankara, Turkey, 2006.
 18. [Elektrik Şebeke Yönetmeliği.](http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2014/05/2014_0528M1-1.doc)
www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2014/05/2014_0528M1-1.doc Erişim tarihi Ocak 13, 2018.



Gökkuşuğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)'nda Ruşeym İlave Edilen Diyetlerin Viserosomatik İndeks Üzerine Etkileri

Asude Çavuş^{1*}

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, 65000 Van/Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 17 Aralık 2018 ve Kabul Tarihi 24 Aralık 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.498380)

Özet

Viserosomatik indeks, balık beslemede büyüme performansının izlenme yöntemlerinden biridir. Bu çalışma, viserosomatik indisler kullanılarak farklı oranlarda ruşeym ilave edilen diyetlerle beslenen gökkuşuğu alabalıklarının kondüsyonlarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Kazein-jelatin tabanlı dört deneme diyeti, farklı ruşeym seviyelerini (%0, %5, %10 ve %15) içerecek şekilde formüle edilmiştir. Üç tekerrürlü balık grupları (ortalama vücut ağırlığı 0.85±0.02 g) 45 gün boyunca beslenmiştir. Besleme denemesinin sonunda viserosomatik indeks (VSI), balıkların tüm vücut ağırlıkları ve iç organ ağırlıkları baz alınarak analiz edilmiştir. Bu çalışmada VSI değerleri sırasıyla 11.05±1.50, 9.99±1.93, 10.01±1.42 ve 11.11±2.10 olarak hesaplanmıştır. Araştırma sonunda, en yüksek VSI değeri (11.11) %15 ruşeym ilave edilen grupta görülürken en düşük VSI değeri ise (9.99) %5 ruşeym ilave edilen grupta gözlenmiştir. Sonuçlar, diyetler arasında viserosomatik indeks (VSI) değerlerinde önemli fark olmadığını göstermiştir (p<0.05).

Anahtar kelimeler: Gökkuşuğu alabalığı; büyüme; ruşeym; VSI.

Effects of Dietary Wheat Germ on Viscerosomatic Index in Rainbow Trouts (*Oncorhynchus mykiss*)

Abstract

Viscerosomatic index is one of determination methods of growth performance in fish feeding. The present study was carried out to determination the condition of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* fed with different dietary wheat germ by using viscerosomatic indices. Four experimental diets based on casein-gelatine were formulated to contain different wheat germ levels (0%, 5%, 10% and 15%). Triplicate groups of fish (average body weight 0.85±0.02 g) were fed for 45 days. At the end of the feeding trial the viscerosomatic index (VSI) were analyzed based on total body weight and internal organ weights of the fish. In this study, VSI values were calculated as 11.05±1.50, 9.99±1.93, 10.01±1.42 and 11.11±2.10, respectively. The highest VSI value (11.11) was found in the group which was fed with 15% wheat germ supplemented diet, while the lowest VSI value (9.99) was found in the group which was fed with 5% wheat germ supplemented diet. The results showed no significant differences in the viscerosomatic (VSI) values among the diets (p<0.05).

Keywords: Rainbow trout; growth; wheat germ; VSI.

1. Giriş

Sürekli artan kültür balıkçılığı sebebiyle, beslemede balık unu ve balık yağının yetersiz kalacağı tahmin edildiğinden dolayı son zamanlarda alternatif protein kaynağı arayışı başlamıştır [1]. Bu kaynaklardan birisi de ruşeymdir.

TÜİK verilerine göre Türkiye'deki üretimi 2012 yılında yaklaşık 20.1 milyon ton olan buğdaydan 400 bin ton ruşeym ve bu miktardaki ruşeymden 112 bin ton protein, 40 bin ton yağ, 1.3 milyar kalori enerji elde edilebilir [2,3].

Buğday tanesinde dormant halde bekleyen ruşeym, un sanayinin bir yan ürünüdür. Ruşeymin nişasta oranı düşük; yağ, antioksidan ve protein oranı yüksektir ve pazarlanabilmesi için kurutma, kavurma gibi çeşitli ön işlemler yapılmaktadır [4,5].

Buğday tanesinin %15'i kepek, %82'si endosperm, %3'ü ruşeymden oluşur. Tüm buğday tanesinin içerisindeki proteinin %8'i, yağın %20'si külün ise %10'u ruşeymde yer almaktadır. Aynı zamanda tahıllarda, özellikle buğdayda anti-besleyici faktörler arasında yer alan ruşeym aglutinin, antijenik içerikler, mikotoksin, fitat, fitoöstrojenler, oligosakkaritler, nişastasız

¹ Sorumlu Yazar: Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Fisheries, 65000/Van, a.gultekin@yyu.edu.tr

polisakaritler, arabinoksilanlar ve beta-glukanlar sıralanabilir [6,7]. Ruşeyimde proteaz inhibitörü de bulunmaktadır [8,9].

Çoğu balık türünün iç organlarının ekonomik değeri olmadığı için, visceral organların tüm vücuda olan oranını ifade eden Viserosomatik İndeks (VSI) değerinin olabildiğince düşük olması su ürünleri sektörü açısından tercih edilmektedir [10].

Viserosomatik indeks (VSI), balıklar tarafından alınan yemlerin visceral organlara olan etkisini belirleyebilmek için hesaplanmaktadır. Yağ oranı fazla yada n-3 PUFA miktarı az olan yemler balıkların iç organlarında yağlanmaya sebep olmakta, bundan dolayı da VSI değerini yükseltmektedir [11,12].

Bu çalışmanın amacı, buğdaydan elde edilen ruşeymin gökkuşağı alabalığı yemlerinde kontrol grubu (D1) ile karşılaştırılmak üzere, %5 (D2 grubu), %10 (D3 grubu) ve %15 (D4 grubu) oranlarında kullanılarak balıkların viserosomatik indeks (VSI) değeri üzerine etkilerini araştırmaktır.

2. Materyal ve Yöntem

Denemede kullanılan gökkuşağı alabalıkları, Atatürk Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi'nden temin edilmiş ve deneme öncesi adaptasyon süresince bir arada tutulmuştur. Denemenin başlangıcında iyi koşullardaki 420 balık (başlangıç ağırlığı 0.85 ± 0.02 g) 12 tanka (50 l) 35'er adet paylaştırılmıştır. Su kalitesi günlük izlenmiştir ve deneme boyunca kabul edilebilir sınırlarda bulunmuştur. Tesadüf parselleri deneme düzenine göre tasarlanan diyet uygulamaları üçer üçer tanklara atanmıştır. İlk iki hafta için balıklar günde dört kere, son dört hafta için ise günde üç kere ağırlıklarının %3-4'ü kadar yemle beslenmiştir [Çizelge 1,2].

Çizelge 1. Farklı seviyelerde ruşeym (%0, %5, %10, %15) ile hazırlanan araştırma diyetleri.

İçerik (%)	Diyetler			
	D1	D2	D3	D4
Kazein (vitaminsiz)	40.00	40.00	40.00	40.00
Jelatin	8.00	8.00	8.00	8.00
L-arginine	0.50	0.50	0.50	0.50
L-methionine	0.40	0.40	0.40	0.40
L-lysine	0.80	0.80	0.80	0.80
CPSP 90 ¹	5.00	5.00	5.00	5.00
Dekstrin	9.10	9.10	9.10	9.10
Buğday unu	15.00	10.00	5.00	0.00
Ruşeym	0.00	5.00	10.00	15.00
Balık Yağı	10.00	10.00	10.00	10.00
Soya Yağı	4.00	4.00	4.00	4.00
Vitamin karışımı ²	2.00	2.00	2.00	2.00
Mineral karışımı ³	3.00	3.00	3.00	3.00
CMC	2.00	2.00	2.00	2.00
Stay C-35	0.06	0.06	0.06	0.06
Kolin Klorid (%99)	0.17	0.17	0.17	0.17

D1: %0 Ruşeym, D2: %5 Ruşeym, D3: %10 Ruşeym, D4: %15 Ruşeym.

¹ CPSP 90: Balık protein konsatrayonu (%82-84 ham protein, %9-13 ham yağ içerir.), Sopropêche S.A., Boulogne-sur-mer, Fransa.

² Roche Performance Premix (Hoffman-La Roche, INC., Nutley, N.J., USA), her bir gramında; vitamin A, 2645.50 IU; vitamin D3, 220.46 IU, vitamin E, 44.09 IU; vitamin B-12 13 mg; riboflavin, 13.23 mg; niacin, 61.73 mg; d-pantothenic asit, 20.05 mg; menadione, 1.32 mg; folik asit, 1.76 mg; tiyamin, 7.95 mg ve d-diyotin, 0.31 mg.

³ Bernhart Tomarelli mineral karışımı (ICN Pharmaceuticals, Costa Mesa, CA, USA), 100g bileşiminde: 2.1 g kalsiyum karbonat, 73.5g kalsiyum fosfat dibazik, 0.227g sitrik asit, 0.046 g bakır sitrat, 0.558g demir sitrat, 2.5 g magnezyum oksit, 0.835 g magnezyum sitrat, 0.001 g potasyum iyodür, 8.1g potasyum fosfat dibazik, 6.8 g potasyum oksit, 3.06 g sodyum klorid, 2.14 g sodyum fosfat ve 0.133 g çinko sitrat.

Çizelge 2. Araştırma diyetlerinin besin madde kompozisyonu.

İçerik (%)	Diyetler			
	D1	D2	D3	D4
Ham protein	48.40	49.93	50.27	51.20
Ham yağ	14.46	14.91	15.36	15.81
Kül	6.26	6.25	5.96	6.25
Nem	4.31 ^c	5.08 ^b	7.85 ^a	3.16 ^d

Yem tüketimleri günlük kaydedilmiştir ve tanklarda dışkı ve yem atıkları günlük sifonlanmıştır, genel temizlik ise haftada bir yapılmıştır. Her iki haftada bir düzenli olarak tanklardaki balıklar tartılmıştır. Altı haftalık besleme çalışmasının sonunda eşitlik 1'e göre VSI'yi hesaplamak için her tanktan 5 adet balık alınıp son vücut ağırlığı ve visceral organ ağırlığı ölçülmüştür [13].

$$VSI = \frac{\text{Tüm iç organ ağırlığı}}{\text{Balık ağırlığı}} \times 100 \quad (1)$$

İstatistik analizlerde, SPSS 18.0 paket programı kullanılarak ANOVA yöntemi analizi yapılmıştır. ANOVA testi sonucunda önemli çıkan grup ortalamaları arasındaki farklılığı tespit etmek için, Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

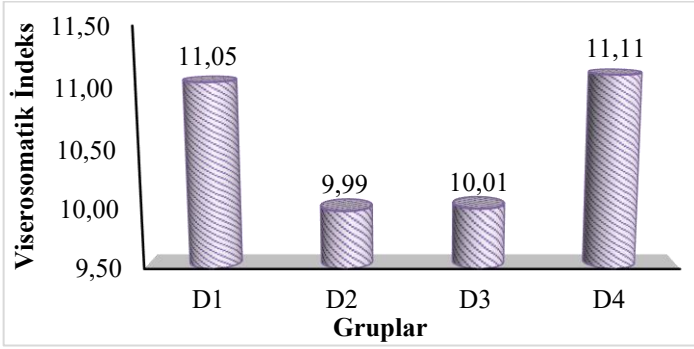
Deneme başı canlı ağırlık ortalamaları 0.85 ± 0.02 g olan deneme grubu balıklarının deneme süresince (0. gün, 15. gün, 30. gün ve 45. gün) ortalama canlı ağırlık değerleri kontrol grubu ve ruşeym verilen gruplar arasında istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Deneme sonu deneme gruplarında D2 diyeti ile beslenen grup D1, D3 ve D4 ile beslenen gruplara göre daha iyi bireysel büyüme göstermiş ve istatistikî olarak önemli çıkmıştır ($p < 0.05$).

Farklı seviyelerde ruşeym içeren yemlerle beslenen gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) yavrularının deneme sonu oransal büyüme (OB), spesifik büyüme oranı (SBO), yem değerlendirme oranı (YDO), yaşama oranı (YO), hepatosomatik indeks (HSİ) [3] ve viserosomatik indeks (VSI) değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. Tüm vücut yağ oranı ise D1 için %7.90, D2 için %7.03, D3 için %6.32, D4 için %4.90 olarak analiz edilmiş, D1 ve D4 arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

Çizelge 3. Araştırma diyetleriyle beslenen balıkların büyüme performanslarını gösteren VSI, HSİ, OB, SBO, YDO ve YO değerleri [3].

	Diyetler			
	D1	D2	D3	D4
VSI	11.05±1.50	9.99±1.93	10.01±1.42	11.11±2.1
HSİ	1.67±0.28	1.28±0.24	1.79±0.39	1.80±0.14
OB	413.2±56.7 ^a	459.4±20.0 ^a	329.9±27.1 ^b	183.5±3.7 ^c
SBO	3.62±0.25 ^a	3.82±0.08 ^a	3.24±0.14 ^b	2.32±0.03 ^c
YDO	0.89±0.07 ^a	0.81±0.03 ^a	1.01±0.08 ^b	1.41±0.04 ^c
YO	98.10	95.24	93.23	97.14

Hazırlanan yemlerle 45 gün boyunca beslenen gökkuşağı alabalıkları araştırma sonunda D1'de 4.38 g, D2'de 4.81 g, D3 grubunda 3.67 g ve D4'de 2.37 g ağırlığa ulaşmıştır. Büyüme performansları incelendiğinde; D4'ün büyüme oranı ile spesifik büyüme oranı diğer gruplardan önemli derecede düşük çıkarken, VSI bakımından gruplar arasında fark olmadığı ortaya çıkmıştır ($p > 0.05$). En yüksek VSI değeri D4 yemiyle beslenen grupta en düşük değer ise D2 yemiyle beslenen grupta belirlenmiştir [Şekil 1]. VSI ve HSİ gruplar bazında paralellik göstermiştir [Çizelge 3].



Şekil 1. Farklı seviyelerde ruşeym içeren yemlerle beslenen gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) yavrularının deneme süresince ortalama viserosomatik indeks değerleri.

On hafta boyunca aç bırakılan mersin balıkları zamana bağlı olarak VSİ ve HSI değerleri önemli ölçüde etkilenmiştir ($p < 0.05$). Çalışma sonunda oransal olarak iç organ karkastan daha çok ağırlık kaybetmiştir ve bu dokuların lipitleri proteinden daha fazla bir düşüş göstermiştir. Çalışma süresince mersin balıklarının hareket ederken tercih ettiği dokunun iç organ ve tercih ettiği besinin ise lipit olduğu düşünülmüştür [14].

L-karnitin içeren yemlerle beslenen *Labeo rohita* fingerlinklerinin HSI değerleri 0.33 ile 0.53, VSI değerleri ise 11.06 ile 12.23 arasında değişen değerler aldığı belirtilmiştir [15].

Yağ seviyesi yüksek (%27.5) yemlerle beslenen ortalama 90 g ağırlığındaki gökkuşağı alabalıklarının yaklaşık 11 ayın sonunda, yağ seviyesi düşük (%12.6) yemlerle beslenen balıklardan VSİ değerleri (%11.7 ve %9.1) bakımından daha yüksek çıktığı belirtilmiştir [16]. Bu çalışmada bulunan doğru orantı bizim çalışmamızda görülmemektedir.

Ortalama başlangıç ağırlığı 131.3 g olan gökkuşağı alabalıkları 58 gün boyunca ticari yemlere farklı oranlarda alfa-tokoferol asetat (100, 300, 500 mg/kg) ilave edilen diyetlerle beslenmiştir. Alfa-tokoferol asetat katkılı yemlerin VSİ ve HSI değerlerine etki etmediği ancak karaciğer ve filetonun lipit profilini değiştirdiği bildirilmiştir [17]. Bu çalışmada bulunan VSİ değerleri bizim çalışma sonuçlarımız ile örtüşmektedir.

17 α -Metiltestosteron içeren yemlerle beslenen gökkuşağı alabalıklarının HSI değerleri, kas ve iç organlar arası yağlarının oranı incelenmiştir. Yemlerine 17 α -Metiltestosteron ilave edilen gökkuşağı alabalıklarının karaciğer ve kaslarındaki yağ oranının artmasına karşın, visceral yağların azaldığı belirtilmiştir [18].

Ortalama başlangıç ağırlığı 104.2 g olan gökkuşağı alabalıkları 90 gün boyunca % 40 ham protein içeren zeolit (%0 (kontrol), %2.5, %5.0 ve % 10 bentonit veya mordenit) katkılı diyetlerle beslenmiştir. Bentonit ve mordenit katkılı yemlerin VSİ ve HSI değerlerini düşürdüğü bildirilmiştir. En az VSİ ve HSI değerine sahip olan % 10'luk mordenit içeren yemlerle beslenen grup, % 5 mordenit denemesi dışında tüm deneme gruplarından önemli ölçüde farklı çıktığı bildirilmiştir [19]. Bu çalışmada bulunan sonuçlar ile mevcut çalışma sonuçları arasında paralellik yoktur.

Farklı oranlarda ulva ve spirulina ilave edilen diyetlerle (%5 ulva, %10 ulva, %5 spirulina, %10 spirulina ve kontrol grubu-%0 alg) 12 hafta boyunca beslenen gökkuşağı alabalıkları daha sonra 3 haftalık açlığa tabi tutulmuşlardır. Aç bırakıldığı her haftada vücut ağırlığı, VSİ, HSI ve karkas kimyasal kompozisyonu analiz edilmiştir. Alg içeren yemlerle beslenen balıklar arasında ağırlık kaybı açısından önemli bir fark bulunmazken, kontrol grubuna göre %50 daha az ağırlık kaybetmişlerdir. Protein miktarı tüm gruplarda sabit iken toplam lipit miktarı her grupta önemli

ölçüde azalmıştır. Balıkların düşük seviyede alg içeren yemlerle beslenmesi ağırlık kaybını azalttığı için ekonomik açıdan avantaj sağladığı bildirilmiştir [20].

Farklı oranlarda kanola yağı içeren yemlerle beslenen gökkuşağı alabalıklarının HSI değerleri 0.80 ile 1.04, VSİ değerleri ise 10.03 ile 11.99 arasında değişen değerler aldığı belirtilmiştir [21]. Bu çalışmada bulunan VSİ değerleri bizim çalışma sonuçlarımız ile benzerlik göstermektedir.

Farklı oranlarda buğday nişastası ilave edilen (%20, %26, %33, %40 ve %47) protein oranı %23.5 ve yağ oranı % 5.7 olan yemlerle 8 hafta boyunca beslenen ortalama 6.9 g ağırlığındaki ot sazanlarının (*Ctenopharyngodon idella*) VSİ ve HSI değerleri değerlendirilmiştir. Ot sazanlarının normal büyümeleri için en fazla %33 buğday nişastası içeren yemlerle beslenmeleri gerektiğini, oranın artmasıyla alınan fazla karbonhidratın yağ dönüşerek çeşitli dokularda biriktiği, dolayısıyla VSİ değerinin de arttığı belirtilmiştir [22]. Benzer sonuçlar bizim çalışmamızda da görülmektedir.

Ortalama ağırlıkları 115.97 g olan gökkuşağı alabalıklarının bir kısmı 8 gün boyunca aç bırakılmış, diğer kısmı ise günde iki kere beslenmiş ve VSİ değerleri arasında istatistik açıdan fark olmadığı ($p > 0.05$) belirtilmiştir [23].

Farklı oranlarda (%0, %20, %25, %30 ve %35) maltoz içeren yemlerle 90 gün boyunca beslenen ortalama 2.1 g ağırlığındaki nil tilapularının VSİ değerlerinde önemli bir farklılık görülmezken, HSI değerlerinde ise kontrol grubuyla %30 ve %35 maltoz içeren gruplar arasındaki farklılık önemli bulunmuştur [24]. Yine bu çalışma sonuçları da VSİ açısından bizim çalışma sonuçlarımız ile örtüşmektedir.

Balık yağı yerine farklı oranlarda (%50 soya yağı, %100 soya yağı, %100 palmye yağı, %100 balık yağı) bitkisel yağların ikame edildiği yemlerle 12 hafta boyunca beslenen ortalama 245.29 g ağırlığındaki *Larmichthys crocea* türü deniz balıklarının VSİ değerleri incelenmiştir. Ventral kasların ve iç organların yağ içerikleri %100 balık yağı bulunan yemlerle beslenen balıklarda diğer gruplardan önemli ölçüde düşük çıkmıştır ($P < 0.05$). Diyet grupları arasında VSİ, HSI, kondüsyon faktörü bakımından önemli bir farklılık bulunmamıştır ($P > 0.05$) [25]. Bu çalışmada bulunan sonuçlar bizim çalışma sonuçlarımız ile örtüşmektedir.

Balık unu yerine farklı oranlarda (%0, %35, % 50) fermente soya unu katkılı yemlerle 94 gün boyunca beslenen gökkuşağı alabalıklarının VSİ değerleri arasında önemli bir fark bulunmamıştır [26]. Bu çalışmada bulunan sonuçlar bizim çalışma sonuçlarımız ile benzerdir.

Farklı oranlarda (%0, %2.5, %5, %10 ve %20) *Spirulina platensis* ile ikame edilen ticari yemlerle 16 hafta boyunca beslenen *Trichopodus trichopterus* türü guramilerin VSİ değerleri değerlendirilmiştir. %5 ve %10 oranında *S. platensis* içeren yemlerle beslenen balıkların VSİ değerleri arasındaki fark istatistik olarak önemli bulunmuştur [27]. Bu çalışmada bulunan sonuçlar mevcut çalışma ile uyumlu değildir.

Farklı oranlarda (%0.00, %0.01, %0.05, %0.10 ve %0.20) borik asit içeren yemlerle 120 gün boyunca beslenen ortalama 17.89 g ağırlığındaki gökkuşağı alabalıklarının VSİ ve HSI değerleri incelenmiştir. Sırasıyla HSI değerleri 1.238, 1.251, 1.292, 1.325 ve 1.387; VSİ değerleri ise 17.149, 16.63, 16.322, 15.041 ve 13.965 olarak bulunmuştur. Yemlerine borik asit ilave edilen gökkuşağı alabalıklarının karaciğerlerinin büyüdüğü iç organlarının ise nispeten ağırlık kaybettiği sonucuna varılmıştır [10]. Bu çalışmada bulunan sonuçlar, çalışma sonuçlarımız ile paralellik göstermemektedir.

Aynı su kaynağında bulunan 3 farklı işletme tarafından farklı yemlerle beslenen gökkuşuğu alabalıklarının VSİ değerleri % 11.64, %16.10 ve %13.31 olarak bulunmuş ve istatistiki açıdan fark olduğu ($p<0.05$) bildirilmiştir [28].

Farklı oranlarda (%0, %1, %2, %3 ve %4) mannan oligosakkarit içeren yemlerle 15 hafta boyunca beslenen çipuraların VSİ değerleri sırasıyla 6.59, 6.45, 6.58, 6.31 ve 6.32 olarak bulunmuştur. Gruplar arasında VSİ değerlerinde önemli bir farklılık görülmemiştir [29]. Bu çalışmada bulunan VSİ sonuçları bizim çalışma sonuçlarımız ile benzerdir.

VSİ üzerine yapılan çalışmalarda, orta seviyede yağlı ve/veya düşük proteinli yemlerle beslenen balıkların VSİ değerlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Çok yağlı ve düşük n-3 PUFA oranına sahip balık yemleri, VSİ ve HSI değerlerini yükselttiği ve karaciğerin yağlanması neden olduğu bildirilmiştir [11].

Çalışmamızda VSİ değerleri istatistiksel olarak bir fark oluşturmamıştır. Bu çalışmada olduğu gibi balık yemlerine ilave edilen keten tohumu yağı, alfa-tokoferol asetat, maltoz, soya yağı, palmye yağı, fermente soya unu, kanola küspesi, kolza tohumu yağı, keten tohumu yağının VSİ değerini etkilemediğini; farklı ticari yemler, enginar yaprağı özü, zeolit, spirulina ve buğday nişastasının VSİ değerini etkilediği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [17, 19, 22, 24, 25, 26, 27, 30, , 31, 32, 33, 34].

Değişik ruşeym seviyeleri, balıkların karaciğer ağırlığını etkilememiştir. Atay ve ark. (1979) alabalıkları farklı protein ve enerji seviyelerindeki yemlerle beslemişler, HSI değerleri arasında farklılık bulmamışlardır [14]. Bransden ve ark. (2003) Atlantik salmonlarının rasyonlarına balık yağı yerine ayçiçeği yağı katmışlardır, HSI değerleri açısından bizim çalışmamız ile benzerlik göstermektedir [36]. Ancak yaptığımız çalışmanın aksine Beyter (2008), Adelizi ve ark. (1998), Gümüş (2003) yaptıkları çalışmalarda HSI değerleri istatistiki olarak farklı bulunmuştur [33, 37, 38].

4. Sonuç

Viserosomatik indeks üzerine yapılan bu çalışmada, yavru gökkuşuğu alabalıklarının diyetlerinde ilave edilen farklı ruşeym seviyeleri, VSİ oranlarını etkilememiştir. Gökkuşuğu alabalıklarının ağırlık kazancında önemli artışlar gözlenmiştir ($p<0.05$). Bu artışlar özellikle D2 (%5 ruşeym) grubunda dikkate değerdir. Ancak %10'dan daha fazla ruşeym ilavesinin canlı ağırlık artışını olumsuz etkilediği saptanmıştır (Çizelge 3). Ruşeym bitkisel bir protein kaynağı olduğu için, canlı ağırlık artışını yavaşlattığı düşünülmektedir.

Deneme boyunca grupların yem tüketimleri birbirinden farklı bulunmuştur. Bu durumda ruşeymin, gökkuşuğu alabalığı yemlerinde lezzeti ve balıkların iştahını etkilediği düşünülebilir. Yemleme esnasında yemlere karşı ilginin en az olduğu grup D4 grubu idi. Bu durum büyümedeki gerilemeyi açıklayabilir.

Sonuç itibarıyla, besleme çalışmalarında belli bir seviyeye kadar ruşeym kullanımının uygun olduğu, ancak bir seviyeden sonra ruşeymin büyümeyi olumsuz etkilediği söylenebilir.

Kazein-jelatin tabanlı yemlere %5 ruşeym ilave edilmesi balıkların büyümesini ve yem değerlendirme oranını olumlu yönde etkilemiştir. Sonuç olarak balık unu üreten fabrikalar ruşeymi kullanmalıdır.

D2 grubunun en yüksek oransal büyüme ve spesifik büyüme oranına sahip olmasının yanında, en düşük VSİ ve HSI değerine sahip olması; aldığı yemlerin kasları büyütürken karkas verimini yükselttiği sonucuna varılabilir. Gökkuşuğu alabalığı yemlerine

%5 oranında ruşeym ilave edilmesinin insanlar tarafından tüketilmeyen iç organların oranını azalttığı; üretici ve tüketiciler için ekonomik açıdan faydalı olduğu düşünülmektedir.

Kaynaklar

- [1] Bayır, M., (2011). Farklı yağ kaynaklarının kahverengi alabalık (*Salmo trutta*)'ta büyüme ve yağ asidi kompozisyonuna etkileri ile antioksidan enzim aktiviteleri vasıtasıyla açlığa cevaplarının ölçülmesi. Atatürk üniv. Su ürünleri ABD. Doktora tezi.
- [2] Anonim, (2012). http://sgb.tarim.gov.tr/tarim_politikalari/opd/cilt3_.pdf.01.11.2012.
- [3] Gültekin, A., (2013). Diyetlere Farklı Oranlarda İlave Edilen Ruşeymin (Buğday Embriyosunun) Gökkuşuğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) Yavrularının Performansı ve Kimyasal Bileşimi Üzerine Etkileri. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- [4] Melikoğlu, M., (2005). Buğday ruşeyminden lipit ve antioksidanların ultrasondestekli özütlenmesi. Kimya müh. Yüksek lisans tezi.
- [5] Akkaya, A., (1994). Buğday Yetiştiriciliği. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv. Ziraat Fak., Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv. Genel Yayın No:1, Ziraat Fak. Genel Yayın No:1, Ders Kitapları Yayın No:1, s 34,208.
- [6] Elgün, A., Ertugay, Z., (2000). Tahıl İşleme Teknolojisi. Atatürk Üniv. Ziraat Fak.,Yayın No:297, (4. Baskı, Erzurum,s 481).
- [7] Doğan, G., Bircan, R., (2009). Bitkisel yem hammaddelerinde bulunan antibesleyici faktörler ve balıklar üzerine etkileri. Journal of FisheriesSciences.com 3(4): 323- 332.
- [8] Pal, G.P., Betzel, C.B., Jany, K.D., Saenger, W. (1986). Crystallization of the bifunctional proteinase/amylase inhibitor or PKI-3 and its complex with proteinase K. FEBS Lett;197:111-4.
- [9] Sharma, A., Gupta M.N. (2001). Three phase partitioning as a large-scale separation method for purification of a wheat germ bifunctional protease/amylase inhibitor Process Biochemistry, 37; 193-196.
- [10] Öz, M., Dikel, S., İnanan B. E., Kardeşin, T., Durmuş, M., Uçar, Y. 2017. Borik Asidin Gökkuşuğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)'nın Hepatosomatik ve Viserosomatik İndeks Değerleri Üzerine Etkileri. JAVST, 2(1), 6-10.
- [11] Cheng Chang A., Chen Yung C., Liou Hwa C., Chang Fing. C. (2005). Effect of Dietary Protein and Lipids on Blood Parameters and Superoxide Anion Production in the Grouper, *Epinephelus coioides* (Serranidae: Epinephalinae), Pg. 2- 23, Department of Aquaculture, National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan.
- [12] Korkut, A. Y., Kop, A., Demirtaş, N., Cihaner, A. (2007). Balık beslemede gelişim performansının izlenme yöntemleri. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 24(1-2), 201-205.
- [13] Company, R., Caldach-Giner, J.A., Kaushik, S.J., Perezsanchez, J. (1999). Growth performance and adiposity in gilthead sea bream (*Sparus aurata*): risks and benefits of high energy diets. *Aquaculture*,171: 279- 292.
- [14] Hung, S. S., Liu, W., Li, H., Storebakken, T., Cui, Y. (1997). Effect of starvation on some morphological and biochemical parameters in white sturgeon, *Acipenser transmontanus*. *Aquaculture*, 151(1-4), 357-363.
- [15] Keshavanath, P., Renuka, P. (1998). Effect of dietary L-carnitine supplements on growth and body composition of fingerling rohu, *Labeorohita* (Hamilton). *Aquaculture Nutrition*, 4(2), 83-8.

- [16] Jobling, M., Koskela, J., Savolainen, R. (1998). Influence of dietary fat level and increased adiposity on growth and fat deposition in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum). *Aquaculture Research*, 29(8), 601-607.
- [17] Yıldız, M. (2004). The study of fillet quality and the growth performance of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed with diets containing different amounts of vitamin E. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 4(2).
- [18] Güzel, Ş., Güllü, K. (2006). 17 α -Metiltestosteron'un Gökkuşluğu Alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*, W., 1792) Kimyasal kompozisyonu, Fileto Verimi, Viseral Yağ ve Hepatosomatik İndeks Üzerine Etkisi. *EU Journal of Fisheries Aquatic Sciences*, 23, 233-36.
- [19] Eya, J. C., Parsons, A., Haile, I., Jagidi, P. (2008). Effects of dietary zeolites (bentonite and mordenite) on the performance juvenile rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2(4), 961-967.
- [20] Güroy, D., Güroy, B., Merrifield, D. L., Ergün, S., Tekinay, A. A., Yiğit, M. (2011). Effect of dietary Ulva and Spirulina on weight loss and body composition of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum), during a starvation period. *Journal of animal physiology and animal nutrition*, 95(3), 320-327.
- [21] Dernekbaşı, S. (2012). Digestibility and liver fatty acid composition of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed by graded levels of canola oil. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12(1), 105-13.
- [22] Tian, L. X., Liu, Y. J., Yang, H. J., Liang, G. Y., Niu, J. (2012). Effects of different dietary wheat starch levels on growth, feed efficiency and digestibility in grass carp (*Ctenopharyngodon idella*). *Aquaculture international*, 20(2), 283-293.
- [23] Baki, B., Kaya D., Öztürk, R. (2013). Gökkuşluğu Alabalığında (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, 1792) Süreli Açlığın Biyokimyasal Kompozisyonuna Etkisi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi* 6 (1): 49-53.
- [24] Ighwela, K. A., Ahmad, A. B., Abol-Munafi, A. B. (2014). The selection of viscerosomatic and hepatosomatic indices for the measurement and analysis of *Oreochromis niloticus* condition fed with varying dietary maltose levels. *International Journal of Fauna and Biological Studies*, 1(3), 18-20.
- [25] Duan, Q., Mai, K., Shentu, J., Ai, Q., Zhong, H., Jiang, Y., Guo, S. (2014). Replacement of dietary fish oil with vegetable oils improves the growth and flesh quality of large yellow croaker (*Larimichthys crocea*). *Journal of Ocean University of China*, 13(3), 445-452.
- [26] Barnes, M. E., Brown, M. L., Neiger, R. (2015). Comparative performance of two rainbow trout strains fed fermented soybean meal. *Aquaculture international*, 23(5), 1227-1238.
- [27] Khanzadeh, M., Fereidouni, A. E., Berenjestanaki, S. S. (2016). Effects of partial replacement of fish meal with *Spirulina platensis* meal in practical diets on growth, survival, body composition, and reproductive performance of three-spot gourami (*Trichopodus trichopterus*) (Pallas, 1770). *Aquaculture international*, 24(1), 69-84.
- [28] Dernekbaşı, S., Hamzoğlu, G. (2018). Farklı İşletmelerde Yetiştirilen Gökkuşluğu Alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*) Vücut ve Yağ Asit Profilleri. *Menba Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 4(1), 1-7.
- [29] Gelibolu, S., Yanar, Y., Genc, M. A., Genc, E. (2018). The Effect of Mannan-Oligosaccharide (MOS) as a Feed Supplement on Growth and Some Blood Parameters of Gilthead Sea Bream (*Sparus aurata*). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 18: 817-823. DOI: 10.4194/1303-2712-v18_6_08.
- [30] Menoyo, D., Lopez-bote, C.J., Obach, A., Bautista, J.M. (2005). Effects of dietary fish oil substitution with linseed oil on the performance, tissue fatty acids profile, metabolism, and oxidative stability of Atlantic salmon, *Journal of Animal Science*, 83: 2853-2862.
- [31] Aybal N. Ö. (2007). Tilapia (*Oreochromis niloticus* L.) Yavrularının Yemlerinde Protein Kaynağı Olarak Kanola (*Brassica spp.*) Küspesi Kullanma Olanakları. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [32] Leaver, M.J., Villeneuve, A.N.L., Obach, A., Jensen, L., Bron, J.E., Tocher, D.R and Taggart, J.B. (2008). Functional genomics reveals increases in cholesterol biosynthetic genes and highly unsaturated fatty acid biosynthesis after dietary substitution of fish oil with vegetable oils in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *BMC Genomics*, 9:299.
- [33] Beyter, N., (2008). Farklı Ticari Yemlerle Beslenen Gökkuşluğu Alabalıklarının (*Oncorhynchus mykiss*) Büyüme Performansına, Balık Eti Bileşimine ve Yağ asitleri Profiline Etkisi. Ankara Üni. Gıda Müh. Anabilim Dalı. Doktora tezi.
- [34] Atıcı, A. A. (2012). Farklı Oranlarda Enginar (*Cynara scolymus* L.) Yaprağı Özünü Kullanılan Yemlerle Beslenen Levrek (*Dicentrarchus labrax* L.)'lerin Büyüme Performansı ve Kimyasal Kompozisyonlarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniv. Fen Bil.Enst. Su Ürünleri Yetiştiricilik Anabilim Dalı.
- [35] Atay vd. (1979) Atay, D., Erdem, M., Erer, H. (1979). Alabalık rasyonlarında değişik protein ve enerji düzeylerinin balıkların kimyasal ve histolojik yapılarına etkileri. TÜBİTAK, VHAG-OKBA, 1.
- [36] Bransden M. P., Carter C.G., Nichols P. D. (2003). Replacement of fish oil with sunflower oil in feeds for Atlantic salmon (*Salmo salar* L.): effect on growth performance, tissue fatty acid composition and disease resistance. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part B* 135, 611-625.
- [37] Adelizi, P. D., Rosati, R.R., Werner, K., Wu, Y. V., Muench T.R., White, M.R., Brown P.B. (1998). Evaluation of fish-meal free diets for rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Aquaculture Nutrition* 4; 255-262.
- [38] Gümüş, E. (2003). Karbonhidrat ve yağ düzeyleri farklı rasyonların gökkuşluğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, 1792)'nin büyümesi ve bazı kimyasal bileşenleri üzerine etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Temel Bilimleri Anabilim Dalı. Doktora tezi.



A Model Proposal for Course Selection with the Fuzzy MOORA Approach

Filiz Ersöz^{1*}, Celal Hakan Kinci², Taner Ersöz³

¹Karabuk University, Department of Industrial Engineering, 78050 Karabuk, Turkey

²Karabuk University, Department of Industrial Engineering, 78050 Karabuk, Turkey

³Karabuk University, Department of Actuarial and Risk Management, 78050 Karabuk, Turkey

(This article is presented orally in 12th International NCM Conferences 2018)

(First received 13 December 2018 and in 26 December 2018 final form)

(DOI: 10.31590/ejosat.496957)

Abstract

Modern engineering study programme made to fit the needs of industrial enterprises. The programme is based on training and education in the field of industrial engineering and on experience gained during implementation of individual projects in industrial enterprises. Many universities offer courses, in areas such as logistics, supply chain management and analytics. In this study, the importance of courses in industrial engineering undergraduate programs has been researched. Compulsory and optional courses given in industrial engineering have been investigated under the determined criteria. Research, academics working in the industrial engineering department in Turkey, the proper course of materiality is an implementation of the fuzzy logic survey work on assessing the work. The sample order with 32 samples prepared by the academicians responding to the questionnaire was determined with «Fuzzy MOORA» technique as compulsory and optional courses. Studies on course selection were examined, to the best of our knowledge this is the first study using «Fuzzy MOORA» technique to select/rank courses. It is evaluated that MOORA method, which is a new criterion decision method for course choice, will contribute to international literature as «Fuzzy MOORA» approach with fuzzy logic.

Keywords: Course selection, multi-criteria decision making, fuzzy MOORA technique

1. Introduction

Education is one of the most important factors for the development of a country as it provides the basis for the production, development and development work of an individual. Therefore, it is very important to educate individuals to make them think, understand, investigate, question and solve problems [1].

There are social, political, cultural and economic factors that affect the education of students within a macro perspective. Nowadays, scientific and technological innovations and changes are occurring at much faster rate as compared to the past. The examination of international education systems (studies) has revealed that knowledge based classical education seems quite inadequate in rapidly changing conditions of societies. Currently, planning in education, obtaining research and learning skills, acquiring the skills of continuous learning, adapting quickly to changing conditions and getting a viewpoint questioning knowledge have gained much importance in the field of education.

Therefore, educational innovations are need of the hour as development tool for any country to deal with the rapidly changing scenario of science and technology. The universities

implement various regulations while formulating their academic curricula. In general, there is a balance between theoretical and practical based courses. The curriculum is also supported by social lessons.

There are many thoughts and opinions about the discipline of Engineering. Different perspectives and definitions have been made by different institutions and individuals to define engineering. A few definitions for engineering are given below.

The fields of engineering and education have important place in the management and direction of economic and social areas. For engineers, industry, and technology, new ideas can be created, or ideas can be directed, and outputs can affect the lives of humanity [2].

Engineering is an analytical thinking skill which aims to develop humanity by synthesizing the experiences gained by science and reaching concrete rationales and optimization of resource utilization.

In the field of engineering education, the students are trained to solve the technical problems that they may encounter in future. The basic purpose of engineering education is to develop the technical skills, hardware and technology for production and

¹ Corresponding Author: Karabuk University, Department of Industrial Engineering, 78050 Karabuk, fersoz@karabuk.edu.tr

management and service sectors to maximize the benefit for the development of a country.

Therefore, master's degree is also given to the students after completion of the advanced level training for two years besides the undergraduate engineering education in the world and Turkey. In the four years of training program, engineers are aimed to acquire both research and teaching techniques and are awarded doctorate (Ph.D.) degrees.

In Turkey, a study conducted for the industrial engineering profession, the survey participated, and the results depend on the assessment of working with industry engineers in Turkey, in Figure 1 that follows, between 2006- graduated between the years 2012 industrial engineers, statistics of continuing postgraduate education are indicated.

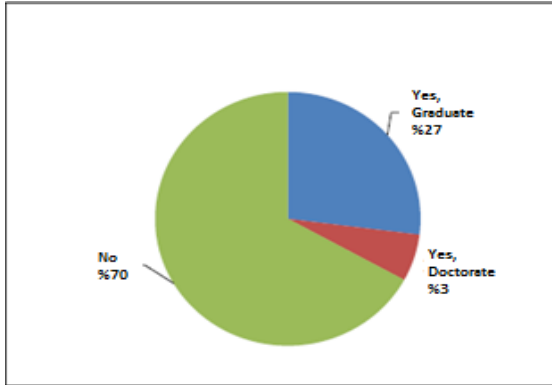


Figure 1. Demonstration of Last Graduates Continuing to Graduate Program (between 2006-2012) [3]

In Figure 1, it is seen that 27% of the continuing engineers, 3% of those continuing in doctoral education and 70% of those who are not continuing undergraduate education.

Based on engineering education, industrial engineering is one of the few professions that can recognize and solve complex problems in the fast-changing and developing world. For this reason, industrial engineering is composed of complex processes which require knowledge of the broad fields related to basic sciences as well as engineering sciences, information science, behavioural sciences, economics, production systems, and the design of future systems [4].

Industrial engineering related work can be found in every company. Because Industrial engineers work in every sector. Industrial engineering is more focused on processes and finding ways to improve processes, in areas such as logistic, supply chain management, process control, finance or marketing.

In Turkey, a study conducted for the industrial engineering profession, industrial engineering courses in the curriculum of undergraduate education, business life usage requirements are indicated in Figure 2 given below.

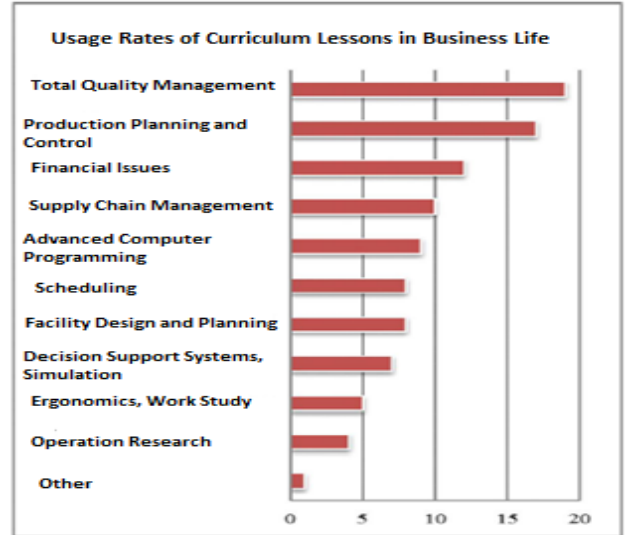


Figure 2. Demonstration of the Need to Use Lessons in the Curriculum in Business [3]

In Figure 2, a distribution chart of the courses in industrial engineering undergraduate courses that may be needed in business life is given. From this point of view, it can be said that courses like total quality management, production planning and control, financial issues, and supply chain management are useful in business life.

It can be said that the information received from business life is internationally accepted as a significant influence in the regulation of industrial engineering curricula (undergraduate, graduate, doctorate).

The significance of the lessons in this study has been researched. The prominence of course, under specified criteria, academics working in industrial engineering in Turkey was determined by appropriate evaluation based on fuzzy logic. The proposed method has been defined as the Fuzzy Multi-Objective Optimization based on Ratio Analysis (MOORA) approach by collecting the MOORA technique, fuzzy logic, appropriate data from multi-criteria decision-making methods. Studies on course selection were examined, to the best of our knowledge this is the first study using «Fuzzy MOORA» technique to select/rank courses. As a result of the study, it is considered that the selection of alternative courses for the undergraduate programs of industrial engineering may be beneficial for curriculum editing and will contribute to the international literature.

1.1. Literature review

The remaining part of the study are in the order of; literature review of studies on course selection and fuzzy MOORA technique.

In the study conducted by Ustun and others in 2011, they used the Analytical Hierarchy Process method to select and evaluate the courses in order to adapt the systems of the universities aiming at being in the European Higher Education Area to the Bologna process. The proposed multi-criteria decision-making method (MCDM) has been applied to the undergraduate program of an Industrial Engineering Department. As a result of the analysis; Engineering Analysis, Engineering Project and Engineering Design are the most preferred courses according to the determined qualifications. It is stated that these courses should be integrated with the theory, implementation and management of industrial engineering subjects [5].

In 2011, Sharma et al. conducted an application for selecting courses among alternative courses using the Analytic Hierarchy Process, which is a Multi-Criteria Decision-Making Technique, for the selection of online computing courses. For this purpose, the opinions of academicians, researchers, students, graduates and representatives of industrial fields were gathered. For alternatives, the AIP-Aggregation of Individual Priorities method was used. The e-learning courses designed in this way are more likely to be approved by the community. As a result of the study, among the alternative programming languages, the total priority weight is listed as Java, VB, C ++ and C programming languages [6].

Karande, P., & Chakraborty, S. (2012) used the fuzzy MOORA technique to select the best enterprise resource planning system for their work. In the study, the order of importance of the alternatives was determined under the criteria determined on two different samples. Alternative ERP systems with Risk, Quality, Effectiveness, Efficiency and User satisfaction criteria were evaluated. Alternative ERP systems with a, b, and c criteria were evaluated. In both examples, Fuzzy MOORA technique was applied. As a result of the analysis, the best choice is A4, the worst choice is A3, the best alternative is SAP, and the worst alternative is Axapta [7].

In his study in 2014, Ozturk developed a model using multiple criteria decision-making techniques, ANP method, to investigate and prioritize the criteria affecting open and distance education (ODL) systems and to help learners in selecting an ODL program. As a result of the study, the most preferred program was defined as ODL degree program. The second most preferred program is the doctorate program. With the ANP model created, it was stated that it will help distance education institutions to take into consideration which criteria and / or criteria to conduct each type of program [8].

In the study of Uygurturk, H. (2015), it was aimed to determine the most suitable internet branch in terms of existing or potential customers by evaluating the internet branches of banks according to the criteria determined by the fuzzy MOORA method. As a result of the study, the internet branches of the banks included in the analysis are ranked according to the values reached by the fuzzy MOORA method and the results are discussed. According to the analysis made, it is determined that the internet branch belonging to the B3 coded bank takes the first place in the order of preference according to the internet branches of the other banks included in the scope of the analysis. In the last place, B4 code bank comes internet branch [9].

Akkaya, G., Turanoğlu, B., Oztas, S. In 2015, they conducted a research on the future field of industrial engineers, which is a profession field that offers various study fields around the world. Therefore, in different universities in Turkey, Industrial Engineering it conducted a survey on 60 students working in the department. Fuzzy AHP (Analytic Hierarchy Process) and Fuzzy MOORA methods were applied. The survey includes 7 sectors (manufacturing, logistics, finance / banking, healthcare, technology, software / information and academics) and 10 criteria (payment, job satisfaction, career opportunities, employment unemployment, and job convenience). The significance of the criteria was determined using the Fuzzy AHP method. The most preferred sectors are identified by the Fuzzy MOORA method under certain criteria. As a result of the research, the most preferred sectors are technology, software/informatics, finance/banking [10].

Sisman and Dogan (2016) assessed the financial performance of 10 deposit banks traded in Stock Exchange Istanbul between 2008 and 2014 with the fuzzy MOORA approach, which

determined the weight of the criteria by the fuzzy AHP approach. As a result of the analysis, financial performance evaluations of the banks were made. In the order in which the importance order is formed from small to large, "Akbank" was found in the first row and "TEB" was found in the last row. In addition, it has been concluded that the financial performance of a deposit bank with a high profitability ratio is also high [11].

Dey, B., Bairagi, B., Sarkar, B., Sanyal, S.K. in their work in 2016, three new extended Fuzzy Multidisciplinary Decision-Making Methods are proposed. They have dealt with subjective and objective factors for warehouse site evaluation and selection. The concept of fuzzy set theory is combined with the order preference technique according to similarities. Basically, ideal solution (TOPSIS), simple additive weight (SAW) and multipurpose optimization (MOORA) methods were used to evaluate subjective criteria in terms of subjective factor measures. A classical normalization technique has been used in objectively evaluating objective measures. They used the Brown and Gibson model to calculate the warehouse location selection index. Suggested methods are shown with two examples for warehouse location selection. A comparative study of the results and a sensitivity analysis are carried out. The research finds that effective and recommended methodologies of fuzzy multi-criteria decision-making tools for the evaluation and selection of stocks in the supply chain are useful [12].

Sisman, B. evaluates various green supplier development programs foreseen by experts in his work in 2016, nominal group technique in uncertainty environment and fuzzy MOORA method. Firstly, some criteria have been set to evaluate the nominal group technique and green supplier development programs. Then, the fuzzy MOORA method was used to order and evaluate alternative programs in an uncertain environment in which quantitative data were inadequate. Finally, a sensitivity analysis was conducted to examine and test the effectiveness of the criterial weights of the model on alternative programs. As a result of the work, the best "certification" program has emerged among alternative green supplier development programs. The worst was found as a "supplier meetings" program [13].

In 2016, Lokare et al. applied the Analytic Hierarchy Process (AHP) and Ideal Solution (TOPSIS) Techniques for Multi-Criteria Decision-Making Methods in order to select the best career option in the career or academic-oriented course selection phase of students in India. For this purpose, we determined the weights of the criteria with AHP and the order of all courses obtained from both methods was determined in order to obtain the appropriate course selection. The experimental study shows that the course selection rankings of the applied methods are similar. In addition, Management, Chartered Accountancy, MBBS and Engineering courses were selected among the alternative courses [14].

In their study conducted in 2016, Zare et al. examined many studies using multi-criteria decision-making methods to evaluate and investigate academic research on e-learning. Based on the findings, AHP was defined as the most popular individual technique and subsequently merged with fuzzy logic theory. According to the results obtained from the analysis, fuzzy analysis is widely used together with the MCDM. Out of 42 (45.2%) articles in the evaluation of e-learning, 19 applied fuzzy analysis together with MCDM techniques [15].

Altunoz assessed the financial performance of banks in assessing their bank performance in the development of the banking sector and the determination of the banks' own self-talents in the work. For evaluation, fuzzy AHP and fuzzy MOORA

methods were used in combination. The fuzzy AHP approach has been compared with the criteria and the importance weights are determined. The banks were then ranked according to the fuzzy MOORA approach, considering the importance ratings. As a result of the analysis, bank ranked first in terms of financial performance. In addition, the profitability ratios, liquidity ratios and capital and balance sheet ratios are high, and the financial performance of the bank can be high [16].

Arabsheybani, A., Paydar, M. M., Safaei, A.S. A Fuzzy Multi-Objective Optimization Model based on ratio analysis (MOORA) was applied to evaluate the supplier's overall performance in order to develop a sustainable supply chain in their work in 2018. Failure Mode Effects Analysis (FMEA) are applied to assess the supplier's risks. In addition, a new multi-purpose mathematical model has been developed to evaluate the supplier's sustainability and order allocation at the same time. The results show that employing the proposed model has the potential to reduce not only the total profit but also the amount of risks imposed on sustainability [17].

1.2. Method

In this study, 32 academicians working in the Department of Industrial Engineering were asked to list the importance of compulsory and elective courses and the data were collected by the questionnaire. Fuzzy Moora method and model selection model are presented. The MOORA technique, which is a MCDM Method, will be extended with the fuzzy logic as the Fuzzy MOORA approach and the alternative courses will be compared under the determined criteria.

1.2.1. Multi-Criteria Decision Making

MCDM can be defined as decision-making using rational methods to optimize decision-makers with multiple criteria. The MCDM ensures that more than one discipline coexist, and the decision maker evaluates in more than one dimension. However, it also provides the opportunity for optimum decision-making.

1.2.2. Fuzzy Logic

It can be said that many terms used in everyday life are in a blurry structure. Numerical or verbal expressions used in many situations, such as defining something, announcing an event, giving a command, are fuzzy. Examples are verbal terms such as hot, cold, warm, fast, slow, long, short, little, very little, much, much more. These are examples of the way in which the human brain is assessed and behaved in uncertain and uncertain situations [18]. The linguistic variables used in this study are listed below. The fuzzy values of the data obtained from the questionnaire were calculated according to the scales in Table 1.

Table 1. Linguistic variables and fuzzy number correspondences for criterion

Linguistic Variable	Fuzzy Scale
Very low	(1, 1, 3)
Low	(1, 3, 5)
Medium	(3, 5, 7)
High	(5, 7, 9)

Very high	(7, 9, 9)
-----------	-----------

Resource (Awasthi ve Govindan, 2016) [19]

1.2.3. MOORA Method

MOORA (Multi Objective Optimization Based on Ratio Analysis), one of the most categorical decision-making techniques, was introduced by Willem Karel M. Brauers and Edmundas Kazimieras Zavadskas in their work on public privatization in 2006 [20]. The MOORA method, a multi-objective optimization technique, is a newly developed multi-criteria decision-making technique, but it has been used in many studies in the literature.

1.2.4. Fuzzy MOORA Method

In this study, multi-objective optimization based on ratio analysis was applied as the Fuzzy MOORA method together with the collected data in accordance with the fuzzy logic theory.

The criteria for the selection of courses in the industrial engineering undergraduate program are important. The criteria were determined by detailed research and Industrial Engineering courses were given according to their importance. The outcomes of the Industrial Engineering Undergraduate Program are; knowledge, skills and competence. For this purpose, a lecturer in industrial engineering academic staff in Turkey, the company received information from experts working in the field of industry and technology were evaluated through a survey. Industrial Engineering bachelor's degree program exists be complementary in terms of current and future scope which are weighted equally among themselves and set as benefit criteria. Criteria are given below:

- Use in solving the problems encountered in the industry
- Availability in thesis / academic studies
- Effect on occupational specialization
- Availability in futuristic (Industrial revolutions, nanotechnology etc.) areas

Before using the method, it is necessary to convert the fuzzy values of the criteria and alternative programs to non-fuzzy (Crisp) numbers. The following formula is used to convert fuzzy numbers to non-fuzzy numbers [13].

$$a = \frac{a_1 + 4a_2 + a_3}{6}$$

2. Experimental Study

In this study, an evaluation has been conducted on which compulsory and optional courses given in industrial engineering have been investigated under the determined criteria. A web-based questionnaire has been developed for the data use the application and 32 academicians. The academicians have been asked which ones our of 4 given criteria (Use in solving the problems encountered in the industry, availability in thesis/academic studies, effect on occupational specialization and availability in futuristic). It was determined with «Fuzzy MOORA» technique as compulsory and optional courses.

In Table 2, the weights of the criteria were determined according to the determined form. Courses are randomly selected and sorted.

Table 2. Finding the weights of the criteria

Courses	Criterion-1 weight	Criterion-2 weight	Criterion-3 weight	Criterion-4 weight
Course 1	6.20	6.67	6.55	6.25
Course 2	5.93	5.63	5.90	5.19
Course 3	6.43	6.67	6.28	6.52
Course4	6.78	6.07	6.32	5.85

The method has six steps.

Step 1: Creation of decision matrix with triangular fuzzy numbers.

$$X = \begin{bmatrix} [x_{11}^l, x_{11}^m, x_{11}^u] & [x_{12}^l, x_{12}^m, x_{12}^u] & \dots [x_{1n}^l, x_{1n}^m, x_{1n}^u] \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ [x_{z1}^l, x_{z1}^m, x_{z1}^u] & [x_{z2}^l, x_{z2}^m, x_{z2}^u] & \dots [x_{zn}^l, x_{zn}^m, x_{zn}^u] \end{bmatrix}$$

The total number of fuzzy obtained from the evaluation of the courses under the specified criteria is shown Table 3.

Table 3. Representation of total fuzzy numbers

Courses	Criterion-1 (max)	Criterion-2 (max)	Criterion-3 (max)	Criterion-4 (max)
Course 1	1, 6.8, 9	3, 7, 9	3, 6.83, 9	1, 6.88, 9
Course 2	1, 6.40, 9	1, 5.95, 9	1, 6.35, 9	1, 5.28, 9
Course 3	1, 7.14, 9	3, 7, 9	1, 6.92, 9	3, 6.78, 9
Course4	3, 7.17, 9	1, 6.6, 9	1, 6.98, 9	1, 6.28, 9

Step 2: Normalization of the generated decision matrix.

$$r_{ij}^l = \frac{x_{ij}^l}{\sqrt{\sum_{i=1}^n [(x_{ij}^l)^2 + (x_{ij}^m)^2 + (x_{ij}^u)^2]}}$$

$$r_{ij}^m = \frac{x_{ij}^m}{\sqrt{\sum_{i=1}^n [(x_{ij}^l)^2 + (x_{ij}^m)^2 + (x_{ij}^u)^2]}}$$

$$r_{ij}^u = \frac{x_{ij}^u}{\sqrt{\sum_{i=1}^n [(x_{ij}^l)^2 + (x_{ij}^m)^2 + (x_{ij}^u)^2]}}$$

Table 4 shows the normalized fuzzy decision matrix.

Table 4. Normalized fuzzy decision matrix

Courses/ Criterion	Normalize criterion- 1			Normalize criterion- 2		
Course 1	0,013	0,095	0,121	0,042	0,097	0,125
Course 2	0,013	0,086	0,121	0,014	0,083	0,125
Course 3	0,013	0,096	0,121	0,042	0,097	0,125
Course 4	0,040	0,096	0,121	0,014	0,092	0,125

Courses/ Criterion	Normalize criterion- 3			Normalize criterion- 4		
Course 1	0,042	0,095	0,125	0,014	0,097	0,127
Course 2	0,014	0,088	0,125	0,014	0,075	0,127
Course 3	0,014	0,096	0,125	0,042	0,096	0,127
Course 4	0,014	0,097	0,125	0,014	0,089	0,127

Step 3: Generation of a weighted normalized fuzzy decision matrix.

$$v_{ij}^l = W_j r_{ij}^l$$

$$v_{ij}^m = W_j r_{ij}^m$$

$$v_{ij}^u = W_j r_{ij}^u$$

In Table 5, the weighted normalized fuzzy decision matrix obtained by multiplying the fuzzy decision matrix normalized by the criterial weights is given.

Table 5. Generation of weighted normalized fuzzy decision matrix

Courses/ Criterion	Weight -Normalize Criterion - 1			Weight -Normalize Criterion - 2		
Course 1	0,083	0,567	0,751	0,278	0,649	0,835
Course 2	0,079	0,511	0,718	0,078	0,466	0,705
Course 3	0,086	0,617	0,778	0,278	0,649	0,835
Course 4	0,274	0,654	0,821	0,084	0,557	0,759
Courses/ Criterion	Weight - Normalize Criterion - 3			Weight -Normalize Criterion - 4		
Course 1	0,274	0,623	0,821	0,088	0,608	0,795
Course 2	0,082	0,522	0,739	0,073	0,389	0,659
Course 3	0,087	0,605	0,786	0,276	0,624	0,829
Course 4	0,088	0,614	0,791	0,083	0,519	0,744

Step 4: Find the normalized performance values (S) in terms of benefit (benefit) and cost (loss) criteria. The triangular fuzzy numbers for benefit criteria are calculated separately.

$$S_i^{+l} = \sum_{j=1}^n v_{ij}^l \quad j \in J^{man}$$

$$S_i^{+m} = \sum_{j=1}^n v_{ij}^m \quad j \in J^{max}$$

$$S_i^{+u} = \sum_{j=1}^n v_{ij}^u \quad j \in J^{max}$$

For cost criteria, triangular fuzzy numbers are calculated separately.

$$S_i^{-l} = \sum_{j=1}^n v_{ij}^{-l} \quad j \in J^{min}$$

$$S_i^{-m} = \sum_{j=1}^n v_{ij}^{-m} I_{j \in J^{min}}$$

$$S_i^{-u} = \sum_{j=1}^n v_{ij}^{-u} I_{j \in J^{min}}$$

Course 2	3,8723	1,9678
Course 3	5,7269	2,3931
Course 4	5,1616	2,2719

Table 6 shows normalized performance values. Criteria are the criteria of benefit and the greatest value of the values are required. There is no cost criterion and its value set to 0.

Table 6. Finding Normalize performance values

Course/Ranking	S+(a)	S+(b)	S+(c)
Course 1	0,7236	2,4470	3,2011
Course 2	0,3136	1,8854	2,8220
Course 3	0,7284	2,4957	3,2282
Course 4	0,5287	2,3441	3,1162
Course/Ranking	S-(a)	S-(b)	S-(c)
Course 1	0	0	0
Course 2	0	0	0
Course 3	0	0	0
Course 4	0	0	0

Step 5: Normalized performance values are still composed of fuzzy numbers. The performance values are converted to non-fuzzy performance values by the vertex method.

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{3} [(S_i^{+l} - S_i^{-l})^2 + (S_i^{+m} - S_i^{-m})^2 + (S_i^{+u} - S_i^{-u})^2]}$$

In Table 7, it is stated that performance values are converted to non-fuzzy numbers.

Table 7. Conversion of performance values to non-fuzzy numbers

Course/Ranking	(S) ²	S
Course 1	5,5862	2,3635

Step 6: Alternatives are listed according to their performance values. The highest performance alternative is preferred.

Table 8. Conversion of performance values to non-fuzzy numbers

Course/Ranking	Ranking
Course 1	2
Course 2	4
Course 3	1
Course 4	3

Since the non-fuzzy numbers obtained in Table 8 are desired to maximize the criterion, a large to small order is shown. The order of importance of the courses is determined and accordingly, it can be said that the course 3 will provide a higher benefit than the other alternatives.

3. Results and Discussion

The compulsory courses are listed below in Table 9, starting with the highest level of importance when solving with the Fuzzy MOORA approach.

Table 9. Ranking of compulsory courses in undergraduate education in Industrial Engineering

Compulsory Courses	Ranking
Data Mining	1
Information Technologies	2
Modern Production Systems	3
Production Engineering	4
Logistics Systems	5
Production Planning and Control	6

Supply Chain Management	7
Decision Support Systems	8
Database Management Systems	9
System Simulation (Simulation)	10
Project Scheduling and Management	11
Service Systems Design and Planning	12
Business Processes	13
Quality Engineering	14
Warehouse (Stock) Management	15
Enterprise Resource Planning	16
Introduction to Optimization Methods	17
Manufacturing Materials and Processes	18
Operations Research	19
Probability and Statistics	20
Compulsory Courses (Continue)	Ranking
Dynamic Programming	21
Scheduling	22
Occupational Health and Safety	23
Statistics for Engineers	24
Linear Programming	25
Statistical Quality Control	26
Introduction to Java Programming	27
Introduction to C Programming Language	28
Network Streams and Integer Programming	29
Quality Assurance and Reliability	30
Stochastic Models	31
Facility Planning	32
Institutional Engineering and Institutional Modelling	33
Management and Organization	34
Work study	35
Engineering Economics	36
Systems and Control	37
Manufacturing Procedures	38
Ergonomics	39
Computer Aided Drawing	40
Business for Engineers	41
Financial Accounting and Cost Accounting	42

In Table 9, Data Mining, Information Technology, Modern Production Systems, Production Engineering and Logistics Systems courses are ranked at the top in the list of compulsory courses in Industrial Engineering undergraduate program.

It can be said that taking the data mining course in the top-ranked shows that the students have a high level of awareness and knowledge of data development and analysis. Nowadays, the value and value of the data is growing much faster than expected, and it becomes increasingly important to generate meaningful

patterns from these large numbers of data. Data mining uses many areas. Many areas, such as marketing, health, and trade, can improve their field and make it more important by learning from the analysis of large data in their fields. Large data analysis, together with the Industrial Revolution 4.0, helps customers to better identify their customer needs and needs and increase their competitiveness by creating better strategies. The use of industry data mining is expected to increase.

The second-ranked information technology in the rankings has a significant contribution to the basic knowledge of the students regarding the future design and management of information technologies and systems in production with the industry 4.0 revolution. In the changing and developing industry sector, knowledge is important.

According to Table 9, modern production systems and production engineering courses at the top of the ranking are about new production technologies and production engineering. These courses discuss the processes of production systems, possible future changes and the issues that will transform production to the fastest, lowest and the highest quality. According to the results of the analysis these courses will be important for future industrial engineering in the industry.

The courses in the upper ranks such as logistics systems, modern production systems, production engineering, production planning and control, supply chain management and enterprise resource planning, optimization of future production systems and future processes in order to determine today's production and inventory policies, it is aimed that the understanding of production of the future, knowledge of the students aimed at decision making with modern techniques. Considering that industrial engineers are currently working in the production sector intensively, it can be said that the future development of the future manufacturing industry and the understanding of changing conditions are high. Moving from this, it can be stated that these courses are important in the areas of the industrial engineering curriculum.

Database management systems course is about software that enables the creation and management of databases in general. Database software is the means of creating, updating and managing data. It can be said that it is important for industrial engineers, given that the right data will lead the system to the right direction.

The optional courses are listed below in Table 10, starting with the highest level of importance when solving with the Fuzzy MOORA approach.

Table 10. Ranking of optional courses for undergraduate education in Industrial Engineering

Optional Courses	Ranking
Productivity Management	1
Quality Management	2
Computer Aided Statistics- SPSS, R	3
Data Processing for Industrial Engineering	4
Statistical Estimation and Time Series	5
Advanced Manufacturing Systems	6
Group Technology	7
Customer Relations Management	8

Algorithm and Data Structure	9
Machine Scheduling Theory	10
Numerical Analysis	11
Brand Management	12
Industrial Psychology	13
Business law	14

In Table 10, it is observed that "Productivity Management" and "Quality Management" courses from the optional courses take place at the top in the order prepared from the alternative courses according to the determined criteria.

It can be said that the best alternative lessons obtained in the sequence of optional courses, productivity management and quality management support the studies that industrial engineers will take part in quality management and quality assurance studies in the next 10 years.

Computer-aided courses in statistics and data processing for industrial engineering, industrial engineers in Turkey, said it may help to use a computer for which the areas they need to develop themselves heard.

Statistical estimation and time series are in the upper order of the course. This course provides basic information for the preparation of students for situations where it is necessary to make decisions about production and inventory at risk with various futures, such as production planning and control, which is one of the units where industrial engineers work mostly.

It can be stated that advanced manufacturing systems and group technology courses will provide benefits mainly for the understanding of modern production techniques and management. In the factories of this developing and differentiating future, modern production has a high level of precaution. These lessons can be said to help industrial engineers understand the future changes in the manufacturing sector.

3.1. Sensitivity Analysis

In this part of the study, four different situations were examined in order to test the effectiveness of the criterion's weighted weights on the results obtained by the Fuzzy MOORA method. Table 11 gives the results of sensitivity analysis.

Table 11. Sensitivity analysis results

Situations	Initial Situation	Situation 1	Situation 2	Situation 3	Situation 4
Priority	All Criterion 1,2,3,4=1	Criterion 1=1 Criterion 2,3,4=0	Criterion 2=1 Criterion 1,3,4=0	Criterion 3=1 Criterion 1,2,4=0	Criterion 4=1 Criterion 1,2,3=0
1	Data Mining	Business Processes	Data Mining	Project Scheduling and Management	Data Mining
2	Information Technologies	Logistics Systems	System Simulation (Simulation)	Modern Production Systems	Database Management Systems
3	Modern Production Systems	Information Technologies	Supply Chain Management	Production Planning and Control	Information Technologies
4	Production Engineering	Database Management Systems	Decision Support Systems	System Simulation (Simulation)	Supply Chain Management

5	Logistics Systems	Modern Production Systems	Production Planning and Control	Data Mining	Decision Support Systems
6	Production Planning and Control	Quality Engineering	Information Technologies	Production Engineering	Production Engineering
7	Supply Chain Management	Manufacturing Materials and Processes	Logistics Systems	Information Technologies	Modern Production Systems
8	Decision Support Systems	Project Scheduling and Management	Production Engineering	Quality Engineering	Service Systems Design and Planning
9	Database Management Systems	Enterprise Resource Planning	Service Systems Design and Planning	Warehouse (Stock) Management	Logistics Systems
10	System Simulation (Simulation)	Production Engineering	Modern Production Systems	Supply Chain Management	System Simulation (Simulation)
...
36	Engineering Economics	Facility Planning	Business Processes	Financial Accounting and Cost Accounting	Quality Assurance and Reliability
37	Systems and Control	Systems and Control	Ergonomics	Stochastic Models	Facility Planning
38	Manufacturing Procedures	Institutional Engineering and Institutional Modelling	Financial Accounting and Cost Accounting	Systems and Control	Engineering Economics
39	Ergonomics	Computer Aided Drawing	Computer Aided Drawing	Business for Engineers	Computer Aided Drawing
40	Computer Aided Drawing	Manufacturing Procedures	Manufacturing Procedures	Ergonomics	Business Processes
41	Business for Engineers	Ergonomics	Systems and Control	Manufacturing Procedures	Business for Engineers
42	Financial Accounting and Cost Accounting	Business for Engineers	Business for Engineers	Computer Aided Drawing	Financial Accounting and Cost Accounting

When the results of the sensitivity analysis are examined in Table 11, it is seen that the ranking (first case) considering all criterion ratios and the ranking (case 2, case 3, case 4) taking the ratios of criterion 2, criterion 3, criterion 4 into consideration are similar to first case. While this is an evaluation of course choice, it shows that the ratio of "Use in solving the problems encountered in the industry" has a low priority for others.

When examining the first case with other cases, there is lower similarity in Case 1. For this reason, it can be said that while the evaluation for the course selection is made, the situation is more determinant for the other cases.

Specifically, for the worst alternatives in the Table 11, it is seen that the ranking (first case) considering all criterion ratios and the ranking (case 1, case 2, case 3) taking the ratios of criterion 1, criterion 2, criterion 3 into consideration are similar to first case. Moving from this, it can be said that the ratio of "Availability in futuristic (Industrial revolutions, nanotechnology etc.) areas" has a low priority for others.

4. Conclusions and recommendations

The courses given in undergraduate education are influencing students' future choices, outlooks and achievements. An accurate training plan will increase the quality of the training. It is very important for the development of the country that the graduates who will be adapting to the future and adapting to the changes while the curriculums are being created.

Industrial engineering courses are commonly defined as the modern production systems, systems and control, financial accounting and cost accounting, decision support systems, system simulation, facility planning, logistics systems, project scheduling and management, data mining, integration of machines, staff management, operations research, and scientific methods. Also, today's industrial engineers work in many more settings than just factories.

In this study, it is aimed to determine which courses should be given under the degree of industrial engineering. Among the alternative courses, it was determined under which of the four criteria which courses are more important. It is envisaged that the courses taught will increase the knowledge and skill levels of industrial engineers today and in the future and will provide a higher added value to the country.

Courses are determined by examining the courses that are generally given in industrial engineering undergraduate programs in our country and abroad. Materiality under the criteria defined by the course, academics working in the industrial engineering department in Turkey, was evaluated by a survey organized according to fuzzy logic. The MOORA technique was developed as a "Fuzzy MOORA" approach, which is a multi-criteria decision-making technique as 32 compulsory and optional courses with 32 samples prepared by academicians responding to the questionnaire.

When the application results for the compulsory courses are examined, courses are listed in the first place in data mining, information technology, modern production systems, production engineering, logistics systems, production planning and control, supply chain management, decision support systems, database management systems, system simulation (simulation) courses. Considering that these courses are evaluated under the determined criteria, it can be said that they are more important than the other alternative compulsory courses.

When the application results for the compulsory courses are examined, courses are listed in the first place in information technology, business processes, logistics systems, modern production systems, data mining, database management systems, production engineering, production planning and control, quality engineering, project scheduling and management courses. Considering that these courses are evaluated under the determined criteria, it can be said that they are more important than the other alternative compulsory courses.

Studies of course selection, when examining the international literature, it seems that the «Fuzzy MOORA» technique is not used. It is evaluated that the MOORA method, which is a new criterion decision-making method for the course selection, contributes to the international literature as "Fuzzy MOORA" approach together with fuzzy logic. It is expected that the employee will benefit from the stages of preparing industrial engineering degree program curricula.

In future studies, it is predicted that better results will be obtained by conducting a new research by taking the evaluations of the academicians who are working in the departments of industrial engineering abroad.

References

- [1] Gunes, F. (2012). Bologna Süreci ile Yükseköğretimde Öngörülen Beceri ve Yetkinlikler. *Journal of Higher Education & Science/Yükseköğretim ve Bilim Dergisi*, 2(1).
- [2] Dincer, H. (1994). Türkiye' de Mühendislik Eğitimi. 2000'li Yıllara Girerken Bilgi Çağında Nasıl Bir Mühendislik Eğitimi Konulu 1. Kongre, EMO İstanbul.
- [3] Erginel, N., Tekçe, M., Küçük, G., & Alper, A. (2016). Türkiye'de Endüstri Mühendisliği Mesleğine Bilimsel Açından Bir Bakış. *Journal of Industrial Engineering (Turkish Chamber of Mechanical Engineers)*, 27(1).
- [4] Ercan, S., Metin, B. C., & Düzdar, İ. (2005). Endüstri Mühendisliğine Güncel bir Bakış.
- [5] Ustun, Ö., Kırış, Ş., & Deliktaş, D. (2011). 1. Multi-Criteria Decision Making Methodology for Course Evaluation and Selection in Bologna Process. *Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, (45).
- [6] Sharma, R., Banati, H., & Bedi, P. (2011, August). Incorporating Social Opinion in Content Selection for an E-Learning Course. In *Computer Science & Education (ICCSE), 2011 6th International Conference on* (pp. 1027-1032). IEEE.
- [7] Karande, P., & Chakraborty, S. (2012). A Fuzzy-MOORA Approach for ERP System Selection. *Decision Science Letters*, 1(1), 11-21.
- [8] Ozturk, Z. K. (2014). Using a Multi Criteria Decision Making Approach for Open and Distance Learning System Selection. *Anadolu University Journal of Science and Technology—A Applied Sciences and Engineering*, 15(1), 1-14.
- [9] Uygurturk, H. (2015). Bankaların İnternet Şubelerinin Bulanık Moora Yöntemi ile Değerlendirilmesi. *Uluslararası Yönetim İktisat ve İşletme Dergisi*, 11(25), 115-128.
- [10] Akkaya, G., Turanoğlu, B., & Öztaş, S. (2015). An Integrated Fuzzy AHP and Fuzzy MOORA Approach to the Problem of Industrial Engineering Sector Choosing. *Expert Systems with Applications*, 42(24), 9565-9573.
- [11] Sisman, B., Dogan, M. (2016). The Evaluations of Financial Performance in Turkish Banks By Using Fuzzy AHP and Fuzzy Moora. *Yönetim ve Ekonomi: Celal Bayar Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 23(2), 353-371.
- [12] Dey, B., Bairagi, B., Sarkar, B., & Sanyal, S. K. (2016). Warehouse Location Selection by Fuzzy Multi-Criteria Decision Making Methodologies Based on Subjective and Objective Criteria. *International Journal of Management Science and Engineering Management*, 11(4), 262-278.
- [13] Sisman, B. (2016). Bulanık Moora Yöntemi Kullanılarak Yeşil Tedarikçi Geliştirme Programlarının Seçimi ve Değerlendirilmesi. *Journal of Yaşar University*, 11(44), 302-315.
- [14] Lokare, V. T., & Jadhav, P. M. (2016, January). Using the AHP and TOPSIS Methods for Decision Making in Best Course Selection After HSC. In *Computer Communication and Informatics (ICCCI), 2016 International Conference on* (pp. 1-6). IEEE.
- [15] Zare, M., Pahl, C., Rahnama, H., Nilashi, M., Mardani, A., Ibrahim, O., & Ahmadi, H. (2016). Multi-Criteria Decision Making Approach in E-Learning: A Systematic Review and Classification. *Applied Soft Computing*, 45, 108-128.
- [16] Altunoz, U. (2017). The Analysing of the Financial Performance of Banks by Using Fuzzy AHP and Fuzzy Moora

Approaches: Case of Turkish Banks. *Route Educational and Social Science Journal. Volume 4(4), 116-132.*

- [17] Arabsheybani, A., Paydar, M. M., & Safaei, A. S. (2018). An integrated fuzzy MOORA Method and FMEA Technique for Sustainable Supplier Selection Considering Quantity Discounts and Supplier's Risk. *Journal of Cleaner Production, 190, 577-591.*
- [18] Altas, İ. H. (1999). Bulanık Mantık: Bulanıklılık Kavramı. *Enerji, Elektrik, Elektromekanik-3e, 62, 80-85.*
- [19] Awasthi, A., & Kannan, G. (2016). Green supplier development program selection using NGT and VIKOR under fuzzy environment. *Computers & Industrial Engineering, 91, 100-108.*
- [20] Brauers, W. K., & Zavadskas, E. K. (2006). The MOORA method and its application to privatization in a transition economy. *Control and Cybernetics, 35, 445-469.*



Numerical Comparison of Different Electric Motors (IM and PM) effects on a Hybrid Electric Vehicle

Hüseyin Turan Arat^{1*}

¹ İskenderun Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Mechatronics Engineering, İskenderun Campus, Hatay, 31200, Turkey

(First received 9 December 2018 and in final form 27 December 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.494127)

Abstract

The motor / generator instrument, which is the one of the key important components of hybrid electric vehicles, influence vehicle efficiency and emission scale with its types and features. For that reason, the electric motor (electric machine-EM) selection and identification are playing a crucial role. In this simulation study, effects of two different motors, Induction and Permanent Magnet (IM and PM) to emission and performance were compared for two driving cycles (FTP75 and NEDC) on a serial configuration hybrid electric vehicle which modeled with AVL Cruise. The general purpose of the work is, selecting electric motors that they have same output powers although the rotational speeds are different; and modeled for the same vehicle and identifying the effects of different driving cycles on the vehicles were compared. HEVs performance and emission results illustrated and electric machines performances and efficiency maps are graphically charted. Overall performance and emission outputs for two different driving cycles are discussed detailed. Also, a general concluded summary table that related the performance and emission outputs of different machines usage is presented. As a result, according to these modeling and test results, PM motor is more efficient than IM motor on overall simulation results, especially decreases the emission values at high speeds.

Key words: Hybrid electric vehicle, Permanent Magnet Motors, Induction Motors, Performance and emission.

Nomenclature

AC	Alternative Current	HC	Hydrocarbon
ACon	Adaptive Control	HEV	Hybrid Electric Vehicle
AVL	Anstalt für Verbrennungskraftmaschinen List	ICE	Internal Combustion Engine
CO	Carbon monoxide	IM	Induction Machine
CO ₂	Carbon dioxide	IPM	Interior PM Synchronous Machine
DC	Direct Current	MR-PM	Magnetic-ring PM Machine
EM	Electric Machine	NC	Neural Control
EPA	Environmental Protection Agency	NEDC	New European Driving Cycle
EV	Electric Vehicle	NO _x	Nitrogen Oxides
FC	Fuzzy Control	PID	Proportional–Integral–Derivative
FOC	Field Oriented Control	NiMH	Nickel Metal Hydride
FTP-75	Federal Test Procedure	PM	Permanent Magnet Machine
		PRM	Permanent-Magnet Assisted Reluctance Synchronous Machine

¹ Corresponding Author: İskenderun Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Mechatronics Engineering, İskenderun Campus, Hatay, 31200, Turkey, hturan.arat@iste.edu.tr ORCID: 0000-0002-9269-4075

RM	Variable Reluctance Machine
SFC	Specific Fuel Consumption
SOC	State of Charge
SPM	Surface PM Synchronous Machine
SRM	Switched Reluctance Machines
VVVF	Variable Voltage and Variable Frequency

1. Introduction

The changing, renewing and tented to being more autonomous automotive sector has been improving over the past 30 years by developing its structure on hybrid and electric vehicles and its market products. These vehicles, which at the most basic purpose produce fewer exhaust gases and have lower fuel consumption, may begin to take over the place of conventional vehicles in the coming years. According to the 2017 automotive report [1], 72% of participants are still saying that they will choose internal combustion engines at the further in next term, but the country politics are increasingly reporting that they are going to seriously shrink fossil-fueled vehicles during 2030-2040.

Although they capable superior advantages like every new technology, HEV/EV faces disadvantages and limitations. In particular; battery technologies, range constraints, excessive mess of control systems, and technological high prices have shown that these technologies are still the way to built. Hybrid electric vehicles provide a perfect bridge between conventional vehicles and EVs as they provide both ICE and EM for propulsion.

In a simplest phrase, HEV is driven with both ICE and EM together. This assistant relationship between ICE and EM has come up with three merits within; fuel economy, higher efficiency and performance, and flexibility with smaller ICEs. HEVs specifications and classifications determined with the topologies and hybridization ratios. The configurations and architectures of HEVs are listed as; series, parallel and parallel-series (power split) hybrids. The ratio of electrical power to the full powertrain power is defined with hybridization ratio.

Multiple components usage in HEVs occur the whole system more complex. Indeed, researchers work by dividing into parts of the system in order to understand every aspect of this complicated structure. The one of the core elements of a HEV is electric machines and this study is related that topic too. Selection and determining the optimum electric machine for a HEV is very crucial phenomenon. There are several motor specifications and which one is used for which HEV item is very important. This papers references [2-27] are related this comparative selection and choosing procedure of HEV electric motors.

The starting of the choosing most adaptable motor device is required some criteria's which related the HEVs architecture, performance, reliability and cost [10, 30]. As already known, in series HEV, ICE is responsible for acting the electric generator and generator drives the power flow the propulsion electric motor for motion the wheels. In other words, ICE does not give the power to wheels directly. Some companies that produce serial hybrid vehicles are Toyota, Honda, Ford and General Motors. [26], mentioned the advantages of serial HEV as; maximum efficiency region, reduction of emissions, needless multi gear, easiest control strategy [26].

Figure 1, illustrated the most common used electric motors in HEVs. In prevailing opinion, DC motors; IMs, also called

Asynchronous motor/machine; PMs and SRMs are used mostly in HEV industry [4]. The major requirements of an electric machine can be summarized and listed as like; "high torque and high power density; wide speed range for climbing, starting and cruising; high efficiency over very wide speed range and regenerative braking; including constant-torque and constant-power regions; fast torque response; high reliability and robustness for various vehicle operating conditions; and acceptable cost" by [6, 8, 17 and 26].

For a reasonably clear comparison for this study, only IM and PM are compared and described deeply. IMs is the most widely used in the industry and is the most mature technology of AC machines and they have low capacity and cost scale especially in extreme conditions, reliable and more robust, also has low maintenance.

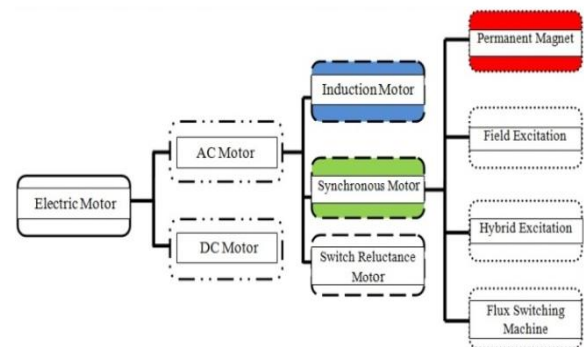


Figure 1. The most common used electric motors in HEVs

As already known, IM consists of a stator and a rotor which separated by air gap, like all rotating machines [4, 26].

The main reason for continuing the comparison between these two in academic community is; because of one could not outperform the other one. Most studies show that PM is more effective, while EVs, that are one step away from electrification, still choose IM (i. e. Tesla motors, and [7]'s approachment). In addition, [9], touched upon that, the PM is the appropriate solution for the HEV applications and offers significant merits in terms of performance and efficiency. [6] denote that; "Although IMs are cheaper and have better overload capability, they exhibit lower efficiency and power factor. Other electrical machines except PM, such as synchronous reluctance machines (*that they have significant problem of torque ripple, acoustics noise and vibration* [6,8]), wound field machines, as well as many other newly developed machines, are currently less attractive due to lower torque density and efficiency."

One of the most important technical differences that distinguish PM from other EMs is the excitation system. "PM machines use permanent magnets in the rotor as the field exciting circuit, which produces air-gap magnetic flux" [8]. Although abbreviations can vary by authors; PM rotor configurations give the names of these machines in the usage as; PRM, RM, SPM, IMP and MR-PM. [4].

PMs are very demanding traction machines which used for EVs and HEVs, because of their high efficiency and torque densities [15]. The merits and demerits of PM usage in EV/HEV traction is given in Table 1. Generally, [5, 6, 9-13, 15-19, 26 and 27] is mentioned that, PM is more preferable than IM.

Table 1. Merits and demerits of PMs in EV/HEVs [re-tabled from 6].

Merits of PMs in EV/HEVs	Demerits of PMs in EV/HEVs
1- High torque and power densities and hence light weight and smaller volume	1- Relatively high cost
2- High efficiency	2- Relatively difficult on flux weakening when the electric loading is limited
3- High power factor	3- Relatively lower efficiency at lower speed when compared IM
4- Good heat dissipation since the heat mainly arises in the stator	4- The risk of irreversible demagnetization of PM due to high temperature, high demagnetizing armature field or vibration.
5- Various configurations and adjustable performance	5- High back electromagnetic field at high speed under in case of fault.
6- Quick acceleration due to lower electromechanical time constant of the rotor.	

The main goal of this simulational study is determine and compare the PM and IM usage in modeled in a range extended serial configuration HEV with two different driving cycles for analyzed the effects of these machines to HEV performance and emissions. This study contents four section; 1st is introduction, elder studies and aim; 2nd is methodology in which divided on vehicle configuration, specifications of vehicle model and electric machines properties. 3rd one consist the results of HEV performance and emission analyses with different driving cycles. The 4th one is conclusion and future recommendations.

2. Metodology

2.1. Simulation Procedure, Model Vehicle and Electric Machines Specifications

Nowadays, simulations and modeling before prototyping and production have become almost a necessity in most engineering applications. Especially thanks to the evolving operating systems and the fast information processing, the identification and validation of the engineering properties are both profitable from time and costs. Simulation analyzes provide systematic and harmonized approaches to implementers in the development of environmentally and economically viable vehicles. Modeling and control strategies playing an important role for any simulations. Vehicle parameters, components basics, management systems and their communications, input/output variables and calculation strategies can be listed as the main topics of simulating an HEV.

There are various simulation programs for HEVs and AVL interfaces are one of the pioneers of this industry. There are several studies which simulated the designs under AVL like [2]. He described maintains of powertrain differences effects on various EV and HEVs under NEDC cycle. In his study, he introduced the AVL cruise and its ability for determining and modeling procedure with this comparison. The ideal modeling of HEV vehicles should meet the maximum power with maximum efficiency. They have a complicated structure of design and control strategies. Especially in the electrical segment; electric

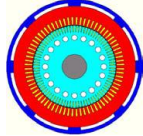
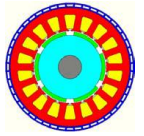
machines, generators, consumers, batteries, regenerative breaking (if used) and brakes modeling and control calculations should be done very carefully and precisely.

In a HEV, PM and ICE connected each other between a transmission system which has series or parallel topology. This integration needs power electronics for connection and communications. [26] given a practical information's like; "power electronics are used several transistors (i.e. MOSFET or IGBT), and the command can be done with microprocessor, microcontroller or DSP using various techniques (*VVVF, FOC, ACon, NC, FC*)".

PID is used as the control algorithms in classical control; adaptive control, fuzzy control and neural network controls are also used. In this study PID control algorithm is controlled with C code programming which is related with operation controls of range extender, e-drive and brakes.

Operating modes for modeled HEV in this study is conducted for the simulated the effects of main importance of the selection of IM vs PM electric machines to performance and emission of the vehicle. The model vehicle and electric machines parameters are listed in Table 2.

Table 2. Model Vehicle and Electric motors Specifications

Specification	IM (4 poles) (Nominal Voltage =320 V)	PM (6 poles, Nominal Voltage =320 V)
Cross- Sections [23]		
Max. Speed/ Efficiency	10000 Rpm / 87%	8000 Rpm/ 94%
Generator	Nominal Voltage = 320 V, Max speed= 10000.	
Battery (40 cells- NiMH)	SOC (Min-Max) = 45-60%, Max. Charge= 5.0 Ah ,Nominal Voltage=7.2 V., Initial Charge / Resistant= 0,019 Ω,	
Transmission	Automatic Transmission, Single ratio, T _{ratio} =6.058, Efficiency= 0.96	
Vehicle and ICE	Frontal area = 1.97 m ² , 4 cylinder, 2 Lt, Max. P =103 kW	

2.2. Vehicle and Electric-Assistant with IM and PM

The vehicle operating conditions can be listed as; ICE operation, generator charging and mixing driving operation and only EM operation. In a regularly HEV the normal and other driving operations summarized by [9] like "In normal operating conditions engine power is divided by the power split device which turns the generator on to drive the motor and rest of the power drives the wheels directly. Extra power needed for additional acceleration is supplied from the battery, while the engine and high-output motor provide smooth response, for improved acceleration characteristics. The motor acts as a generator, driven by the vehicle's wheels in braking application in which system recovers kinetic energy as electrical energy

further stored in the battery. The engine drives the generator to recharge the battery when necessary. Supervisory controller controls the power allocation to maximize efficiency.”

2.2.1. Vehicle and ICE:

A front-wheel-driven, mid-sized passenger car is considered for this research. The longitudinal vehicle dynamics and the individual drive train components are modeled, following the quasi-static upstream modeling with the eq.1.

$$T_v = \left(f_R M_v g \cos \phi + M_v g \sin \phi + \frac{1}{2} C_D \rho A_v V_v^2 \right) r_w \quad (1)$$

where T_v is vehicle torque, V_v is the vehicle speed, M is vehicle mass, and A_v is vehicle frontal area, f_R is the friction coefficient, r_w is the radius of wheel, ϕ is the road grade, C_D and ρ are the drag coefficient and air density, and g is gravitational acceleration [29]. The total vehicle mass is the sum of the all components of the vehicle mass, ICE, EM and battery system, i.e.,

$$m_{HEV} = m_{Nhev} + m_{ice} + m_{btt} + m_{EM}. \quad (2)$$

The internal combustion engine model’s inputs delivered from the engines maps. Figure 2, illustrated the full characteristic load graphic which related to speed vs power. Fuel consumption map is given in Figure 3.

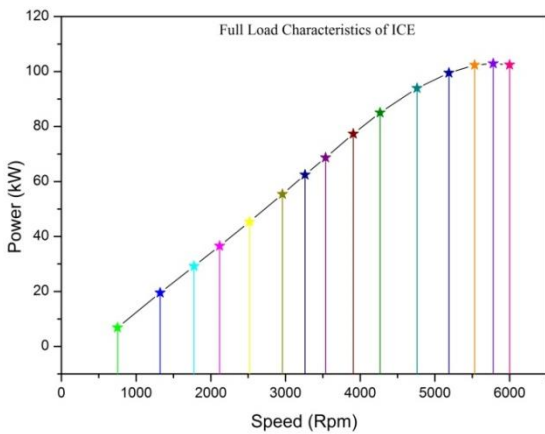


Figure 2. Full Load Characteristics of ICE

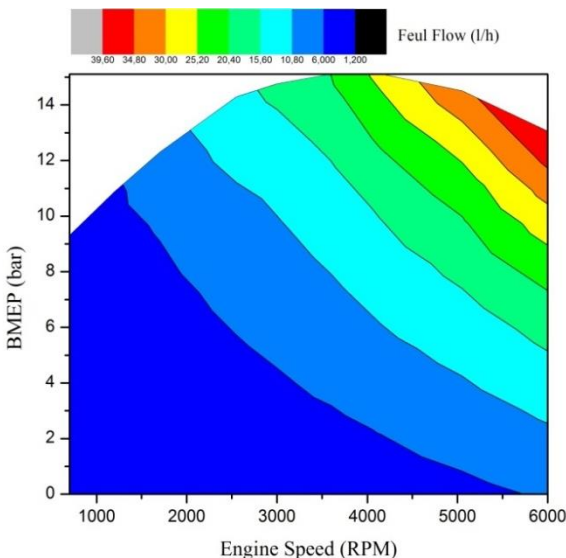


Figure 3. Fuel consumption map of engine

2.2.2. Battery:

The battery model is based on an AVL model of a 7.2 Ah NiMH battery with 40 cells. The battery is selected the same parametric for more valuable comparison for this study. The batteries operating temperature is set up in 25°. The SOC values were varying from 45-60%. The other properties of modeled battery are given in Table 2. In battery parameter general assumption of formulation is given in eq. 3 to 5.

$$P_{batt} = V_{oc} I_{batt} - I_{batt}^2 R_{batt} \quad (3)$$

$$I_{batt} = \frac{V_{oc} - \sqrt{V_{oc}^2 - 4R_{batt} P_{batt}}}{2R_{batt}} \quad (4)$$

$$SOC(k+1) = SOC(k) - [(I_{batt} * \Delta t) / Q_c] \quad (5)$$

2.2.3. Electric Machines:

When it comes to generate a new HEV, the heart of EV/HEV is electric propulsion system. In this case, the core components of electric propulsion systems are electrical machines [6]. In this study, asynchronous motor (IM) is compared with permanent magnet synchronous machine (PM). The Clarke-transformation and the Park-transformation are used to transform the state variables from the three-phase system for using of PMs. Calculation formulas and fundamentally principles of IM and PM can be reachable in [26, 28]. Although electric machines have high efficiencies (80-95%), they are exposed to certain losses due to conversion the mechanical power into electrical power. Three types of losses can be listed; 1. Copper losses (*Armature, Shunt field, Series field copper losses*), 2. Iron or core losses (*Hysteresis loss and eddy current loss*) and 3. Mechanical losses (*Friction and air flux gap*). All these losses increase the temperature of the machine that reduced the efficiency of the EMs. [20], mentioned and expressed the losses of PM and given detailed analyses with simulations. Also, related formulas could be attainable from there, too. As known, EM efficiency is a function of angular speed of motor/generator and torque. An efficiency map expresses the EM efficiency with basis of torque and speed variables with contour plots. Figure 4 and 5 is illustrated the efficiency maps of IM and PM, respectively.

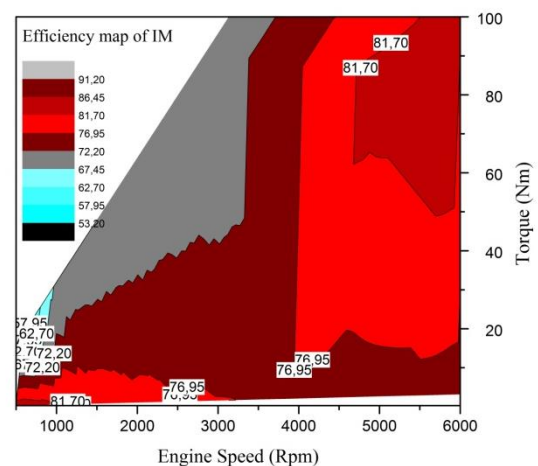


Figure 4. Induction Motor efficiency map

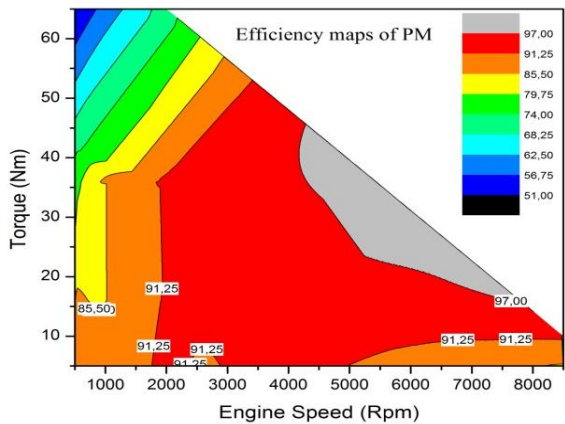


Figure 5. Permanent magnet synchronous Motor efficiency map

3. Results

The main goal of this section is announced the results of this studies top purpose that how influence the different electric machines (IM vs PM) of the model hybrid vehicle’s performance, emissions and fuel consumptions. Thanks to driving cycles, these criteria can be measurable and evaluable. [15], summarized this approachment as; “the accepted means for evaluating vehicle energy efficiency is to examine its performance over standard driving cycles. A driving cycle is a representative vehicle velocity versus time profile.”

In this study NEDC and FTP driving cycles selected for the simulation of modeled HEV. This section divided into three subsections for more stable and detailed comparisons. Related and most important outputs were given for each section with graphics. The first subsection is reserved for IM used HEV’s performance and emissions. The second one is placed with PM used HEV performance and emissions and the last one is prepared for the driving cycles and comparison for IM and PM.

3.1. Performance and Emission Analyses of IM used HEV model

The major goal of usage HEV is reduce both of fuel consumption and harmful emission values. The performance and emission from simulated values can be listed as; (all related with ICE) ICE’s speed, torque and SFC (Specific Fuel Consumption) and; emissions which are NO_x, CO, CO₂ and HCs. Figure 6 and 7 is illustrated the performance and emissions of NEDC cycle variations for IM HEV. FTP-75 driving cycles performance and emissions are given in Figure 8 and 9 for HEV which has IM machine. When compared the whole scale of these figures, IM has given some electric assistant for ICE. It is clearly seen from Fig. 6 and 8, the time travel of driving cycles began with this electrical propulsion and when the engine speed started to decreased with braking mode, the IM is re torque by the helped of generator, that seen in figures with minus degrees of engine torque. When it comes to emission scale, upgraded engine speed produce more power that influence the increasing emission values except braking operations and e-derive sections. In Fig 7 and 9, the emission interaction with electrification operations have give the opportunity to decreased whole emission outputs.

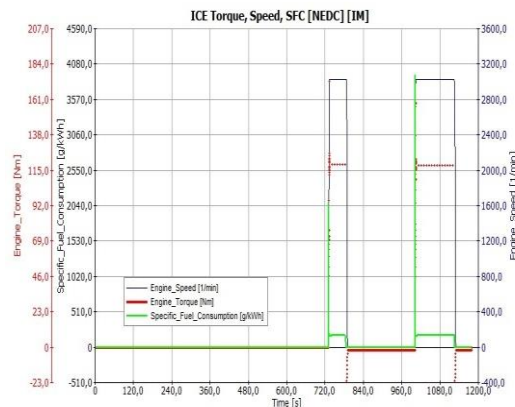


Figure 6. IM NEDC performance values (Torque, Speed, SFC)

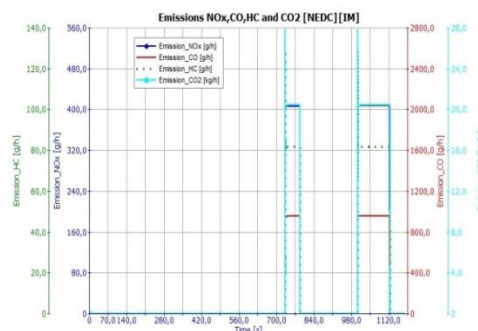


Figure 7. IM NEDC emission values (No_x, CO, HC, CO₂)

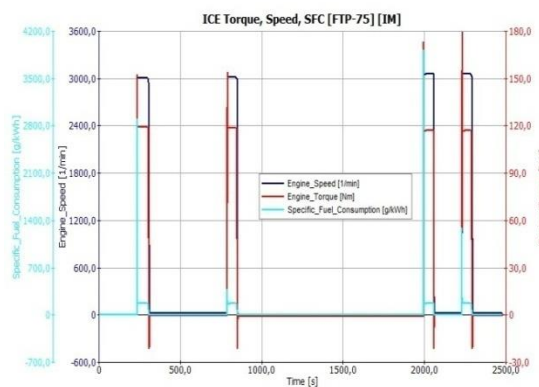


Figure 8. IM FTP75 performance values (ICE Torque, Speed, SFC)

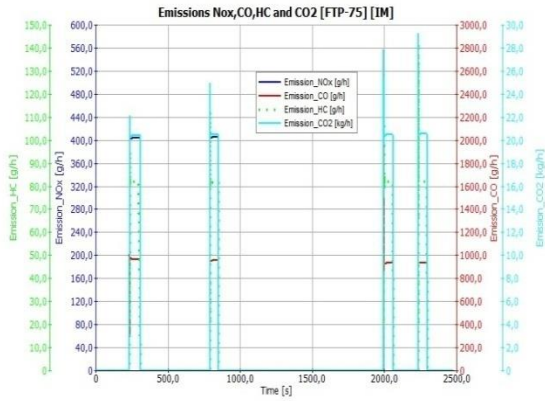


Figure 9. IM FTP75 emission values (No_x , CO, HC, CO_2)

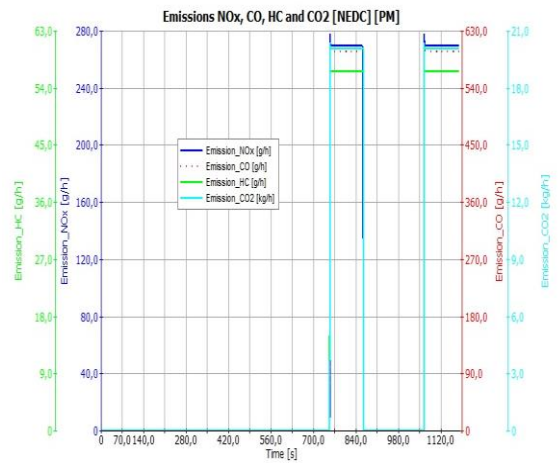


Figure 11. PM NEDC emission values (No_x , CO, HC, CO_2)

3.2. Performance and Emission Analyses of PM used HEV model

Permanent magnet synchronous machine usage effects on HEV's performance and emissions are given with related studies in references part. PMs are widely used machine types in this scale as we mentioned previously. For this studies inputs and variables; the effects of PM on HEVs performance and emissions are given in Figure 10-13. Figure 10 and 12 is expressed the performance analyses of PM for NEDC and FTP-75 driving cycles, respectively. And also, Figure 11 and 13 have shown the result of emissions of PM HEV for these driving cycles. As seen from figures, PM, which has more efficient from IM, gives more satisfactory results when compared IM. Especially, emission results of both NEDC and FTP-75 driving cycles is less than IM configuration HEV. These findings are shown similarity with the previous studies, too. Detailed comparison is given in the next sub-heading for making a more quantitative comparison.

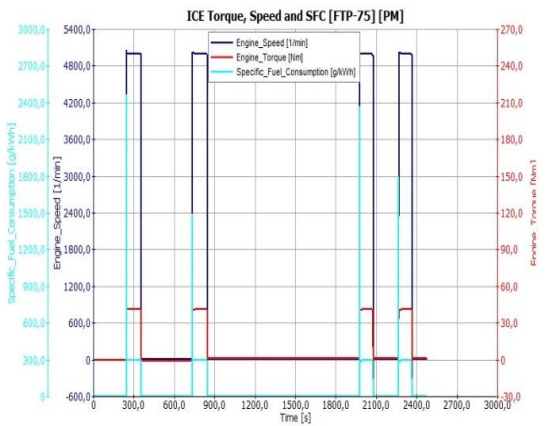


Figure 12. PM FTP75 performance values (ICE Torque, Speed, SFC)

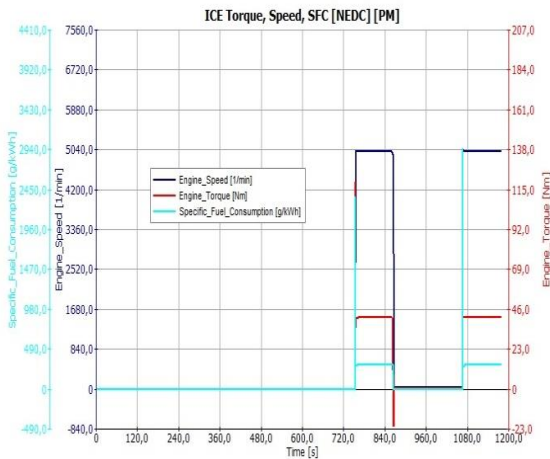


Figure 10. PM NEDC performance values (Torque, Speed, SFC)

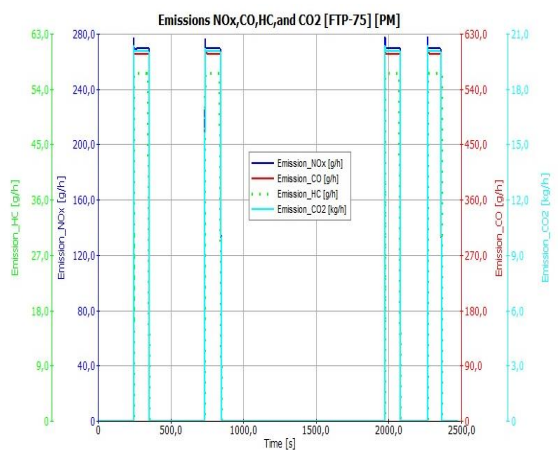


Figure 13. PM FTP75 emission values (No_x , CO, HC, CO_2)

3.3. Driving Cycles results in comparison of IM and PM influence to performance and emission of HEV

Particularly, determining the full (all vehicle) energy consumptions and losses, driving cycles playing an indispensable role in HEV. The NEDC is used as reference cycle for collaborating vehicles in Europe. The FTP cycle has been performed by US EPA to achieve an inter-changing cycle that parts of urban driving containing frequent stops and a part of highway driving.

Table 3 is prepared for these two driving cycles comparison for IM vs. PM. An overall road of driving cycles gives the difference between IM and PM usage HEV's performance and emissions. Durations, basement characteristic of driving cycles, overall consumptions, emissions and fuel consumptions calculated comparisons are given detailed with average data in Table 3. It is clearly seen from the simulation results, PM is more preferable in terms of performance and emission situation when compared with IM on the basis of using in HEV.

4- Conclusion

Reduction of both fuel consumption and undesirable emissions is one of the key features expected from a hybrid electric vehicle.

Table 3. PM vs IM usage on HEV's simulation results on basis of comparison under NEDC and FTP-75.

PARAMETER	NEDC		FTP-75	
	PM	IM	PM	IM
Distance	10897	16937	10926	17783
ICE SFC (l/100km)	3.97	3.88	3.51	3.69
E- Motor Consump. (kW/100 km)	0.9	-2.02	0.43	-1.3
NO _x (g)	16.7	20.1	26.5	29
CO (g)	37.2	47	60.8	69
HC (g)	3.53	4.07	5.67	5.9
CO ₂ (g/km)	92.7	92.9	83.3	84.2

The correct designation of electrical machines to be used in HEV vehicles for making this improvement and reducing negativities is among the subjects that are being studied by researchers. In this simulation study, the series configuration HEV is modeled with AVL Cruise for determining the difference effects of using electric motors/machines with the helped of various driving cycles.

The electric machines are selected as IM and PM for comparison. The main purpose of this selection is determine how effects these machines to HEV's performance and emissions. Modeling, efficiency maps and simulating principles were expressed briefly and results given with graphs and figures.

In concluded, the major findings can be listed as;

1. For this studies variables; the PM is slightly better behaviors than IM both fuel consumption (3-6%) and emission reducing (12-21% for various emissions).
2. Both IM and PM is assisted the ICE for reducing the fuel consumption and emissions.
3. As a performance approach, like similarity with literature, PM is more preferable than IM in modeled HEV.
4. In cumulative SFC, model PM-HEV is prefable for FTP-75 driving cycle with 3.51.
5. The most attractive greener emission is presented in NEDC with PM-HEV.

For future recommendation can be added with; newly future works could be focus on minimizing the thermal, electrical and mechanical losses of PMs that influence the efficiency of electric machines hardly and these losses affected negatively to HEV performances.

Acknowledgments

This study was conducted with AVL CRUISE. Author acknowledges to AVL-AST, Graz, Austria to provide the simulation tool.

References

- [1] "Global Automotive Executive Survey", (2017). KPMG's 18th Consecutive, 2017.
- [2] Varga, B., "Energy management of electric and hybrid vehicles dependent on powertrain configuration," Open Engineering, 2(2), 253-263, 2012.
- [3] Arata, M., Kurihara, Y., Misu, D., & Matsubara, M., "EV and HEV motor development in TOSHIBA," IEE Journal of Industry Applications, 4(3), 152-157, 2015.
- [4] Minav, T., "Basics of power electronics and electric motors for hybrid and electric vehicles," Course Notes, Aalto University, 2012.
- [5] Arora, A. S., Singh G. ., "Review of design and performance of permanent magnet synchronous motor," Proceedings of The IRES 6th International Conference, Melbourne, Australia. ISBN: 978-93-85465-75-8, 2015.
- [6] Zhu, Z. Q., Chu, W. Q., & Guan, Y. ., "Quantitative comparison of electromagnetic performance of electrical machines for HEVs/EVs," CES Transactions on Electrical Machines and Systems, 1(1), 37-47, 2017.
- [7] Guzzella, L., Sciarretta, A., "Vehicle propulsion systems: introduction to modeling and optimization," Third edition, Springer – Verlag, Berlin publisher. DOI : 10.1007/978-3-642-35913-2, 2007.
- [8] Hasan, S. M. (2008). "Hybrid electric vehicle powertrain: on-line parameter estimation of an induction motor drive and torque control of a PM BLDC starter-generator," Doctoral dissertation, University of Akron, 2008.
- [9] Bakshi, V., Jape V.S ., "Performance evaluation and drive selection for HEV," International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT), Vol. 3 Issue 10, ISSN: 2278-0181, 2014.

- [10] Lebsir, A., Bentounsi, A., Rebbah, R., Belakehal, S., & Benbouzid, M. , “Comparative study of PMSM and SRM capabilities,” In Power Engineering, Energy and Electrical Drives (POWERENG), 2013 Fourth International Conference on (pp. 760-763). IEEE, 2013.
- [11] Schultz J. W., Huard., S., “Comparing AC induction with permanent magnet motors in hybrid vehicles and the impact on the value proposition,” Parker Hannifin Corporation, EMN Division – Automation Group 5500 Business Park Drive Rohnert Park, CA 94928, 2013.
- [12] Finken, T., Felden, M., & Hameyer, K., “Comparison and design of different electrical machine types regarding their applicability in hybrid electrical vehicles,” In Electrical Machines, 2008. IECM 2008. 18th International Conference on (pp. 1-5). IEEE,2008.
- [13] Rahman, M. A., “Status review of advances in hybrid electric vehicles,” Course notes, Memorial University of Newfoundland, 2014.
- [14] Dorrell, D. G., Knight, A. M., Popescu, M., Evans, L., & Staton, D. A., “Comparison of different motor design drives for hybrid electric vehicles” In Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 2010 IEEEpp. 3352-3359, 2010.
- [15] Mahmoudi, A., Soong, W. L., Pellegrino, G., & Armando, E. , “Efficiency maps of electrical machines”. In Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 2015 IEEE pp. 2791-2799., 2015.
- [16] De Santiago, J., Bernhoff, H., Ekergård, B., Eriksson, S., Ferhatovic, S., Waters, R., & Leijon, M. , “Electrical motor drivelines in commercial all-electric vehicles: A review”. IEEE Transactions on Vehicular Technology, 61(2), 475-484, 2012.
- [17] Chau, K. T., & Li, W., “Overview of electric machines for electric and hybrid vehicles,” International Journal of Vehicle Design, 64(1), 46-71, 2014.
- [18] Taymaz, I., & Benli, M., “Emissions and fuel economy for a hybrid vehicle”. Fuel, 115, 812-817, 2014.
- [19] Alvarez, R., & Weilenmann, M., “Effect of low ambient temperature on fuel consumption and pollutant and CO₂ emissions of hybrid electric vehicles in real-world conditions,” Fuel, 97, 119-124, 2012.
- [20] Magnussen, F., “On design and analysis of synchronous permanent magnet machines for field-weakening operation in hybrid electric vehicles” Doctoral dissertation, Elektrotekniska system, 2012.
- [21] Tabbache, B., Kheloui, A., & Benbouzid, M. , “Design and control of the induction motor propulsion of an electric vehicle,” Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2010 IEEE (pp. 1-6),2010.
- [22] Groen, B. C. ,“Investigation of DC Motors for Electric and Hybrid Electric Motor Vehicle Applications Using an Infinitely Variable Transmission,” Master of thesis, Brigham Young University, 2011.
- [23] Zeraoulia, M., Benbouzid, M. E. H., & Diallo, D., “Electric motor drive selection issues for HEV propulsion systems: A comparative study,” IEEE Transactions on Vehicular technology, 55(6), 1756-1764, 2006.
- [24] Massey, S., “Modeling, simulation and control of hybrid electric vehicle drive while minimizing energy input requirements using optimized gear ratios,” Master of thesis, Michigan Technological University,2016.
- [25] Staunton, R. H., Nelson, S.C., Otaduy, P.J., McKeveer J.W., Bailey J.M., Das, S., Smith, R. L. , “PM motor parametric design analyses for a hybrid electric vehicle traction drive application”, (No. ORNL/TM-2004/217). ORNL.,2004.
- [26] Livinț, G., Horga, V., Rățoi, M., & Albu, M. , “Control of hybrid electrical vehicles. In Electric Vehicles,Modelling and Simulations”. *InTech*, DOI: 10.5772/16637,2011.
- [27] Pellegrino, G., Vagati, A., Boazzo, B., & Guglielmi, P. , “Comparison of induction and PM synchronous motor drives for EV application including design examples,” *IEEE Transactions on Industry Applications*, 48(6), 2322-2332, 2012.
- [28] AVL Cruise,” User Guide and Datasheets,” (2015) AVL, <https://www.avl.com/cruise> (.04.2018)
- [29] Awadallah, M., Tawadros, P., Walker,P., Zhang, N., “Dynamic modelling and simulation of a manual transmission based mild hybrid vehicle,” *Mechanism and Machine Theory*, 112, 218–239, 2017.
- [30] Arat HT, Simulation of diesel hybrid electric vehicle containing hydrogen enriched CI engine, International Journal of Hydrogen Energy (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.004>.



Environmental Applications of Immobilized Peroxidase onto Epoxy Bearing Cryogels

Melis Bayraktaroğlu¹, Gülşen Güven¹, Fatma Akpınar¹, Sinem Evli¹, Deniz Aktaş Uygun^{1,2}, Murat Uygun^{1,2*}

¹Adnan Menderes University, Faculty of Science and Arts, Chemistry Division, Aydın, Turkey

²Adnan Menderes University, Nanotechnology Application and Research Center, Aydın, Turkey

(First received 30 November 2018 and in final form 27 December 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.490358)

Abstract

In this presented work, poly(2-hydroxyethyl methacrylate-glycidyl methacrylate) [poly(HEMA-GMA)] cryogels were prepared by using the free radical cryopolymerization technique. These cryogels were then modified with peroxidase enzyme by covalent bonding. These peroxidase immobilized cryogels were successfully used for the removing of phenol and bisphenol A and decolorization of a model dye molecule.

Key words: Peroxidase; cryogel; phenol removal; decolorization

1. Introduction

Peroxidase is a very valuable enzyme, which oxidizes aromatic compounds in the presence of hydrogen peroxide to form polymeric insoluble products. Due to their high molecular weight, polymeric products can be separated easily and thus, aromatic compounds can be depleted from the polluted waste waters [1]. Horseradish peroxidase (HRP) is one of the intensively used and applied industrial enzyme. This enzyme is highly available from various sources, its extraction and purification steps are very easy, and have been found unique application areas for the waste water treatment studies, decolorization processes and so on. HRP is a single chain protein, which glycosylated at eight specific regions. Active HRP contains two Cu(II) ions, and one heme group, which contains the Fe-protoporphyrin IX [2, 3]. HRP has been practically used for the removal of phenolic compounds and dyes from polluted waste waters [4, 8], synthesis of various organic compounds [9-12] and analytical purposes [2, 12]. Peroxidase enzymes have been immobilized onto various supports such as magnetic poly(GMA-MMA) beads [1], chitosan-halloysite hybrid-nanotubes [13], poly(MMA-CEA) microfibrinous membranes [14], nanoporous copper [15], nonwoven polyester fabric coated with chitosan [16] and mesoporous silicas [17], in order to improve the re-usability behaviour of the enzyme, to increase the stability and to reduce the overall cost.

As a new polymeric material, cryogels have been found many biotechnological and industrial applications, and have been preferred as a support material for enzyme immobilization [18]. Preparation of a cryogel is a very simple and easy process; the main step for synthesis of a cryogel is the medium temperature: cryogels are synthesized at sub-zero temperatures [19]. Solvent for polymerization process is generally water, and at this cold conditions most of the water is frozen by creating the ice crystals. Thus, the dissolved monomers are concentrated in a small non-frozen water medium. In this cryopolymerization process, ice crystals act as a porogen, and create large, interconnected pore networks within the all cryogel system [20]. This pore structure allows a unhindered transport of the solution (even whole blood) through the cryogel system [21].

In this presented study, poly(HEMA-GMA) cryogels were synthesized to use as an immobilization support for peroxidase, and phenols removal efficiency and decolorization ability of the peroxidase immobilized cryogels were also investigated.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Peroxidase (EC 1.11.1.7; from horseradish), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), N,N,N',N'-tetramethylene diamine (TEMED), ammonium persulfate (APS), N,N'-methylene

* Corresponding Author: Adnan Menderes University, Faculty of Science and Arts, Chemistry Division, Aydın, Turkey, muratuygun@gmail.com

bisacrylamide (MBAAm), glycidyl methacrylate (GMA), phenol, bis-phenol A and Congo Red were obtained by Sigma (St. Louis, USA). The other chemicals were of analytical grade and supplied from Merck (Darmstadt, Germany). Water for preparation of all solutions was prepared by Millipore Simplicity© system (18.2 mΩcm).

2.2. Preparation and Characterization of the Cryogel

In this presented study, poly(2-hydroxyethyl methacrylate-glycidyl methacrylate) [poly(HEMA-GMA)] cryogels were synthesized by using free radical cryocopolymerization technique. For this purpose, monomers of HEMA and GMA were preferred as a structural monomer and functional monomer, respectively. Details of the whole polymerization process and the characterization studies of the poly(HEMA-GMA) cryogels were explained in detail in our previous study [22].

2.3. Immobilization of Peroxidase on the Cryogels

Immobilization process of the peroxidase was carried out according to the literature described [23]. Briefly, synthesized poly(HEMA-GMA) cryogel was rinsed with 100 mL of distilled water, and then equilibrated by 100 mL of phosphate buffer (pH 8.0, 50 mM) for 2h. Then, 20.0 mL of peroxidase solution (2.0 mg/mL) was passed through the cryogel column continuously by using a peristaltic pump for 18 h at room temperature. While this enzyme immobilization period, covalent bounds were created between the enzyme molecules and poly(HEMA-GMA) cryogel surface via reactive epoxy groups of the GMA monomers. Immobilization process of peroxidase onto the poly(HEMA-GMA) cryogel was schematically illustrated in Figure 1. Immobilized amount of peroxidase was determined by measuring the initial and final peroxidase concentrations in the immobilization medium by the Bradford method [24].

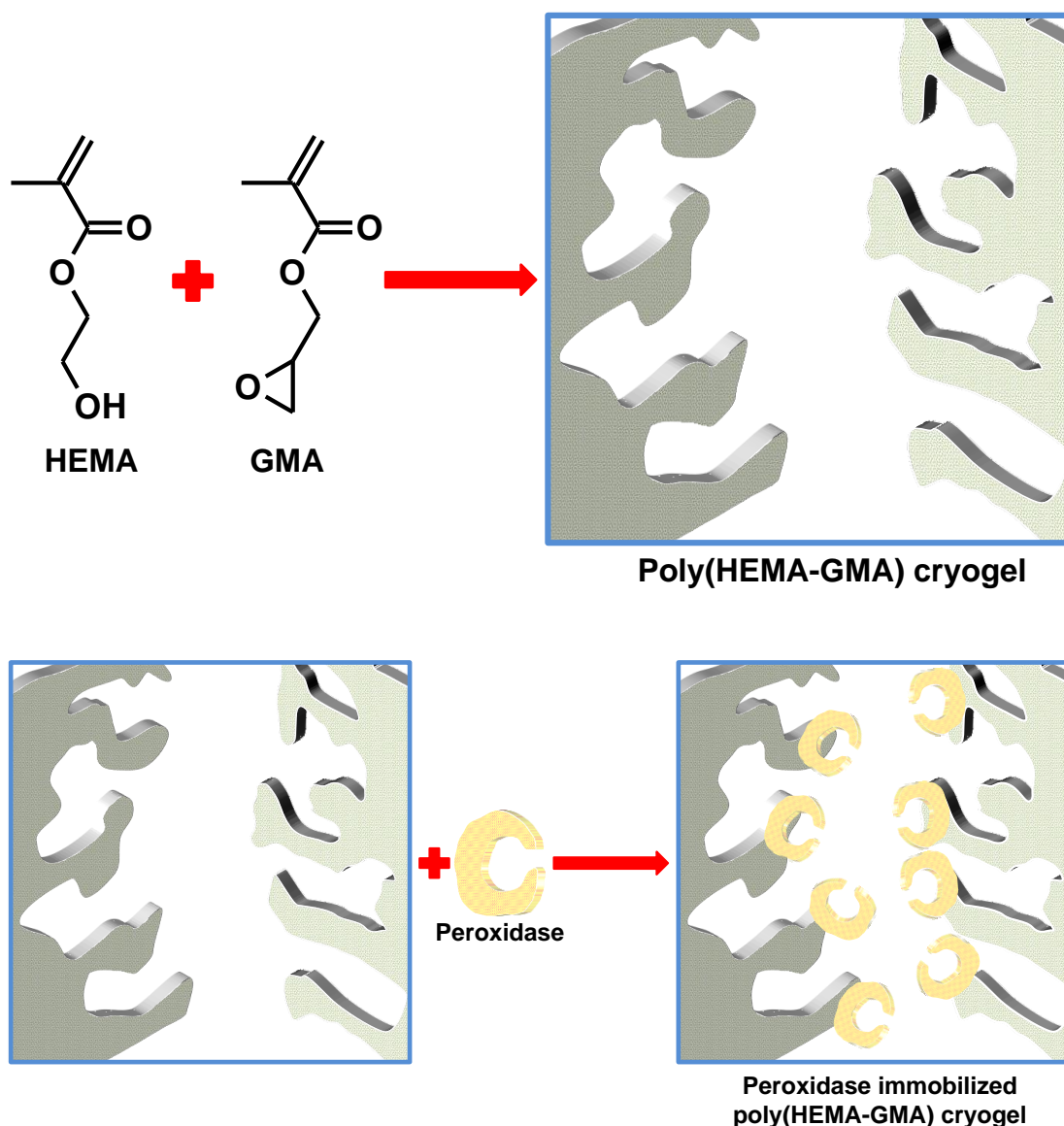


Figure 1. Schematic presentation for the synthesis of the peroxidase immobilized poly(HEMA-GMA) cryogels.

2.4. Activity of Peroxidase

Peroxidase activities were investigated by the method of Trinder [25], which uses 4-aminoantipyrine as hydrogen donor. Briefly, 1.4 mL phenol/aminoantipyrine solution (810 mg of phenol and 25 mg of 4-aminoantipyrine in 50 mL of reagent grade water) was mixed with 1.5 mL of hydrogen peroxide solution (0.0017 M). After adding of 0.1 mL of enzyme sample, absorbance of the resulting solution was recorded at 510 nm for 5 min. One unit of enzyme activity is defined as the decomposition of one micro mole of hydrogen peroxide per minute at 25 °C and pH 7.0 under the specified conditions.

2.5. Degradation of Phenols and Dye Decolorization Capability of Peroxidase Immobilized Poly(HEMA-GMA) Cryogels

Phenol's degradation efficiency of the cryogels were determined in a continuous system by using model phenols; phenol and bis-phenol A. For this, phenol solutions (0.1 M) were passed through into peroxidase immobilized cryogel column and the degradation capacity of phenols were determined by measuring the initial and final phenol concentrations in the degradation solution. A colorimetric method was used to determine the phenol concentrations [26]. Briefly, 2.4 mL of phenol solution was mixed with 0.3 mL of ferric cyanide solution (83.4 mM in 0.25 M sodium bicarbonate) and 0.3 mL of 4-aminoantipyrine solution (20.8 mM in 0.25 M sodium bicarbonate). After the 5 min of incubation, absorbance of the final solution was measured at 510 nm. In order to measure the concentrations, a calibration curve was established with different phenol concentrations.

Dye decolorization studies were also conducted in a continuous mode by using the model dye of Congo Red. For this, 10 mL of dye solutions (0.1 mg/mL) were passed through the peroxidase immobilized cryogel column for 10 min and the decolorization efficiency was measured by following the dyes spectrophotometrically at their own wavelength.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Poly(HEMA-GMA) cryogel

Synthesized poly(HEMA-GMA) cryogels were elastic with opaque character and demonstrated sponge-like morphology and

can lost all accumulated water by simple compressed by hand. These cryogels also exhibited fast swelling kinetics, dry cryogels swelled rapidly when submerged in water, and thus cryogels restored their original shape and size very fast. SEM characterizations have been explained at our previous study [18]. As mentioned there, synthesized cryogel had macroporous structure with sponge-like texture, and the pore size of the cryogel was found to be around 30–50 nm. The FTIR spectrum of the poly(HEMA-GMA) cryogels have been given in our recent paper [27]. As stated here, stretching band of $-\text{CH}_3$ and $\text{C}=\text{O}$ stretching bands located around 3,400 and 1,720 cm^{-1} , respectively. $\text{C}-\text{O}$ stretching band of carbonyl group was localized at around 1,270 cm^{-1} . Also, the whole ring stretching band at around 1,255 cm^{-1} and terminal oxiran of the GMA at around 904 cm^{-1} was the proof for the incorporation of GMA monomer onto polymeric HEMA structure.

Peroxidase enzyme was covalently attached on the surface of the poly(HEMA-GMA) cryogel by the help of the reactive epoxy groups of the GMA monomer. Activities of both free and immobilized form of peroxidase were also investigated, and the specific activities were found to be 0,945 U/mg and 0.796 U/mg, respectively. This also showed that, peroxidase enzyme was successfully immobilized onto the cryogel column. As also seen here, activity of peroxidase decreased only about 15.77 % after the immobilization process. This reduce in the enzymatic occurs in all general enzyme immobilization procedures. In this presented work, a reduced activity occurred due to the possible conformational changes of the enzyme during covalent immobilization process.

3.2. Degradation of Phenols and Dye Decolorization Capability

Phenol's degradation efficiency and dye decolorization capacity of the peroxidase immobilized poly(HEMA-GMA) cryogels were demonstrated in Table 1. As demonstrated here, peroxidase immobilized poly(HEMA-GMA) cryogels exhibited high phenol degradation properties with the degradation percentage of 40-45 %. Some recent phenol degradation studies demonstrated lower degradation yields such as; approximately 20 % degradation by Lai and Lin [28], and 51 % phenol removal capacity by Kalaiarasan and Palvannan [29]. As stated here it could be concluded that, peroxidase immobilized poly(HEMA-GMA) cryogels had a good degradation capability towards to phenol and Bis-phenol A, and showed comparable results with the recent works on the phenol removal.

Table 1. Degradation of phenols and dye decolorization capacity of the peroxidase immobilized poly(HEMA-GMA) cryogels

Phenolics		Dye
Phenol	Bisphenol A	Congo Red
45.21 %	40.35 %	61.25 %

As also demonstrated in this table that, immobilized peroxidase showed pleasant decolorization efficiency toward to tested model dye Congo Red and the decolorization capability was found to be around 61.25 % at the end of the 120 min incubation. Many researchers founded various decolorization

efficiency's to many type of dye molecules such as Remazol Brilliant Blue R, Remazol Black B, Reactive Orange 122, and Reactive Red 251 dyes, and overall dye decolorization capacities have been found around 30 %-80 % with a long incubation periods as 2 to 6 h [30-34].

As demonstrated here, peroxidase immobilized poly(HEMA-GMA) cryogels showed good phenol degradation and dye decolorization capacities. However, applying the samples in a continuous mode, eventuating of no-blockage in pores of the cryogel due to the wide, interconnected porous structure, and fast process capabilities improve the usability of this peroxidase immobilized cryogels in waste water managing studies.

Another advantageous behaviour of this presented study was the very fast decolorization rates, and thus high decolorization yields were found within the short time periods like 120 min. It can be also concluded from these presented results that immobilized peroxidase was successfully applied for the decolorization of model dye molecule in a continuous system. Also it can be suggested that, this enzyme modified system can be adapted to the industrial waste water management system.

4. Conclusion

Phenols and dye effluents from various industrial plants cause serious environmental pollution. Removing and management of these effluents is very difficult because of their complex structures. Some techniques have been developed and used to remove these wastes. But the main drawbacks of these methods are their expensiveness and lac of efficiency. For these reasons, new management methods have been developed and used to reduce the accumulation of these products. For this point of view, peroxidase has been used intensively for the management process for both phenolics and dyes. Its immobilized form is also preferred due to the potential reuse for the next waste management. As a new generation polymeric matrix cryogels have been found unique place for the application for various biotechnological studies. In this presented work, peroxidase enzyme was successfully immobilized onto the poly(HEMA-GMA) cryogel, and the phenol's removing and dye decolorization potency of this immobilized preparation was showed by two model phenolics and a model dye molecule. In the light of the results of these study; it can be concluded that immobilized form of peroxidase can be proposed as an efficient tool for the applications of waste water treatment and management.

References

- [1]. Bayramoğlu, G., Arıca, M.Y. (2008) Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 148-155.
- [2]. De Queiroz, A. A. A., Vargas, R. R., Higa, O. Z., Barrak, É. R., Bechara, E. J., Wlasdislaw, B., & Marzorati, L. (1999). Graft copolymers with immobilized peroxidase for organic synthesis. *Radiation Physics and Chemistry*, 55(3), 345-352.
- [3]. H.B. Dunford, *Heme Peroxidases*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999
- [4]. Nicell, J. A., Bewtra, J. K., Biswas, N., & Taylor, E. (1993). Reactor development for peroxidase catalyzed polymerization and precipitation of phenols from wastewater. *Water Research*, 27(11), 1629-1639.
- [5]. Jeng, F. Y., & Lin, S. C. (2006). Characterization and application of PEGylated horseradish peroxidase for the synthesis of poly (2-naphthol). *Process Biochemistry*, 41(7), 1566-1573.
- [6]. Buchanan, I. D., & Nicell, J. A. (1997). Model development for horseradish peroxidase catalyzed removal of aqueous phenol. *Biotechnology and bioengineering*, 54(3), 251-261.
- [7]. Choi, Y. J., Chae, H. J., & Kim, E. Y. (1999). Steady-state oxidation model by horseradish peroxidase for the estimation of the non-inactivation zone in the enzymatic removal of pentachlorophenol. *Journal of bioscience and bioengineering*, 88(4), 368-373.
- [8]. Wu, Y., Taylor, K. E., Biswas, N., & Bewtra, J. K. (1999). Kinetic model-aided reactor design for peroxidase-catalyzed removal of phenol in the presence of polyethylene glycol. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 74(6), 519-526.
- [9]. Van Haandel, M. J., Saraber, F. C., Boersma, M. G., Laane, C., Fleming, Y., Weenen, H., & Rietjens, I. M. (2000). Characterization of different commercial soybean peroxidase preparations and use of the enzyme for N-demethylation of methyl N-methylantranilate to produce the food flavor methylantranilate. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(5), 1949-1954.
- [10]. Dembitsky, V. M. (2003). Oxidation, epoxidation and sulfoxidation reactions catalysed by haloperoxidases. *Tetrahedron*, 26(59), 4701-4720.
- [11]. Wagner, M., & Nicell, J. A. (2005). Evaluation of horseradish peroxidase for the treatment of estrogenic alkylphenols. *Water Quality Research Journal*, 40(2), 145-154.
- [12]. Vojinović, V., Carvalho, R. H., Lemos, F., Cabral, J. M. S., Fonseca, L. P., & Ferreira, B. S. (2007). Kinetics of soluble and immobilized horseradish peroxidase-mediated oxidation of phenolic compounds. *Biochemical engineering journal*, 35(2), 126-135.
- [13]. Zai, R., Zhang, B., Wan, Y., Li, C., Wang, J., & Liu, J. (2013). Chitosan-halloysite hyride-nanotubes: Horseradish peroxidase immobilization and application in phenol removal. *Chemical Engineering Journal*, 214, 304-309.
- [14]. Xu, R., Chi, C., Li, F., Zhang, B. (2013). Immobilization of horseradish peroxidase on electrospun microfibrillar membranes for biodegradation and adsorption of bisphenol A. *Bioresource Technology*, 149, 111-116.
- [15]. Qiu, H., Lu, L., Huang, X., Zhang, Z., Qu, Y. (2010). Immobilization of horseradish peroxidase on nanoporous copper and its potential applications. *Bioresource Technology*, 101, 9415-9420.
- [16]. Mohamed, S. A., Aly, A. S., Mohamed, T. M., Salah, H. A. (2008). Immobilization of horseradish peroxidase on nonwoven polyester fabric coated with chitosan. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 144, 169-179.
- [17]. Chouyyok, W., Panpranot, J., Thanachayanant, C., Prichanont, S. (2009). Effects of pH and pore characters of mesoporous silicas on horseradish peroxidase immobilization. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 56, 246-252.
- [18]. Uygun, M. (2014). Dye-attached cryogels for reversible alcohol dehydrogenase immobilization. *Journal of Chromatography B*, 959, 42-48.

- [19].Follmer, C., Wassermann, G. E., & Carlini, C. R. (2004). Separation of jack bean (*Canavalia ensiformis*) urease isoforms by immobilized metal affinity chromatography and characterization of insecticidal properties unrelated to ureolytic activity. *Plant science*, 167(2), 241-246.
- [20].Dainiak, M. B., Galaev, I. Y., & Mattiasson, B. (2006). Affinity cryogel monoliths for screening for optimal separation conditions and chromatographic separation of cells. *Journal of Chromatography A*, 1123(2), 145-150.
- [21].Galaev, I. Y., & Mattiasson, B. (2008). Affinity Processing of Cell-Containing Feeds Using Monolithic Macroporous Hydrogels, Cryogels. In *Affinity Chromatography* (pp. 247-256). Humana Press.
- [22].Akduman, B., Uygun, M., Uygun, D. A., Akgöl, S., & Denizli, A. (2013). Purification of yeast alcohol dehydrogenase by using immobilized metal affinity cryogels. *Materials Science and Engineering: C*, 33(8), 4842-4848.
- [23].Wong, Y., & Yu, J. (1999). Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water research*, 33(16), 3512-3520.
- [24].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(1-2), 248-254.
- [25].Trinder, P. (1969). Determination of glucose in blood using glucose oxidase with an alternative oxygen acceptor. *Annals of clinical Biochemistry*, 6(1), 24-27.
- [26].Gomez, J. L., Bodalo, A., Gomez, E., Bastida, J., Hidalgo, A. M., & Gomez, M. (2006). Immobilization of peroxidases on glass beads: an improved alternative for phenol removal. *Enzyme and microbial technology*, 39(5), 1016-1022.
- [27].Uygun, M., Akduman, B., Akgöl, S., & Denizli, A. (2013). A new metal-chelated cryogel for reversible immobilization of urease. *Applied biochemistry and biotechnology*, 170(8), 1815-1826.
- [28].Lai, Y. C., & Lin, S. C. (2005). Application of immobilized horseradish peroxidase for the removal of p-chlorophenol from aqueous solution. *Process Biochemistry*, 40(3-4), 1167-1174.
- [29].Kalaiarasan, E., & Palvannan, T. (2014). Removal of phenols from acidic environment by horseradish peroxidase (HRP): aqueous thermostabilization of HRP by polysaccharide additives. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 625-634.
- [30].Kunamneni, A., Ghazi, I., Camarero, S., Ballesteros, A., Plou, F. J., & Alcalde, M. (2008). Decolorization of synthetic dyes by laccase immobilized on epoxy-activated carriers. *Process Biochemistry*, 43(2), 169-178.
- [31].Murugesan, K., Arulmani, M., Nam, I. H., Kim, Y. M., Chang, Y. S., & Kalaichelvan, P. T. (2006). Purification and characterization of laccase produced by a white rot fungus *Pleurotus sajor-caju* under submerged culture condition and its potential in decolorization of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72(5), 939-946.
- [32].Murugesan, K., Nam, I. H., Kim, Y. M., & Chang, Y. S. (2007). Decolorization of reactive dyes by a thermostable laccase produced by *Ganoderma lucidum* in solid state culture. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(7), 1662-1672.
- [33].Peralta-Zamora, P., Pereira, C. M., Tiburtius, E. R., Moraes, S. G., Rosa, M. A., Minussi, R. C., & Durán, N. (2003). Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(2), 131-144.
- [34].Claus, H., Faber, G., & König, H. (2002). Redox-mediated decolorization of synthetic dyes by fungal laccases. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59(6), 672-678.

Prediction of Short-Term Electricity Consumption by Artificial Neural Networks Using Temperature Variables

Derya Aydın¹, Hüseyin Toros^{1*}

¹Istanbul Technical University, Faculty of Aeronautics and Astronautics Department of Meteorology, İstanbul. aydiinderya@gmail.com, toros@itu.edu.tr.

(First received 16 March 2018 and in final form 31 December 2018)

(DOI: 10.31590. ejosat.407229)

Abstract

Today, energy consumption is one of the most important indicators of countries' development levels. Energy, the most important input of social and economic development, is a necessary requirement for the increase of living standard and sustainable development. Electricity is one of the most preferred and consumed energy types because of easy use, easy transportation and clean energy. Electricity consumption varies depending on various social and economic variables such as population, economic growth and gross domestic product as well as on climatic variables such as temperature, precipitation and humidity. The electricity used for heating and cooling needs is bigger in electricity consumption. Weather conditions cause increase and decrease in electricity consumption. Temperature is the meteorological variable with the highest effect. As the comfort temperature gets away from the accepted temperature range, the electricity consumption also increases. The balance of electricity production and consumption is also important in terms of atmospheric disasters. In study, the relation of Turkish electricity consumption with temperature was examined between January 2012 and November 2016. In monthly and seasonal time periods, it was researched how the consumption was changed due to the temperature and how much it was changed and it was aimed to make a more consistent consumption estimation by adding as a temperature input to the consumption estimation model. In the study, short-term electricity consumption estimations were made by using Artificial Neural Network (ANN) method and data groups modeled by Levenberg-Marquardt backpropagation algorithm on MATLAB programming language. The temperature data is produced with a weighted average by consumption amount. The temperatures of 12 provinces with the largest share of consumption in Turkey are weighted according to their consumption rates. In the model weighting, the percentage of effect 1 day before is more than 1 week before and 1 week before is more than 1 year before. For this reason, deviations in the recent history more influence the model. Model results show that, error rates are considered to be reasonable. It is planned to establish the model on a regional basis for future work. When estimating regional electricity demand, a model can be developed by using different meteorological variables. It is predicted that rainfall data will increase the performance of estimates of the inclusion of temperature data in the Bosphorus region, which has a high population density and a high level of residential consumption.

Keywords: Temperature, Electricity Consumption, Annual Neural Network(ANN), Model, Turkey.

1. Introduction

Energy is a concept that has emerged from the industrial revolution as one of the most important human needs. The necessity of energy to make production clearly determines the energetic necessity of human being. Electric energy is a secondary energy source produced from primary energy sources such as wind, sun, coal. Due to the pollution of the environment and its easy use, many different areas such as industry, lighting, irrigation and dwelling are used. Meeting these requirements of different energy consuming centers is very difficult and requires significant investments. The most important criterion for ensuring sufficient energy is to make the right consumption estimate. Many different methods such as time series analysis and regression analysis, easy to use and artificial neural network method, which is highly preferred in recent years due to high consistency rate, are used for consumption estimation. In order for the electricity market to provide uninterrupted energy to users, it is necessary to estimate

the electricity demand and price correctly. Electricity consumption forecasting is a very important process for the planning of the electricity industry and for the operation of energy systems. High accuracy estimates provide significant savings in operating and maintenance costs and contribute to the planning of future investments for sustainability [1]. Toros and Ark. (2014) emphasized the importance of countries moving to online payment systems depending on their production in order to encourage reducing imbalances between electricity generation and consumption. In addition, the development of smart devices for the operation of electric home appliances at the time of falling electricity prices will contribute to the more efficient use of energy resources as it will cause a serious decrease in electricity consumption. Naturally, efficient use of energy resources will have an impact in reducing meteorological disasters that threaten our earth [2].

Artificial intelligence-based algorithms have a great advantage as the relationship between electricity generation and

*Corresponder Author:İTÜ, Department of Meteorology, Maslak,Sarıyer/Istanbul. toros@itu.edu.tr

the factors that affect the amount of consumption is not linear [3]. When the past electricity consumption data are analyzed, it is seen that the yield has seasonality. It is observed that short cycling electricity consumption is significantly influenced by day type (such as weekday, weekend, official holiday, religious days) and weather conditions. It is seen that meteorological variables such as temperature, precipitation and humidity are influential in the regional consumption of electricity and the meteorological variable which is the most effective is the temperature [4]. Slide. J. (1996) conducted regression and correlation analyzes to investigate the relationship between household electricity consumption in Hong Kong and economic factors and climatic factors. As a result of studying 23 years of economic data and energy data in the study, it is concluded that seasonal and annual domestic electricity usage changes depending on household income, household population, electricity price and cooling degree days [5]. Aneiros, G. and others (2015) developed two methods for estimating electricity demand and price one day later. These methods estimate the slope of price and demand for a day later using the slopes of past data. Hourly electricity demand and price data, maximum daily temperature and daily wind production data for Spain 2011-2012 are used in the study [6]. Daily, weekly and seasonal effects were observed in electricity consumption. Weekday and weekend consumption are different from each other.

Friedrich L. and Afshari A. (2015) developed models for short-term electric charge estimation for Abu Dhabi. The methods they develop are methods based on statistics and artificial intelligence. Model constructions and, alternatively, both models are based on past load data and variables such as season, day type and weather. Among the meteorological variables related to the load in this model; Temperature, humidity, global solar radiation and wind have been examined and included in the model separately. This mathematical model was then compared with the artificial neural network model, which again uses the data of the same variables as input [7]. July 2009- June 2011 electricity consumption data was used in the study. In the transfer function (TF) model they developed, external variables were tested separately with the Akaike information criterion. The best transfer function structure was established with high related coefficients in the test result. In accordance with this structure, all variables are combined in the load model. To test the accuracy of the developed model, load estimates were taken from 1 hour to 1 week. The results are compared with the actual data and the consistency with MAPE (mean absolute error rate) method is measured.

Khwaja et al. (2016) developed a model using Boosted neural networks for estimating short-term electricity consumption in their study. The Boosted neural network (BooNN) consists of a series of repetitive artificial neural networks (ANN) combinations. At each iteration, the error between the estimated output of the ANN model trained in the previous iteration and the target output is minimized. This process is more successful when the size and variations of prediction errors are compared with a single ANN and packed neural networks (PNN). The hourly temperature and electricity consumption data of the New Pool area of the UK was used in the consumption forecasting model. In addition, while the model is being trained, dew point temperature, time of day, day of week, day of the week, variable indicating which day of the holiday, average electricity consumption before 1 day, electricity consumption data of the same hour 1 week ago are also added as model inputs. They have done many experiments with different algorithms to select the artificial neural network model that gives the best result. They

have estimated the number of neurons to be 8 and have been estimated by different artificial neural network algorithms [3].

Azadeh et al. (2008) have made consumption forecasts with an artificial neural network approach for annual electricity consumption in the high energy consuming industrial sector in Iran and have obtained that the neural network model is more successful than the regression models. For the years 1979-2003, the high energy consuming industry set up a regression model with the artificial neural network model and the same data with the total monthly data of electricity consumption and multi-layer perceptron based variance analysis approach. Results were obtained as monthly training data between 1979-1999 and by testing the data of 2000-2003 with prediction. The artificial neural network algorithm is defined as back propagation. In order to compare the model results, the error rate was 0.99% for the artificial neural network and 7.5% for the regression model. It has been shown that artificial neural networks are reliable estimation methods for long-term electricity consumption prediction in the direction of these results [8].

In this study, it is examined how much electricity consumption of Turkey is affected by temperature changes. In monthly and seasonal time periods, it was researched how and in what way the consumption was changed due to the temperature and it was aimed to make a more consistent consumption estimation by adding as a temperature input to the consumption model. The electricity consumption forecasting model was developed by artificial neural network method, which has high fault tolerance and is thought to give more consistent results in learning ability and consumption prediction.

2. Data and Methodology

2.1 Study Area

Energy consumption in Turkey has increased rapidly in the last 30 years due to the increasing population, industrialization and living standards. The decline of agriculture, the development of industry and service sectors are among the reasons for the increase in energy consumption. Electricity can be transported by transmission and distribution networks to the areas where the energy is generated. However, since electricity cannot be stored, estimating electricity consumption is very important in terms of business and financial planning and sustainability. The most important criterion for ensuring sufficient energy is to make the right consumption estimate. Electricity consumption varies depending on various social and economic variables such as population, cost and gross domestic product, as well as on climatic variables such as temperature and rainfall. The determination of the factors affecting the electricity consumption and the high accuracy rate of the consumption forecast are very important for the energy market. It has been investigated how the electricity consumption of the 12 selected provinces is affected by the above factors. Istanbul is the most crowded and largest metropolis in terms of Turkey's population and Ankara and İzmir are the second and third cities in this context. Kocaeli is the busiest industrial city. Konya is the front plan of agriculture, Antalya and Mersin are the cities where tourism has come to the forefront. As shown in Figure 1, these figures are in different regions and represent different characters in terms of population, topography, social and economic variables.



Figure 1: Cities which data are used

2.2. Data

Hourly temperature data was used in the estimation of electricity consumption in Turkey, officially announced by Turkish Electricity Enterprises Corporation, hourly electricity consumption values between January 2012 and November 2016, and provincial basis of the same turn obtained from General Directorate of Meteorology. Considering the data, two different periods were chosen, summer and winter, and the demand for these periods was estimated. Winter Season: Training period: 01.01.2012 - 31.12.2015 Forecast period: 01.01.2016-31.01.2016 during these periods. Summer period: Training period: 01.07.2012 - 31.07.2016, Forecast period: 01.08.2016-31.08.2016. These evaluations were made at intervals.

2.3 Methodology

Turkey's electricity consumption is affected by temperature changes. In monthly and seasonal time periods, it was researched how and in what way the consumption was changed due to the temperature and it was aimed to make a more consistent consumption estimation by adding as a temperature input to the consumption model. The Levenberg-Marquardt algorithm is a predominant algorithm with fast and stable convergence for nonlinear functions. It is a suitable training algorithm especially for small and medium sized data groups in ANN area [9].

Within the scope of the study, short-term electricity consumption estimations were made by using the Levenberg-Marquardt backpropagation data model which is modeled by ANN method on MATLAB programming language. The study period was January 2012-November 2016. Turkey's hourly consumption data and hourly temperature data are used for these years. The temperature data is produced with a population weighted average. The temperatures of 12 provinces with the largest share of consumption in Turkey are weighted according to their consumption rates. In the model 38 interlayer artificial neural networks were found to give the best results. When estimates are established with this structure, the consumption of the hottest and coldest August and January months for 2016 is estimated according to the monthly average. In addition to model temperature and electricity consumption, the day effect was also included as input. Using the same network structure and algorithm, temperature data and only electricity consumption data and total electricity consumption were estimated. In the study, the Levenberg-Marquardt backpropagation ANN algorithm and Equation 1 and 2, X input series including 8 and 12 different input datasets were used. And a single output data set, F forecast, was obtained

$$X_{1input} = [G_1, TG_1, G_2, TG_2, H_1, TH_1, Y_1, TY_1, T_{holiday}, HG, Sa] \quad (1)$$

$$X_{2input} = [G_1, G_2, H_1, Y_1, T_{holiday}, HG, Sa] \quad (2)$$

G_1 : Electricity consumption value for the same hour of one day before

TG_1 : Temperature value for the same hour of one day before

G_2 : Electricity consumption value for the same hour of two day before

TG_2 : Temperature value for the same hour of two day before

H_1 : Electricity consumption value for the same hour of one week before

TH_1 : Temperature value for the same hour of one week before

Y_1 : Electricity consumption value for the same hour of one year before

TY_1 : Temperature value for the same hour of one year before

$T_{holiday}$: Bank holiday

HG : Days of the week (Sunday, Monday, Tuesday, Wednesday, Thursday, Friday, Saturday)

Sa : Time [1:24]

In the model in which X_1 is used, the temperature data is set as a model input in the same groups as the consumption data. In the ANN structure created by this data group, there are 11 data groups in the input section. 2-layer model with 38 hidden layers and 1 output layer has been designed. X_2 in the model in which the input is used, the consumption tax is placed as a model entry. In the ANN structure created by this data group, there are 7 data groups in the input section. 2-layer model with 38 hidden layers and 1 output layer has been designed.

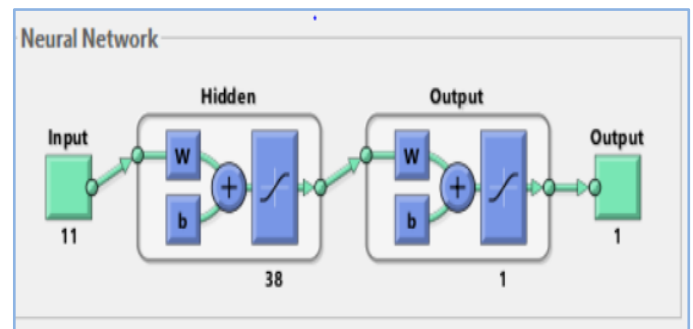


Figure 2: Model schema view

Performance factor in the study; F forecast data has been interpreted with the interpretation of MAPE values against F test data. The Mean Absolute Percentage Error (MAPE) expresses the error change in percent of the actual data. This allows for easy interpretation between the predicted and tested data set. It is also desirable that the MAPE be close to 0% as much as possible. In Equation 3, X_t is the estimated value of real and F_t is the estimated value, and m is the numerical quantity subject to the MAPE calculation. Predictability indicates a degree of accuracy when estimating a time series. When using the time series method, we can see the difference between the mean absolute percent error (MAPE) and the expected range and predicted value [10].

$$MAPE = \frac{\sum_{t=1}^m \left| \frac{X_t - Ft}{X_t} \right|}{m} (100) = \frac{\sum_{t=1}^m \left| \frac{et}{X_t} \right|}{m} (100) (3)$$

The MAPE values used to determine the prediction performance is calculated according to Equation 4.

$$MAPE = \frac{\sum_{t=1}^m \left| \frac{F_{test} - Ft_{ahmin}}{F_{test}} \right|}{m} (100) = \frac{\sum_{t=1}^m \left| \frac{et}{F_{test}} \right|}{m} (100) (4)$$

Two months' total electricity consumption forecast for January 2016 and August 2016 was made with two different models. In order to measure the consistency of models;

- A) Daily average MAPE,
- B) Hourly average MAPE values are calculated separately.

3. Results

In the scope of this study, a model was established in which the temperature is included to make a short-term estimate of the demand for electricity with higher accuracy. Models were checked for performance when they received or did not receive temperature data as input.

For the electricity demand forecast, the January and August months, the lowest and highest temperatures for the winter and summer periods, were selected as an example. The effect of temperature on electricity consumption is mostly seen during people's need for warming and cooling. For this reason, the hottest and coldest month of the year is taken as an example. January 2016 was used as the training data set for January 2012-December 2015, and it was used as the test data for January 2016. August 2016 was used as test data in the model in which January 2012-July 2016 was used as training data set. The average absolute percent error (MAPE) is also calculated for the performance measurement. X1 is the model in which the temperature data is used, and X2 is the model in which the temperature data is not used. During the winter season (Table 1), the X1 model was more successful than the X2 model in daily and hourly averages. In the summer period (Table 2), the X1 model is more successful than the X2 model in daily and hourly average. Compared to the two periods, the X1 model is lower than the summer period MAPE value winter. The model produced more consistent estimates in August. However, when you look at the X2 model, it is seen that the model was more successful in January, and the hourly and daily error rate increased in August.

Table 1: Winter time hourly and daily average table

Input X1		Input X2	
Hourly	Daily	Hourly	Daily
1,94%	1,34%	2,20%	1,81%

Table 2: Summer time hourly and daily average table

Input X1		Input X2	
Hourly	Daily	Hourly	Daily
1,62%	1,04%	2,76%	2,08%

Based on these results, it is predicted that the effect of temperature on electricity consumption is higher in summer. The use of air conditioning for summer cooling needs directly leads to an increase in electricity consumption. However, since the heating requirement in winter is high for natural gas and coal, the use of electric heaters and air conditioners is low for heating needs. Thus, the direct effect of temperature on electricity consumption is decreasing. In the transition seasons, it is thought that the model

will work close to performance in these periods as the temperatures are close to the comfort temperature. The consistency of the X1 model is close to that of the X2 model in the spring.

The need for electricity depends on the warmth of the large residence group. Residential electricity consumption accounts for 24.76% of total electricity consumption in Turkey (Figure 3). When regional electricity consumption is considered in some cases, the model will be more successful in regions where population density is particularly high for the residential group. In Turkey, the industrial group has the biggest share with 40.87% in total electricity consumption (Figure 3).

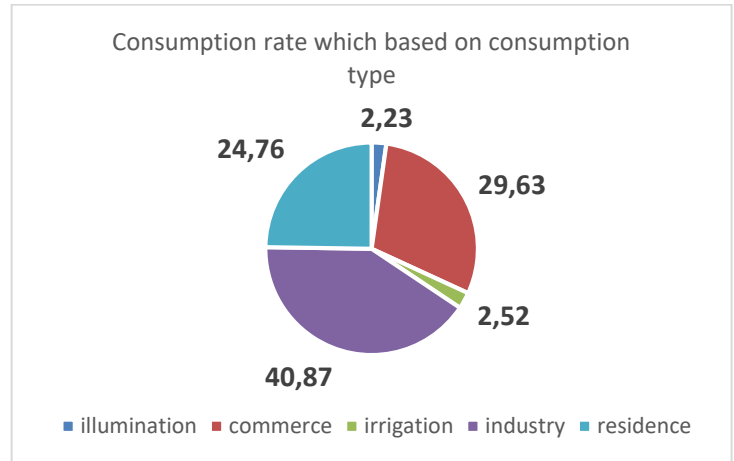


Figure 3: Consumption rate which based on consumption type in 2015 [11].

Considering the working profile of the industrial group, it is predicted that the temperature will affect at low level. Since the model is highly related to the smaller group of households and Turkey estimates the total electricity consumption, the performance difference between the X1 and X2 models is not very high. As a development, we can see the direct effect of the temperature and the difference between the two models, even if we set the model only with the data of the residential electricity consumption. In the model, the day type was used as input. The results were analyzed according to the days of the week. Table 3 shows the average daily MAPE values for the X1 and X2 model for the August day type.

Table 3: Average daily MAPE by day type of August X1 and X2 models

Day	X1 MAPE	X2 MAPE
Monday	1,062%	1,027%
Tuesday	1,033%	5,274%
Wednesday	0,808%	1,303%
Thursday	0,424%	0,637%
Friday	1,260%	1,631%
Saturday	1,630%	2,339%
Sunday	1,081%	1,980%

In Figure 4, the average daily MAPE values of the X1 and X2 models for August are compared. On Monday, the models performed very close to each other while X2 performed better than X1 at 0.04%. Looking at the other days, it is seen that X1 has lower MAPE value per day. In the chart, the forecast of Tuesday's X2 model shows that the MAPE average is very high. The reason for this is that on August 30, 2016, it will coincide with Tuesday. In the model, August 30 has a distinct day type as a public holiday. However, the artificial neural network has a limited number of data to be learned because there are few official holidays in hand

when making weight assignments. It is much easier to assign the right weight to today as it is on Tuesday with data on it. This result shows us that the model has a higher error rate on special days. Although the X_1 performs better on August 30th, it has a fatal error above the average. When looking at the graph in general, the error rates are low because weekday days show similar profiles, but it is higher than other days due to the changing consumption on weekends. The average daily MAPE values for the X_1 and X_2 model for the August day type are given in Table 4.

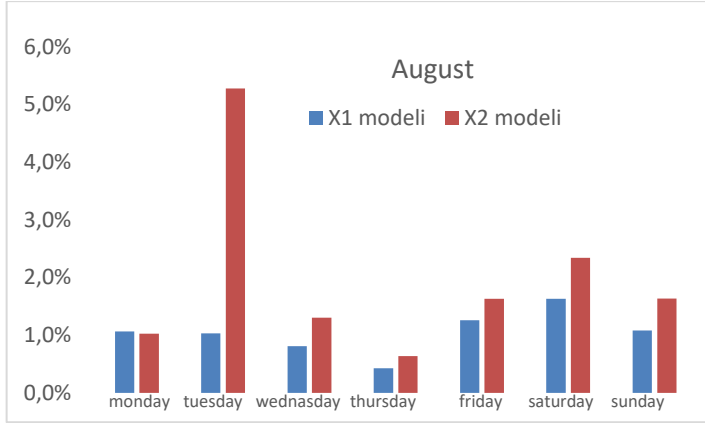


Figure 4: MAPE values of X_1 and X_2 models on the days of August days

Table 4 shows the average daily MAPE values for the X_1 and X_2 model for the January day type. Figure 5 compares the average daily MAPE values of the X_1 and X_2 models for days on a daily basis. On Thursday the average MAPE X_2 model is less than X_1 . For other days, the X_1 model was more successful. The day with the highest error rate on both models has been Saturday. The highest error rates were observed on Friday, January 1 and Saturday, January 2, when looking at daily errors. Parallel to August results, on weekdays the error was less and the error of the weekend models rose.

Table 4: Average daily MAPE by day type of January X_1 and X_2 models

Days	X_1 MAPE	X_2 MAPE
Monday	1,50%	1,87%
Tuesday	1,36%	1,79%
Wednesday	0,75%	1,10%
Thursday	0,95%	0,62%
Friday	0,79%	1,89%
Saturday	2,01%	2,94%
Sunday	1,86%	2,11%

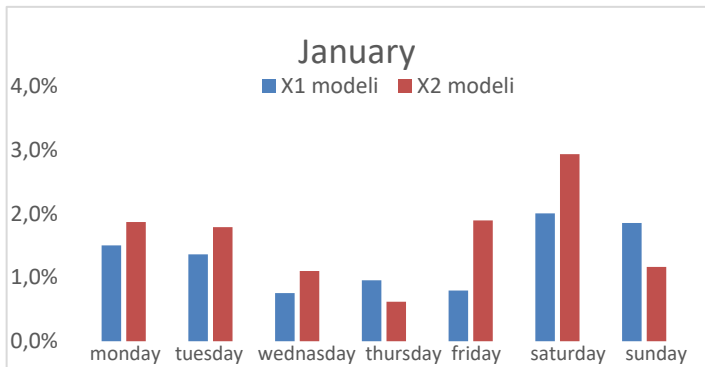


Figure 5: MAPE values of X_1 and X_2 models in the days of January

The study presents a model for forecasting electricity demand, which is very important for today's electricity markets and is very effective in terms of economic and financial performance of market participants. When the model results are evaluated, the error rates are considered to be reasonable. For future work, it is planned to establish the model on a regional basis. When estimating regional electricity demand, a model can be developed by using different meteorological variables. It is predicted that rainfall data will increase the performance of estimates of the temperature data, which is felt in the Bosphorus region, which has a lot of population density and dwelling consumption.

Acknowledgements

We thank İTÜ BAP research fund, the Turkish Electricity Utilities Corporation (TEIAS) and General Directorate of Meteorology (MGM) for providing elective and meteorological data.

References

- [1] Almehaie ve H. Soltan, A methodology for Electric Power Load Forecasting, *Alexandria Engineering Journal*, no. 50, p. 137–144, 2011.
- [2] H. Toros, R. Ayaz, A. Ajder, A. Durusu ve H. Yıldırım, Online Load Shifting Of Electricity Production-Consumption For Reducing Environmental Hazard, *European Journal of Science and Technology (EJOSAT)*, cilt 1, no. 2, pp. 39-42, 2013.
- [3] A. S. Khwaja, X. Zhang,, A. Anpalagan and B. Venkatesh, Boosted neural networks for improved short-term electric load forecasting, *Electric Power Systems Research*, p. 431–437, 2017.
- [4] J. Moral-Carcedo ve J. PerezüGarcia, Temperature effects on firms' electricity demand: An analysis of sectorial differences in Spain, *Applied Energy*, no. 142, p. 407–425, 2015.
- [5] J. C. Lam, «Climatic and economic influences on residential electricity consumption,» *Energy Conversion and Management*, cilt 39, no. 7, pp. 623-629, 1998.
- [6] G. Aneiros, J. Vilar ve P. Raña, Short-term forecast of daily curves of electricity demand and price, *Electrical Power and Energy Systems*, no. 80, pp. 96-108, 2016.
- [7] L. Friedrich ve A. Afshari, Short-term forecasting of the Abu Dhabi electricity load using,» *Energy Procedia*, no. 75, pp. 3014-3026, 2015.
- [8] A. Azadeh, S. F. Ghaderi ve S. Sohrabkhani, Annual Electricity Consumption Forecasting By Neural Network İn High Energy Consuming İndustrial Sectors of Iran, *Energy Conversion and Management*, no. 49, p. 2272–2278, 2008.
- [9] S. Yıldız, Türkiye Elektrik Piyasası Kısa Dönemli Referans Fiyat Tahmini,, İTÜ, Enerji Enstitüsü, İstanbul, 2015.

- [10] J. Boylan, « Toward a More Precise Definition of Forecastability,» Business Forecasting, SAS Institute Inc., Cary, North Carolina, USA.
- [11] EPDK, Elektrik Piyasası 2015 Yılı Piyasa Gelişim Raporu, T.C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK), Ankara, Türkiye., 2016.

Peaks Over Threshold Method Application on Airborne Particulate Matter (PM₁₀) and Sulphur Dioxide (SO₂) Pollution Detection in Specified Regions of İstanbul

Hasan Saygın¹, Özge Eren², Hasan Volkan Oral^{3*}

¹ Application and Research Center for Advanced Studies, Istanbul Aydin University, Istanbul, Turkey

² Anadolu BİL Vocational School, Istanbul Aydin University, Istanbul, Turkey

³ Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering (English) & Energy Politics and Markets Research Center, Istanbul Aydin University, Istanbul, Turkey

(First received 2 May 2018 and in final form 31 December 2018)

(DOI: 10.31590. ejosat.407229)

Abstract

In this study, we investigate the application of peak over threshold (POT) method on extreme events which usually appears with low frequently but high effects. Daily averages of PM₁₀ and SO₂ pollutants are measured at 5 permanent monitoring stations in İstanbul (Beşiktaş, Yenibosna, Alibeyköy, Esenler, Aksaray). The SO₂ and PM₁₀ concentration data are obtained from İstanbul Municipality through a period from January 2009 to December 2015. Daily averages of the concentrations are analyzed by using peaks over threshold methods of extreme value theory and then predicted for the largest concentrations for the following 12 months. We find that POT methods can provide useful information about the occurrence of limit exceedances of air pollution in İstanbul and these models can easily be used to make short term predictions about limit exceedances. As a consequence, we can say that predicting the air pollutant levels of SO₂ and PM₁₀ will be beneficial for the decision makers which help them to develop advanced policies to control and prevent the air pollution.

Key words: POT; extreme Value Theory; istanbul air quality; PM₁₀; SO₂

1. Introduction

Rapid industrialization and high population increase are the important contributors of air pollution and this is one of the greatest environmental problems of Turkey. İstanbul, which is one of the megacities in the world, located in the Marmara Region of Turkey and having the population more than 15 million, is severely affected from the air pollution. According to Kuzu an Saral (2017)], the conventional air pollutants Particulate Matter (PM₁₀), Carbon Monoxide (CO) and Nitrogen Oxides (NO_x) gradually increased from fall to winter during 2015 in İstanbul and they emphasized that several air pollution episodes were observed during this period. Çapraz et al (2006) indicated the relationship between air pollution and mortality in İstanbul between 2007–2012, and they reported that Sulphur Oxide (SO₂) was associated with the largest relative risk for deaths from cardiovascular disease, respiratory disease and total mortality in İstanbul.

Since 1980, The Ministry of Health of Turkey has monitored the pollution levels of PM₁₀ and SO₂ within the projects conducted at Refik Saydam Hygiene Institute of Turkey [3]. İstanbul Municipality (İM), Department of Environmental Protection & Development has currently been monitoring the air pollutants and publishing the daily air quality reports from the observed data of the ten monitoring stations. Six of the ten monitoring stations (Aksaray, Alibeykoy, Besiktas, Esenler, Sariyer, and Yenibosna) are located at the European side, the rest four of them (Umraniye, Kadikoy, Kartal and Uskudar) are in the Anatolian side of İstanbul. We used the data from five monitoring stations (Alibeykoy, Esenler, Yenibosna, Aksaray and Besiktas) (Figure 1). We preferred to use these stations' data due the high population increase, rapid industrialization and urbanization in this region (Bader et al. 2006; Begueria, 2005). The aim of this study is to forecast the short term predictions about limit exceedances of PM₁₀ and SO₂ pollutants in İstanbul and to investigate the application of peak over threshold method on extreme events which usually appear with low frequently but high effects.

*Corresponder Author: Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering (English) & Energy Politics and Markets Research Center, Istanbul Aydin University, Istanbul, Turkey, volkanoral@aydin.edu.tr

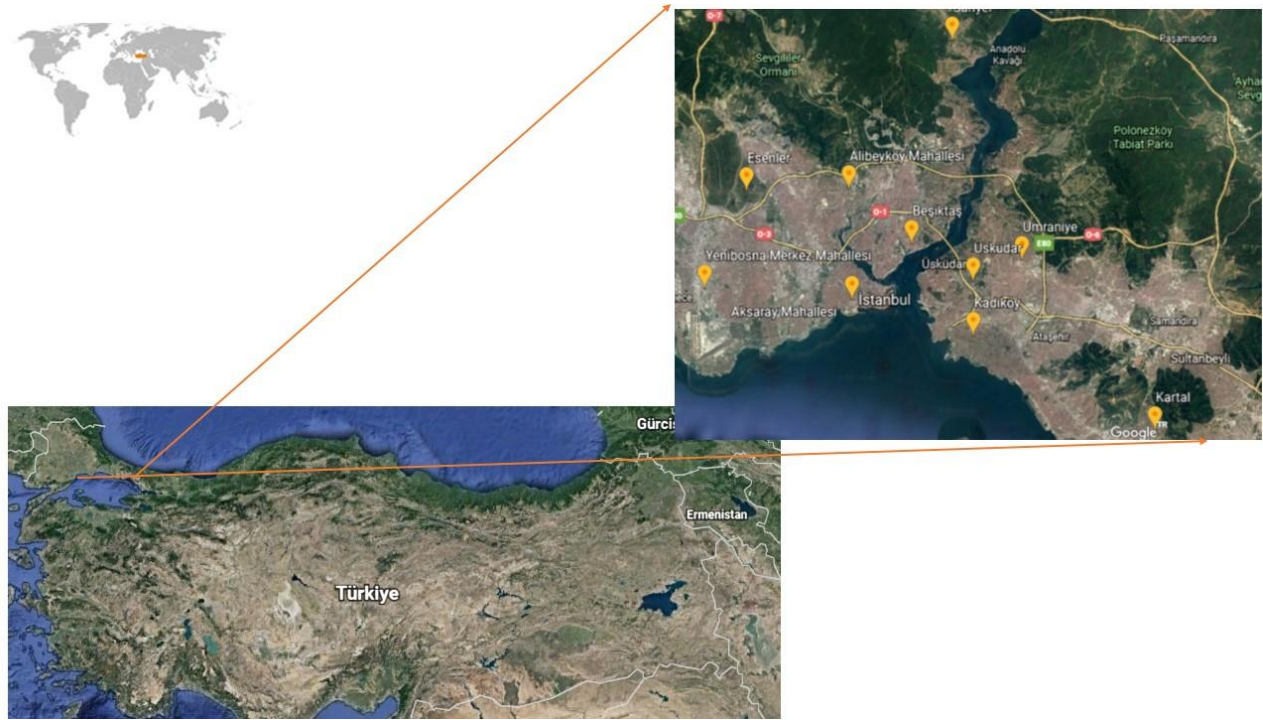


Figure 1: Air Pollution Monitoring Stations

2. Theoretical Background

The prediction of extreme concentrations of air pollutant and the assessment of their contribution to atmospheric pollution are so vital issue for environmental concern. Presence of extreme concentrations these substances causes lots of different problem such as serious risk to people health, greenhouse effect and it can trigger other environmental damages as a consequence. Extreme value theory (EVT) provides the statistical framework to make inferences about the probability of very rare or extreme events and it is a robust technique to analyse the tail behavior of distributions. The EVT was firstly developed by Fisher and Tippett (1928) and formalized by Gnedenko (1943) and applied in hydrology (Chock and Sluchak 1986), engineering, insurance sector (Coles, 2001), and in the environmental applications (Cox and Chu 1993; Embrechts et al. 1997).

There are two fundamental approaches for applying EVT as follows: the Block Maxima (BM) method and the Peak Over Threshold (POT) method. BM is widely suitable for applying the Generalized Extreme Value (GEV) distribution according to Fisher and Tippett (1928) and Gnedenko (1943) and the GEV distribution unites the Gumbel, Fréchet and Weibull distributions into a single family to allow a continuous range of possible shapes. Figure 2 indicates the difference between these two approaches. The GEV distribution has a cumulative distribution function, but these 3 distributions were unified under the name Generalized Extreme Value Theory.

$$G_{\mu,\varepsilon,\psi}(y) = \begin{cases} 1 - e^{-z} & \varepsilon = 0 \\ 1 - (1 + \varepsilon z)^{-1/\varepsilon} & \varepsilon \neq 0 \end{cases}$$

$$F(x) = \exp \left\{ - \left[1 + \xi \left(\frac{x - \mu}{\sigma} \right) \right]^{-\frac{1}{\xi}} \right\} \quad \xi \neq 0$$

(1)

$$\exp \left\{ - \left[\exp \left(\frac{x - \mu}{\sigma} \right) \right] \right\} \quad \xi = 0$$

(2)

In the Equation (1) and (2), μ is the location, σ is scale, and ξ is the shape parameter. GEV has a three form as follow:

If $\xi > 0$, it suits well with Fréchet distribution.

If $\xi < 0$, it suits well with Weibull distribution

If $\xi = 0$, it suits well with Gumbel distribution

POT method analyzes the distribution of Generalized Pareto Distribution (GPD) exceedances above a specific high threshold.

The formulation of this method with the three parameters, $G_{\mu,\varepsilon,\varphi}$ is shown below;

(3)

$$\begin{aligned} z \geq 0 & \quad \varepsilon \geq 0 \\ 0 \leq z \leq -1/\varepsilon & \quad \varepsilon < 0 \end{aligned}$$

The Generalized Pareto Distribution (GPD) was employed by Pickands and Balkema (1974) and the application of the distribution was performed by Hosking and Wallis (1987). Bader et al. (2016) stated that under suitable conditions, exceedances over a high threshold have been shown to follow the generalized GPD asymptotically.

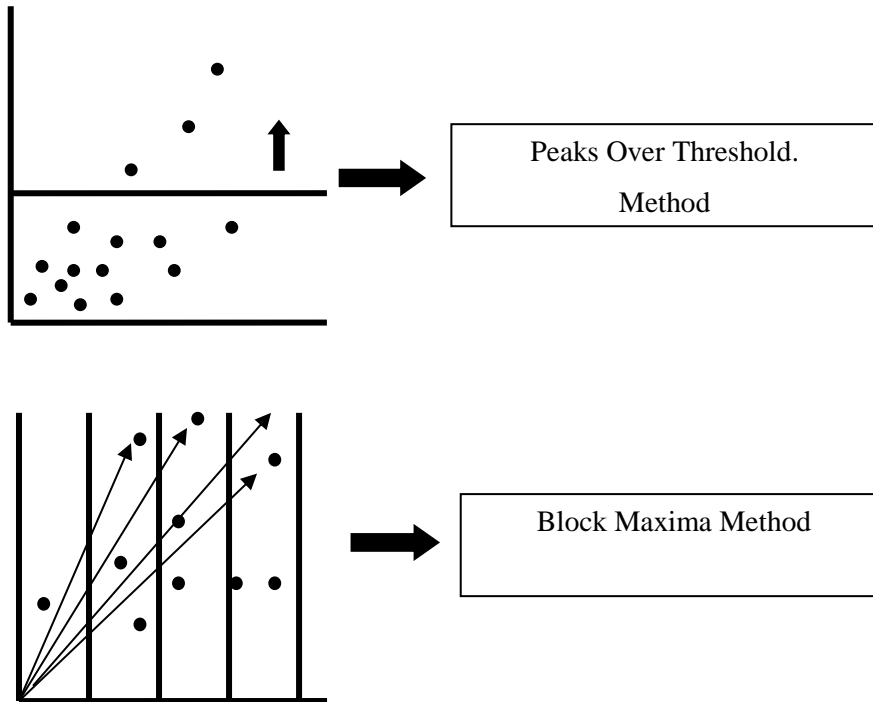


Figure 2: Differences between POT and BM

According to Ferreira and De Haan (2015) the POT method picks up all “relevant” high observations and the BM method on the one hand misses some of these high observations, and might retain some lower observations. BM method is also allowed to use only one data point in each taken block and this is depicted in Figure 2. As Bommier (2014) indicated that the second highest value in one block may be larger than the another block and POT method is a way to avoid this drawback, as the result the method uses the data more efficiently.

Numerous researchers used statistical tests on air pollution episodes: Roberts (1979a) and Roberts (1979b) conducted the statistical tests on air pollution episodes and they reported the detailed review of EVT. They also demonstrated the extraordinary occurrences and explained that the trends should be removed in EVT applications. Surman et al. (1987) modeled the usefulness of EVT in the air pollution area for predicting violations of air quality standards. Smith (1989) also conducted study on EVT as a tool for detecting trend in ground level ozone concentration. Meanwhile, other researchers Cox and Chu (1993), Smith and Huang (1993), Smith and Shively (1995) have used EVT for forecasting the exceedances of high threshold ozone concentration. In Greece, it is noted that Abatzoglou et al. (1996) used EVT for projecting air pollution episodes in region of Athens. Gilleland and Nychka (2005) studied on ozone levels and they indicated EVT is a useful tool to monitor the ozone level. The application of EVT has also been studied by the following

researchers: Horowitz (1980), Hosking et al. (1985), Chock (1985), Chock and Sluchak (1986), Smith, 1986 and Smith, 1989, Shively (1990), Jakeman et al. (1991), Sharma et al. (1999), Sfetsos et al. (2006) and Lu and Fang (2003).

It has been analyzed extreme values of daily air pollution data with distribution of monthly maxima and the distribution of maximum exceedances of a suitable threshold. For this purpose the generalized form of the extreme value distribution and the pareto distribution were used, respectively. EasyFit software is employed to conduct Q-Q plot and maximum likelihood estimation (MLE) analyses (Schittkowski, 2002) (Mehrania and Pakgohar,2014) respectively.

3. Methodology

The methodology of this study is sketched in Figure 3. The air pollution data were obtained from İstanbul Municipality, Department of Environmental Protection & Development, Directorate of Environmental Protection. Among them, daily average pollutant concentration data covers the time period from January 1, 2009 to December 31, 2015. The data were divided into two sets as follow: (i) the “development sample” from January 2009 to December 2014 and (ii) the “test sample” from January 2015 to December 2015 treating the latter as an unobserved data set in order to compare it with the predictions made using EVT with POT approaches.

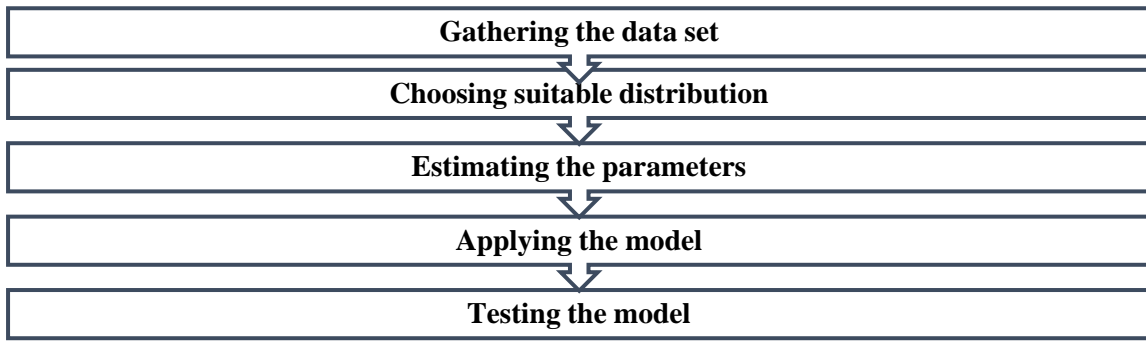


Figure 3: Applied methodology in the study.

Descriptive statistics are used to describe the basic features of the data set. In this study, we conduct descriptive statistics to provide simple summaries about the sample and the measures (Table 1). Some measures that are commonly used to describe a data set which are the measures of central tendency include

the mean, while measures of variability include the standard deviation the minimum and maximum values of the variables. The values used for the descriptive statistics are the values which are used for obtaining the above the specific threshold “u”.

Table 1: Descriptive Statistics

Pollutant	Station	Sample size	Mean	Std. Deviation	Min.	Max
PM ₁₀	Alibeyköy	179	111.24	23.7	85.2	214.9
	Beşiktaş	136	96,75	17,7	80,1	168
	Esenler	217	118,35	28,92	90,1	336.9
	Aksaray	203	116,45	24,92	90,1	226.1
	Yenibosna	148	152	42	110,2	329.6
SO ₂	Alibeyköy	149	16.5	4.6	11.1	28.4
	Beşiktaş	161	13.23	5.26	9.1	41.5
	Esenler	465	10.18	4.99	5.4	31.3
	Aksaray	390	12.37	5.98	7.6	46.5
	Yenibosna	257	11.53	3.29	8.1	25.2

According to Gencay and Faruk (2004) in the extreme value theory and applications, the QQ-plot (quantile–quantile plot) is typically plotted against the exponential distribution to measure the fat-tailness of a distribution and if the data is from an exponential distribution, the points on the graph would lie along a positively sloped straight line. Moreover, if there is a concave presence, this would indicate a fat-tailed distribution, whereas a convex departure is an indication of a short-tailed distribution. QQ plots, together with simulations to provide an objective measure of goodness of fit, are used to show that these models fit the data well. As the result, Gencay and Faruk (2004) concluded that a visual inspection of the QQ-plots were also helpful to

determine a range for the threshold values. Based on the results reached by Gencay and Faruk (2004), the Figure 4 to Figure 13 shows that the Q-Q plot values for the exceedances of PM₁₀ and SO₂ for the 5 stations are suitable for the prediction. The results also indicate that POT models can provide useful information about the occurrence of limit exceedances of air pollution and they can be used to make short term predictions about limit exceedances.

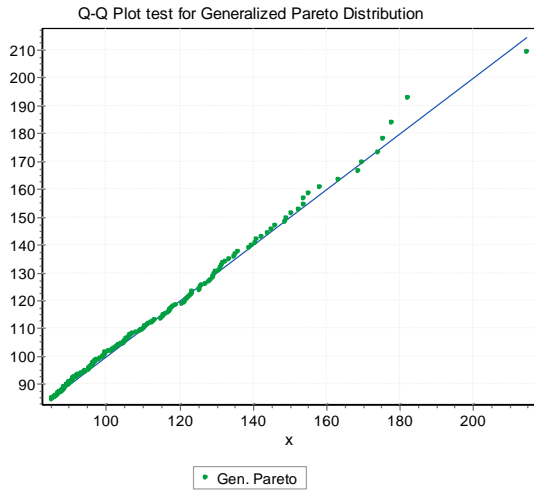


Figure 4: Q-Q plot for PM₁₀-Alibeyköy

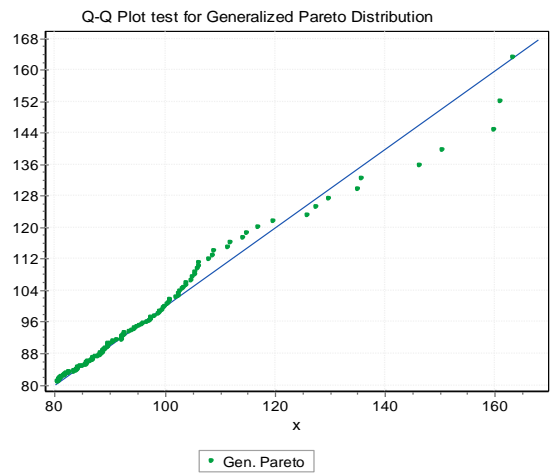


Figure 5: Q-Q plot for PM₁₀-Beşiktaş

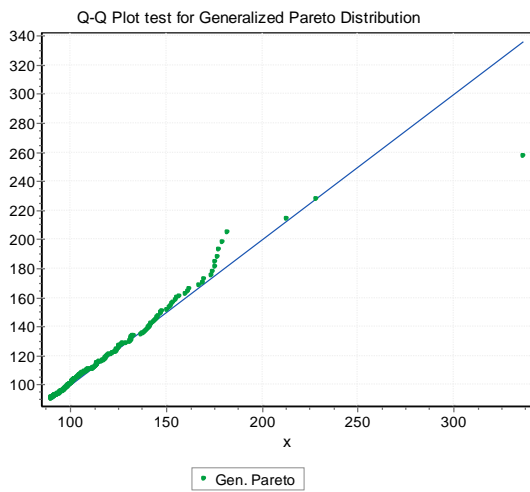


Figure 6: Q-Q plot for PM₁₀-Esenler

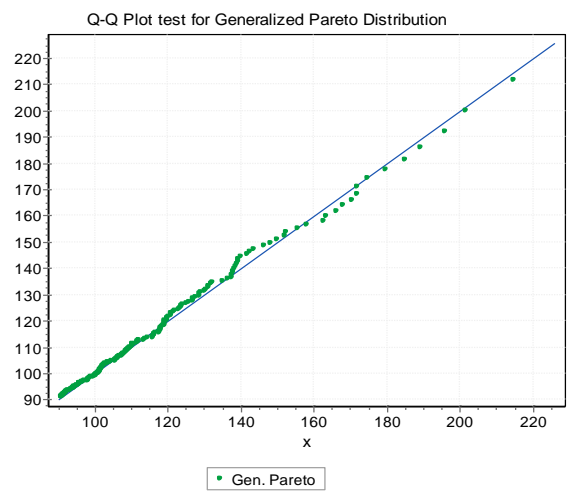


Figure 7: Q-Q plot for PM₁₀-Aksaray

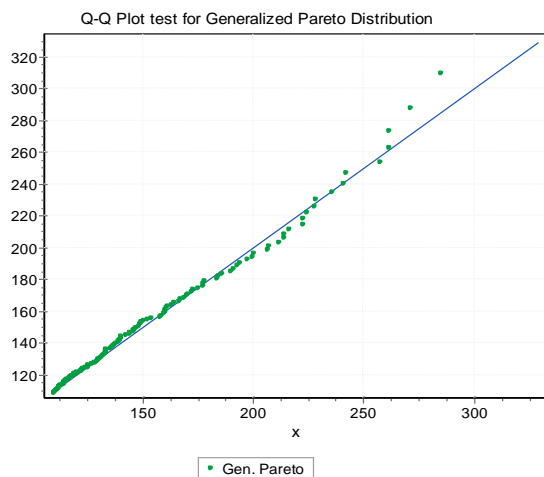


Figure 8: Q-Q plot for PM₁₀-Yenibosna

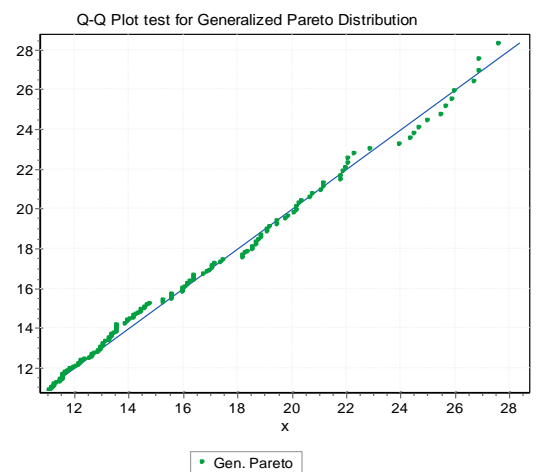


Figure 9: Q-Q plot for SO₂-Alibeyköy

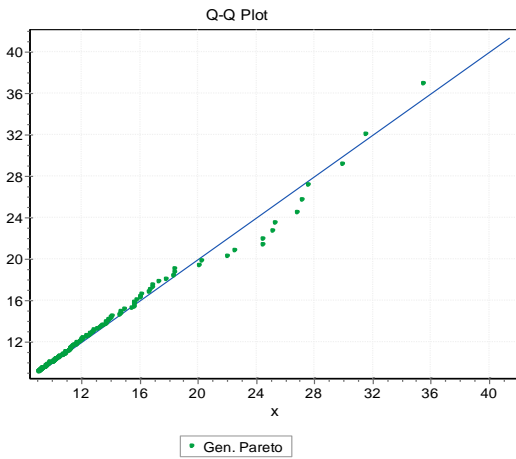


Figure 10: Q-Q plot for SO₂-Beşiktaş

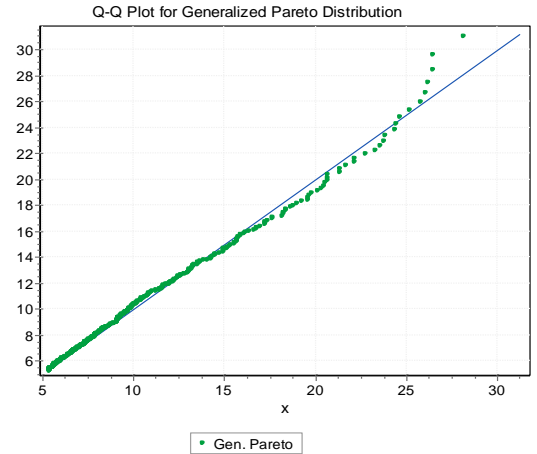


Figure 11 : Q-Q plot for SO₂-Esenler

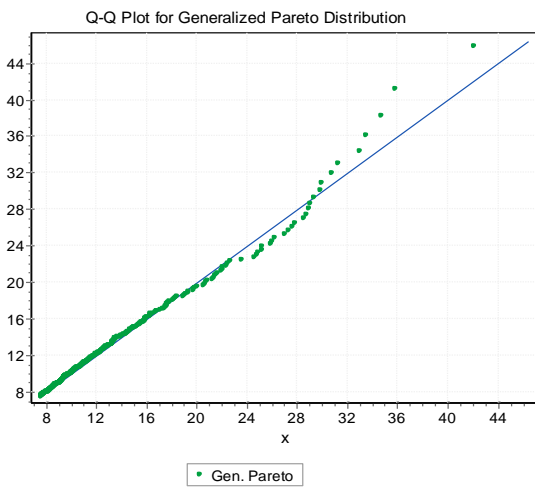


Figure 12: Q-Q plot for SO₂

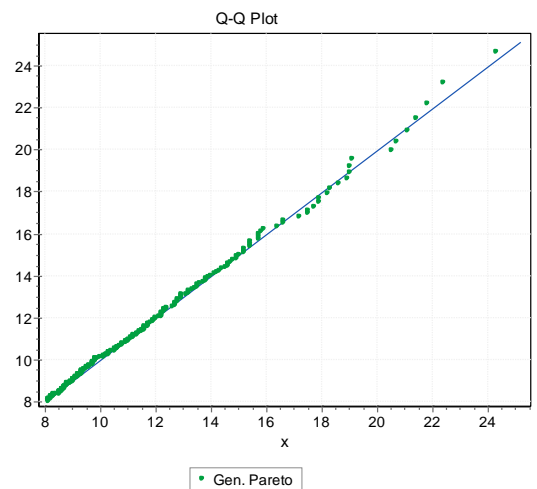


Figure 13: Q-Q plot for SO₂

We applied one of the main the iterative parameter estimation algorithm which is known as Maksimum Likelihood Estimation (MLE). This technique is usually preferred since they are asymptotically normal cases so it was used in this study for parameter estimation (Jae Myung, 2002). We analysed the extreme values of daily air pollution data with distribution of maximum exceedances of a suitable threshold. Selecting an appropriate threshold is a major problem for the POT method. As Coles (2001) indicated that too low a threshold is likely to violate the asymptotic basis of the model; leading to bias; and too high a threshold will generate too few excesses; leading to high variance. Here lies the idea is to pick as low a threshold as possible subject to the limit model providing a reasonable approximation (ISSE, 2009). GPD is a family of continuous probability distributions

and this is specified by three parameters: location, scale, and shape which are presented in Table 2 for the whole stations.

In our study, Kolmogorov-Smirnov, Andersen-Darling were used in order to select the most appropriate distribution function for our data sets. As stated by Bader (2016) set of thresholds through the goodness-of-fit of the GPD for the exceedances were employed, and the lowest one, above which the data provides adequate fit to the GPD was selected. Then these values were checked with the Kolmogorov Smirnov and Anderson Darling tests, respectively (Table 3). The wrong selection of the threshold values will lead to obtain meaningless results related with the forecasting of the future predictions. Similarly indicated by Coles (2001), there is no theoretical approach lies behind of this selection.

Table 2: Threshold values and parameters

Pollutant	Station	μ (location par.)	σ (scale par.)	k (shape par.)
PM ₁₀	Alibeyköy	84.41	30.3	-0.12
	Beşiktaş	80	14.75	0.09
	Esenler	90.18	28.52	-0.01
	Aksaray	90.56	26.8	-0.03
	Yenibosna	108.16	44.95	-0.011
SO ₂	Alibeyköy	10.74	7.28	-0.25
	Beşiktaş	9.05	3.12	0.25
	Esenler	5.23	4.73	0.04
	Aksaray	7.53	4.74	0.12
	Yenibosna	7.06	3.7	-0.05

Roberts (1979) and Sharma et al. (2012) reported that for data to be adequately represented by the theory of extremes, extraordinary occurrences and the trends should be removed. Linked with the Robert (1979) and Sharma et al. (2012)'s findings, in this study some extraordinary occurrences were removed and more effective predictions were occurred.

Table 3 presents the predicted and observed number of exceedances for January 2015 and December 2015 periods at 5 permanent monitoring stations in Istanbul. We found that some of the exceedances belong to monitoring stations' prediction are near to observed number of exceedances. By using these predictions one can make arrangements for the next term applications.

Table 3: Predicted and observed number of exceedances for 2015

	Over below values(mg/m ³)	Number of exceedances in 2015		
		Predicted	Observed	
PM ₁₀	Alibeyköy	80 ⁺	12	10
	Beşiktaş	85 ⁺	18	17
	Esenler	120 ⁺	12	16
	Aksaray	90 ⁺	14	13
	Yenibosna	125 ⁺	18	20
SO ₂	Alibeyköy	5 ⁺	14	14
	Beşiktaş	14 ⁺	11	10
	Esenler	11 ⁺	16	17
	Aksaray	12.5 ⁺	18	17
	Yenibosna	12 ⁺	12	14

4. Discussions

There are two important issues which must be solved out when using the POT approaches. These are the selection of the threshold u and the minimum time span Δt that will be required to assume the independence of for the events Coles (2001), Beguería (2005), Luceño et al., (2006). An important assumption of the classical EVT refers to the stationarity of the model, which implies that the model parameters do not change over time. This is related with the assumptions made by Coles (2001), Beguería (2005), Luceño et al., (2006). The usual way to make this assumption is known as declustering method illustrated by Coles (2001), and it is performed in this study.

Rieder (2014) concluded that selection of a threshold values involve a delicate trade-off between bias and variance and too high a threshold will reduce the number of exceedances . As the result, Rieder's (2014) finding concludes that the increase at the estimation variance and the reliability of the parameter estimates, whereas too low a threshold will induce a bias because the GPD will fit the exceedances poorly. Therefore, in this study, different threshold values produced with Q-Q plot test and then confirmed with Kolmogorov Smirnov and Anderson Darling Tests to make the accurate prediction.

The EVT concepts introduced a build on the assumption of independent identically distributed variables (Rieder, 2014). Added to that we know in practice most extreme values arise from

a series of dependent observations. The prediction which could have made using BM, would be affected by the trend impact and the lack of the data might be appeared. As the reason, using of POT method in this study does make a sense. Furthermore, we noticed Kysely et al (2010) used POT approach in their study to estimate the extreme cases in climate change situations and they explained that POT approach is reasonable from the climatological point of view because high temperatures affect society and environment in an absolute rather than relative sense.

5. Conclusion

The presence of high concentrations of PM₁₀ and SO₂ can be considered as one of the most important issues regarding with air quality. Forecasting the air pollutant capacity levels of PM₁₀ and SO₂ and lowering their severity for the community health and the environment should be the main purpose of policy makers and the scientific community.

One of the main conclusions of this study is PM₁₀ and SO₂ are the significant air pollution sources and they alter the air quality in Istanbul. The results also indicate that POT models can provide useful information about the occurrence of limit exceedances of air pollution and these models can easily be used to make short term predictions about limit exceedances. The results obtained with the theory presented in this study may be quite helpful for the future researchs which will be conducted in the dense populated locations in İstanbul. We also believe that the findings of this study can allow to develop advanced policies that aim to control the air pollution in Istanbul.

6. Acknowledgements

The authors wish to acknowledge Prof. Dr. Erman Tuncer and Mr. Muhammed Dogan of İstanbul Municipality, Department of Environmental Protection & Development, Directorate of Environmental Protection for their help to provide us necessary data.

References

- 1 Arnold CB (2015) Pareto Distribution. , Wiley Stats Ref: Statistics Reference Online. doi 10.1002/9781118445112.stat01100.pub2.
- 2 Bader B, Yan J, Zhang X (2016) Automated Threshold Selection for Extreme Value Analysis via Goodness-of-Fit Tests with Application to Batched Return Level Mapping, Cornell University Library Publications. <https://arxiv.org/abs/1604.02024>. Accessed 08.12.2016.
- 3 Balkema A, De H (1974) "Residual life time at great age", *Annals of Probability*, 2, 792–804.
- 4 Beguería S (2005) Uncertainties in partial duration series modelling of extremes related to the choice of the threshold value, *J. Hydrol.*, 303, 215–230.
- 5 Bommier E (2014) Peaks-Over-Threshold Modelling of Environmental Data. <https://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:760802/FULLTEXT01.pdf>. Accessed 01.12.2016.
- 6 Capraz O, Efe B, Deniz A (2006) Study on the association between air pollution and mortality in İstanbul, 2007–2012, *Atmos. Poll. Res.* 7(1). 147–154. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2015.08.006>.
- 7 Chock DP, Sluchak PS (1986) Estimating extreme values of air quality data using different fitted distributions. *Atmos. Environ.*, 20, pp. 989–993.
- 8 Coles S (2001) *An Introduction to Statistical Modelling of Extreme Values*, 208 pp., Springer, London.
- 9 Cox WM, Chu SH (1993) Meteorologically adjusted ozone trends in urban areas - a probabilistic approach. *Atmos. Environ. Part B-Urban Atmosphere*, 27, pp. 425–434.
- 10 Embrechts P, Kluppelberg C, Mikosch (1997) *Modelling Extremal Events for Insurance and Finance*, Springer-Verlag, Berlin , p. 650.
- 11 Ferreirara A and De Haan L (2015) On the block maxima method in extreme value theory: pwm estimators. *The Ann. of Stat.*.43 (1), 276-298. doi: 10.1214/14-AOS1280.
- 12 Fisher RA, Tippett LHC (1928) Limiting forms of the frequency distribution of the largest or smallest member of a sample *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, pp. 180–190.
- 13 Gencay R, Selcuk F (2004) Extreme value theory and Value-at-Risk: Relative performance in emerging markets. *Int J of Fore.* 20.2, pp. 287-303.
- 14 Gnedenko R (1943) Sur la distribution limite du terme maximum d'une serie aleatoire *Annals of Mathematics*, 44, pp. 423–453.
- 15 Gilleland E, Nychka D (2005) Statistical models for monitoring and regulating ground-level ozone *Environmetrics*, 16 ,pp. 535–546.
- 16 Grimshaw S (1993) Computing Maximum Likelihood Estimates for the Generalized Pareto Distribution. *Technometrics* , 35(2), 185-191. doi:10.2307/126966.3.
- 17 Güler Ç, Cobanoğlu Z (1994) *Outdoor Air Pollution*. Ministry of Health of Turkey Publications.
- 18 Gumbel EM (1954) *Statistical Theory of Exreme Values and some Practical Observations*. National Bureau of Standards, Appl. Math. Series 33, U.S. Government Printing Office.
- 19 Gumbel EJ (1958) *Statistics of Extremes*, Columbia University Press, Columbia, p. 395.
- 20 Horowitz J (1980) Extreme values from a non-stationary stochastic process: an application to air quality analysis *Technometrics*, 22, pp. 469–478.
- 21 Hosking JRM, Wallis JR, Wood EF (1985) Estimation of the generalized extreme-value distribution by the method of probability-weighted moments *Technometrics*, 27, pp. 251–261.
- 22 ISSE (2009) Institute For the Study of Society and Environment. <https://www.isse.ucar.edu/>. Accessed 01.11.2016.
- 23 Joe H (1994) Multivariate extreme-value distributions with applications to environmental data. *The Canad. J of Statistics*. 22 (1). doi: <https://doi.org/10.2307/3315822>.
- 24 Kottegoda NT, Rosso R (1997) *Statistics, Probability and Reliability for Civil and Environmental Engineers*. McGraw-Hill.
- 25 Kuzu S., Saral A (2017) "The effect of meteorological conditions on aerosol size distribution in Istanbul", *Air Quality Atmosphere and Health*, vol.10, pp.1029-1038,
- 26 Kysely J, Picek J and Beranova R (2010) Estimating extremes in climate change simulations using the peaks-over-threshold method with a non-stationary threshold, *Glo. and Planet. Chan.* 72, (1-2), 55-68. doi:10.1016/j.gloplacha.2010.03.006.
- 27 Jakeman AJ, Bai J, Miles GH (1991) Prediction of seasonal extremes of one-hour average urban CO concentrations *Atmos. Environ. Part B-Urban Atmosphere*, 25, pp. 219–229.
- 28 Luceño A., Menéndez M, Méndez FJ (2006), The effect of temporal dependence on the estimation of the frequency of extreme ocean climate events, *Proc. R. Soc.*, 462, 1683–1697.

- 29 Lu HC, Fang GC (2003) Predicting the exceedances of a critical PM10 concentration - a case study in Taiwan Atmos. Environ. 37, pp. 3491–3499.
- 30 Mehrannia H, Pakgohar A (2014) Using easy Fit Software For Goodness-of-Fit Test and Data Generation. Int. J of Math. Arc.-5(1), 2014, pp. 118-124.
- 31 Mc Neil AJ, Saladin T (1997). The peaks over thresholds method for estimating high quantiles of loss distributions. Proceedings of 28th International ASTIN Colloquium.
- 32 Myung IJ (2001). Tutorial on maximum likelihood estimation". J of Math Psychology (47), 90-100.
- 33 Pickands J (1975) Statistical inference using extreme order statistics, Annals of Statistics, 3, 119–131.
- 34 Rieder HE (2014) Extreme Value Theory: A primer. http://www.ldeo.columbia.edu/~amfiore/eescG9910_f14_ppts/Rieder_EVTPrimer.pdf. Accessed 04.12.2016.
- 35 Roberts EM. (1979a) Review, of statistics of extreme values with applications to air quality data. Part I: review. J of the Air Pol Cont. Assoc. 29, 632–637.
- 36 Roberts, EM. (1979b) Review, of statistics of extreme values with applications to air quality data. Part II: application. J of the Air Pol Cont. Assoc. 29, 733–740.
- 37 Schittkowski K (2003) EASY-FIT: a software system for data fitting in dynamical systems. Struct Multidisc Optim. 23: 153. doi:10.1007/s00158-002-0174-6.
- 38 Sfetsos A, Zoras S, Bartzis JG, Triantafyllou AG (2006) Extreme value modeling of daily PM10 concentrations in an industrial area. Fresenius Environmental Bulletin, 15, pp. 841–845.
- 39 Sharma P, Khare M, Chakrabarti SP (1999) Application of extreme value theory for predicting violations of air quality standards for an urban road intersection Transportation Research Part D. Transport and Environment, 4, pp. 201–216.
- 40 Shively TS (1990) An analysis of the long-term trend in ozone data from 2 Houston, Texas monitoring sites. Atmos. Environ. Part B-Urban Atmosphere, 24, pp. 293–301.
- 41 Smith RL, Huang L (1993) Modelling High Threshold Exceedances of Urban Ozone, Technical Report 6, National Institute of Statistical Sciences, Research Triangle Park.
- 42 Smith RL, Shively TS (1995) Point process approach to modeling trends in tropospheric ozone based on exceedances of a high-threshold Atmos Environ. 29, pp. 3489–3499.
- 43 Smith RL (1989) Extreme value analysis of environmental time series: an application to trend detection in ground level ozone. Stats Sci, 4, pp. 367–377.
- 44 Surman PG, Boder J, Simpson RW (1987) The prediction of the numbers of violations of standards and the frequency of air-pollution episodes using extreme value theory. Atmos Environ, 21, pp. 1843–1848.
- 45 Wang QJ (1991) The POT model described by the generalized Pareto distribution with Poisson arrival rate. J of Hydro 129.1: 263-280.
- 46 Yolsal H (2016) Estimation of the Air Quality Trends in İstanbul. Marmara Univ J. 38, (1).doi: 10.14780/iibd.98771.